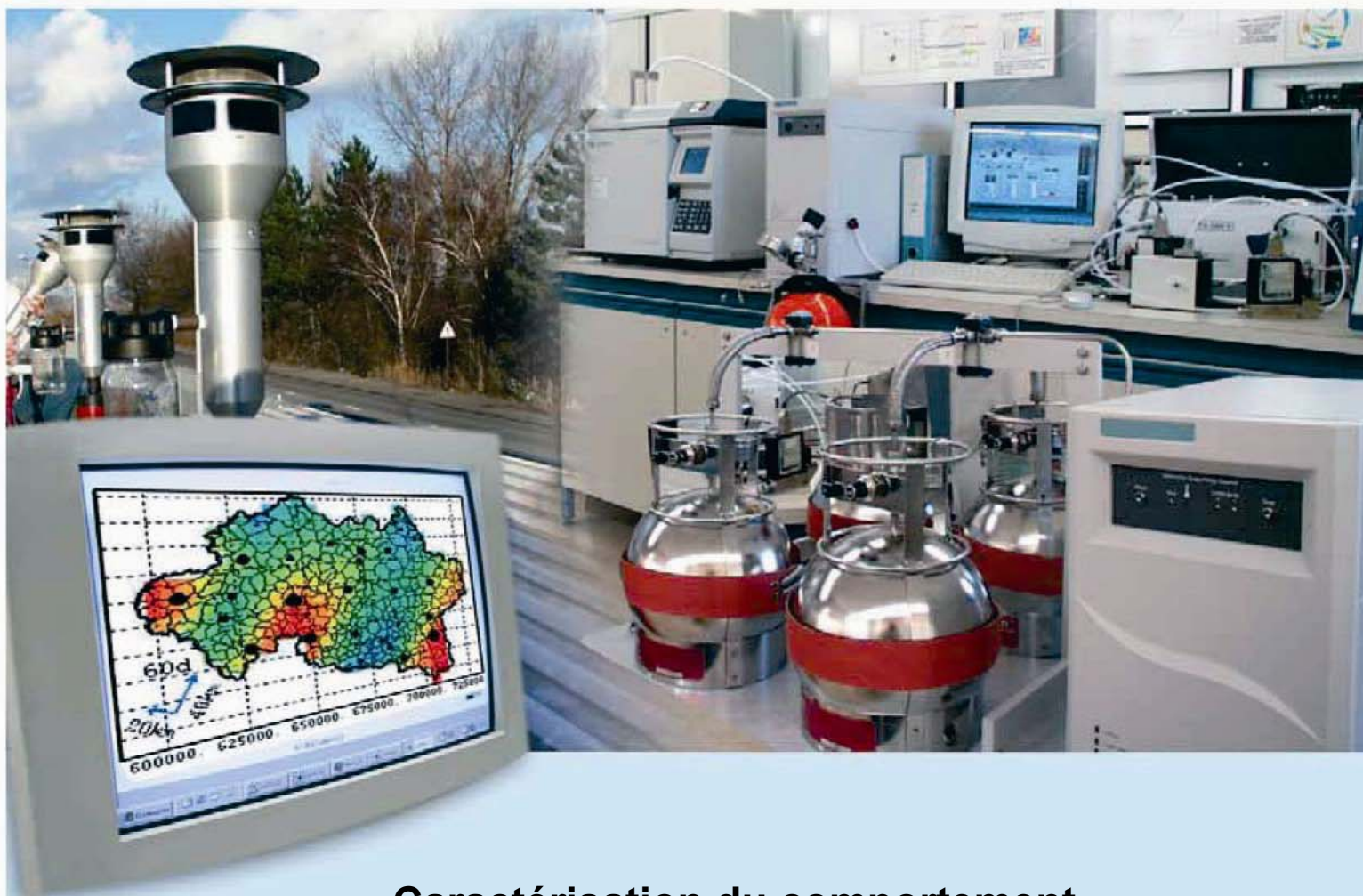




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



**Caractérisation du comportement
spatio-temporel des COV en
atmosphère urbaine et périurbaine**

Nadine LOCOGE, Fabien TROUSSIER

NOVEMBRE 2006





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

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

**CARACTERISATION DU COMPORTEMENT
SPATIO-TEMPOREL DES COV EN ATMOSPHERE
URBAINE ET PERIRUBAINE**

Convention 000070

**Fabien TROUSSIER et Nadine LOCOGE
Novembre 2006**

SOMMAIRE

RESUME DE L'ÉTUDE EMD 2006	9
1. INTRODUCTION	12
2. RÉSUMÉ DE LA PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	13
2.1. LES COV : DÉFINITION, SOURCES, DIFFUSIONS, ACTIONS ET CONSÉQUENCES.....	13
2.1.1. <i>Définition</i>	13
2.1.2. <i>Sources</i>	13
2.1.3. <i>Dispersion et réactions photochimiques</i>	14
2.1.4. <i>Actions et conséquences</i>	14
2.2. LES INVENTAIRES D'ÉMISSION.....	15
2.3. LA MESURE DES COV À TRAVERS LE MONDE	15
2.4. CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES DE COVNM.....	16
2.4.1. <i>Analyses statistiques univariées</i>	16
2.4.1.1. Les boîtes à moustaches.....	17
2.4.1.2. Les moyennes mobiles	17
2.4.1.3. Les roses de pollution	17
2.4.2. <i>Les méthodes statistiques bivariées et multivariées</i>	17
2.4.2.1. La régression linéaire simple (RLS)	18
2.4.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP)	19
2.4.3. <i>Les modèles type source-récepteur</i>	20
2.5. PROBLÉMATIQUE.....	20
3. DESCRIPTION DES SITES DE MESURE, DE LA CHAÎNE ANALYTIQUE DE MESURE ET DES BASES DE DONNÉES	21
3.1. LES SITES DE MESURE DES COV.....	22
3.1.1. <i>Site de Marseille</i>	22
3.1.2. <i>Site de Strasbourg</i>	22
3.1.3. <i>Site de Grenoble</i>	22
3.1.4. <i>Site de Paris</i>	22
3.2. LA CHAÎNE ANALYTIQUE DE MESURE DES COV	23
3.3. ARCHITECTURE DES BASES DE DONNÉES	24
3.4. COMPARAISON DES JEUX DE DONNÉES	25
4. ANALYSE DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COV, IDENTIFICATION DES SOURCES	26
4.1. INTRODUCTION.....	26
4.2. COMPARAISON DES VALEURS MESURÉES AVEC CELLES D'AUTRES SITES FRANÇAIS.....	26
4.2.1. <i>Hiérarchisation des sites de mesure</i>	26
4.2.2. <i>Etude de quelques cas particuliers</i>	29
4.3. COMPARAISON DES VALEURS MESURÉES AVEC CELLES D'AUTRES SITES DANS LE MONDE.....	32
4.4. DESCRIPTION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COMPOSÉS MESURÉS SUR LES SITES DE MARSEILLE, STRASBOURG ET GRENOBLE	35
4.4.1. <i>Evolution temporelle des teneurs</i>	35
4.4.1.1. Evolution saisonnière de la part relative des différentes familles de composés	35
4.4.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés	36
4.4.2. <i>Evolution spatiale des teneurs</i>	41
4.4.2.1. Site de Grenoble.....	42

4.4.2.2. Site de Strasbourg	44
4.4.2.3. Site de Marseille.....	46
4.4.2.4. Site de Paris.....	47
4.5. ANALYSES MULTIVARIÉES : UTILISATION DE L'ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE.....	48
4.5.1. <i>Analyse sur les données de l'été 2002 du site de Grenoble</i>	48
4.5.1.1. Le tableau des poids des variables	48
4.5.1.2. La distribution des variables	49
4.5.1.3. Conclusion	50
4.5.2. <i>Analyse sur les données de l'hiver 2002-2003 du site de Grenoble</i>	50
4.5.2.1. Le tableau des poids des variables	51
4.5.2.2. La distribution des variables	51
4.5.2.3. Conclusion	52
4.5.3. <i>Conclusion sur les Analyses en Composantes Principales</i>	52
4.6. CONCLUSION	53
5. EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES SOURCES	53
5.1. INTRODUCTION.....	53
5.2. LES MODÉLISATIONS CMB.....	54
5.2.1. <i>Travail préparatoire</i>	54
5.2.1.1. Mise en forme des données de concentrations.....	54
5.2.1.2. Les profils de sources.....	54
5.2.2. <i>Mise en œuvre du modèle CMB</i>	56
5.2.2.1. La méthode de sélection des espèces	56
5.2.2.2. La méthode de sélection des profils de sources	56
5.2.3. <i>Résultats des modélisations CMB</i>	57
5.2.3.1. Modélisations des évolutions saisonnières	58
5.2.3.2. Modélisations des évolutions sur l'ensemble de la campagne.....	70
5.2.3.3. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle CMB.....	72
5.3. LES MODÉLISATIONS PMF	73
5.3.1. <i>Travail préparatoire</i>	73
5.3.2. <i>Mise en œuvre du modèle PMF</i>	74
5.3.2.1. Contributions saisonnières des sources sur le site de Grenoble.....	74
5.3.2.2. Contributions saisonnières des sources sur le site de Strasbourg	85
5.3.2.3. Contributions saisonnières des sources sur le site de Marseille.....	86
5.3.3. <i>Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle PMF</i>	88
5.4. COMPARAISON DES RÉSULTATS DES CALCULS DE CONTRIBUTION DE SOURCES DES MODÈLES CMB ET PMF	89
5.5. CONCLUSION SUR LE CALCUL DE LA CONTRIBUTION DES SOURCES AUX TENEURS EN COV.....	94
6. ANALYSES COMPLÉMENTAIRES ET PERSPECTIVES	96
6.1. INTRODUCTION.....	96
6.2. ETUDE DE L'IMPACT DE LA FERMETURE DE L'USINE DE POLYCHLOROPRÈNE SUR LES CONCENTRATIONS EN 1,3-BUTADIÈNE DU SITE DE GRENOBLE.....	96
6.3. COMPARAISON DES RÉSULTATS DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES AUX INVENTAIRES D'ÉMISSIONS POUR LE SITE DE STRASBOURG.....	100
6.3.1. <i>Objectifs de la comparaison</i>	100
6.3.2. <i>Etude de la représentativité du site de mesure</i>	101
6.3.2.1. Présentation des données des inventaires et de la zone d'étude	101
6.3.2.2. Etude de la part relative des différentes familles de composés.....	105

6.3.3. Comparaison des contributions de sources calculées à partir de l'inventaire d'émission et modélisées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur.....	111
6.3.4. Discussion.....	114
6.4. CONCLUSION SUR LES ANALYSES COMPLÉMENTAIRES	115
7. CONCLUSION.....	116
RÉFÉRENCES.....	120
ANNEXE I : DOCUMENT DE RÉFÉRENCE DE L'ÉTUDE.....	127
ANNEXE 2 : DURÉE DE VIE ET INDICES PCOP ET MIR DES 31 COVNM COMMUNS AUX TROIS SITES DE MESURE.....	129
ANNEXE 3 : CONSÉQUENCES DE L'EXPOSITION PROLONGÉE AUX COV ET/OU AUX FORTES DOSES PONCTUELLES	130
ANNEXE 4 : SCHÉMA DESCRIPTIF D'UNE BOITE À MOUSTACHE	131
ANNEXE 5 : DESCRIPTION DE LA RÉGION POTENTIELLE DÉFINIE PAR LES CONTRAINTES NATURELLES ET PHYSIQUES (D'APRÈS HENRY)	132
ANNEXE 6 : SCHÉMA DE L'ARCHITECTURE TYPE DES BASES DE DONNÉES COV	133
ANNEXE 7 : ABRÉVIATIONS ET DÉFINITIONS DES REPRÉSENTATIONS GRAPHIQUES DES ACP.....	134
ANNEXE 8 : TABLEAUX RÉCAPITULATIFS ET REPRÉSENTATIONS GRAPHIQUES DE L'ACP SUR LE JEU DE DONNÉES "ÉTÉ 2002" DE CHAMPAGNIER.....	135
ANNEXE 9 : TABLEAUX RÉCAPITULATIFS ET REPRÉSENTATIONS GRAPHIQUES DE L'ACP SUR LE JEU DE "HIVER 2002-2003" DE CHAMPAGNIER.....	137
ANNEXE 10 : TABLEAU RÉCAPITULATIF DES PROFILS DE L'ENSEMBLE DES SOURCES (FRACTION MASSIQUE + INCERTITUDE)	139
ANNEXE 11 : TABLEAU DES VALEURS ET HISTOGRAMMES REPRÉSENTANT LES PROFILS MODÉLISÉS PAR LE PMF POUR LE JEU DE DONNÉES HIVERNAL DE STRASBOURG	142
ANNEXE 12 : TABLEAU DES VALEURS ET HISTOGRAMMES REPRÉSENTANT LES PROFILS MODÉLISÉS PAR LE PMF POUR LE JEU DE DONNÉES ESTIVAL DE STRASBOURG	145
ANNEXE 13 : TABLEAU DES VALEURS ET HISTOGRAMMES REPRÉSENTANT LES PROFILS MODÉLISÉS PAR LE PMF POUR LE JEU DE DONNÉES HIVERNAL DE MARSEILLE.....	148
ANNEXE 14 : TABLEAU DES VALEURS ET HISTOGRAMMES REPRÉSENTANT LES PROFILS MODÉLISÉS PAR LE PMF POUR LE JEU DE DONNÉES ESTIVAL DE MARSEILLE.....	151
ANNEXE 14 : TABLEAU DES VALEURS ET HISTOGRAMMES REPRÉSENTANT LES PROFILS MODÉLISÉS PAR LE PMF POUR LE JEU DE DONNÉES ESTIVAL DE MARSEILLE (SUITE)	152
ANNEXE 15 : TABLEAU RÉCAPITULATIF DES ACTIVITÉS REGROUPÉES POUR MODÉLISER LES SOURCES DÉFINIES AU § 6	154

RESUME DE L'ÉTUDE EMD 2006

CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS EN ATMOSPHÈRE URBAINE ET PÉRIURBAINE

Nadine LOCOGE, locoge@ensm-douai.fr ou 03.27.71.26.19

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

- Analyser les tendances des précurseurs d'ozone
- Vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions
- Vérifier la cohérence des inventaires d'émissions
- Aider à l'attribution des sources d'émissions pour les teneurs mesurées

Depuis quelques années, la mesure horaire des COVNM a été mise en place dans plusieurs réseaux de la surveillance de la qualité de l'air. Parmi les cinq AASQA qui ont été équipées d'analyseurs de type Perkin Elmer, quatre d'entre elles ont démarré leur installation en mode on-line au cours de l'année 2001 et par conséquent leurs données horaires en COV sont disponibles sur une période relativement longue. Nous n'avons cependant pas assez de recul pour répondre aux deux premiers objectifs indiqués ci-dessus. A contrario, cette étude se propose de répondre aux deux derniers points précédents avec l'exploitation des données mesurées dans ces réseaux en terme d'évolutions temporelles et géographiques des concentrations et de contribution des sources aux teneurs ambiantes.

Chaque site présente une typologie spécifique : site urbain pour Marseille et Paris, site périurbain pour Strasbourg et site rural sous influence industrielle pour Grenoble. Les sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes en COVNM de chaque site de mesure ont été systématiquement répertoriées et quatre bases de données ont été constituées à partir des données de concentrations et de données météo recueillies sur les quatre sites. A ce jour, les quatre bases de données réunissent plus de 1 400 000 données de concentration en COV.

Dans un premier temps, une comparaison entre les teneurs mesurées sur les quatre sites de mesure et des données collectées antérieurement sur d'autres sites en France, mais aussi dans le monde, a été effectuée. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé a également été menée. Pour une grande majorité de composés, la distribution hiérarchique observée en France pour les sites urbains est incontestable. Ceci est le reflet du comportement relativement homogène des COV quel que soit le site ; comportement essentiellement urbain des COV, présentant des sources globalement identiques et les mêmes puits. Le site de Marseille présente une concentration moyenne (pour les 31 COV) deux à trois fois plus importante que les sites de Paris, Grenoble et de Strasbourg. De plus, la répartition des apports de chaque famille

de COV aux teneurs totales mesurées n'est pas identique d'un site à l'autre. Compte tenu de la nette différence de ces dernières lors du passage des mois d'hiver à ceux d'été, il est possible d'affirmer que le site de Grenoble semble être le site le plus sensible à la saisonnalité notamment à cause de son aspect rural et de la proximité de massifs montagneux responsables de températures hivernales très froides.

Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution. De manière générale, quel que soit le site de mesure, le trafic automobile semble être la source principale d'une grande majorité de composés. Cependant, sur chacun site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Ainsi, pour le site de Marseille, des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été attribuées à des émissions liées à une usine spécialisée dans la chimie située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et de Strasbourg. Les émissions liées à ces dernières ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères.

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

Les analyses descriptives ne sont que la première étape de l'extraction des informations contenues dans les bases de données de concentrations et visent essentiellement à identifier les différentes sources à l'origine des teneurs ambiantes. Ainsi, l'étape ultérieure a consisté à évaluer les contributions des différentes sources aux teneurs ambiantes au travers de modélisations effectuées à l'aide des modèles CMB et PMF. Il semble que quelle que soit la saison ou le site de mesure, très peu de sources semblent capables d'influencer les concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur cette source. Ainsi, la contribution estivale des sources de nature évaporable est accrue. A contrario, la contribution de la source "chauffage domestique" n'est quantifiable que pendant la période hivernale. En outre, la comparaison de la concentration modélisée pour la source biotique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les concentrations émises par certaines sources.

Lors de l'utilisation du modèle PMF, la plupart des résultats du modèle CMB ont été confirmés. Globalement, l'ensemble des facteurs modélisés par le PMF a pu être associé à des sources connues. Cependant, quelques facteurs pour les modélisations estivales sont restés inexpliqués. De nouveau, la part relative de la source "échappement

automobile" s'est révélée être prépondérante. La contribution de la source "évaporation d'essence" étant, elle aussi, significative, le trafic automobile dans sa globalité représente ainsi 40 à 55% des contributions totales. Seules les modélisations effectuées sur les jeux de données du site de Grenoble, ont permis de calculer une contribution pour la source "chauffage domestique". Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le PMF a modélisé un profil relatif aux sources lointaines.

Trois des sources qui ont été recensées sont d'origines industrielles. Comme l'ensemble des sources leurs contributions présentent une variation saisonnière. La source "imprimerie" est présente sur le site de Strasbourg. Sa contribution est modeste. La source relative à l'usine de polychloroprène de Champagnier a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution saisonnière de cette source varie de 2,7 à 6,4% pour le CMB et de 4,6 à 5,8% pour le PMF. Enfin, la contribution de la source relative à l'usine d'acide aminé qui se trouve à l'Est de Marseille se situe entre 7 et 10% selon la saison et le modèle.

Puis, la comparaison des résultats des modélisations CMB et PMF a montré une certaine cohérence. Cependant, il semble que les teneurs des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources distantes et il est probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée de 10 à 15% pour le site de Strasbourg et de 15 à 20% pour le site de Grenoble.

Par conséquent, les résultats et les hypothèses conduites lors de l'analyse descriptive des données ont été vérifiés. Ainsi, l'important travail descriptif rapporté dans cette partie, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats des modélisations PMF.

Enfin, une dernière partie de ce travail a été consacrée à la description des résultats de deux analyses complémentaires.

Dans une première partie, nous avons pu mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Ainsi, la fermeture de l'usine de polychloroprène de Grenoble s'est traduite par une forte chute des concentrations en 1,3-butadiène et la contribution de l'usine de polychloroprène (lorsque celle-ci était encore en activité) pour ce composé a pu être évaluée à 90%.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé les données issues des inventaires d'émission aux données de concentrations mesurées et de contributions évaluées sur le site de mesure de Strasbourg. La comparaison de la répartition des différentes familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant a fait apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille sur laquelle il est implanté (fortes émissions de solvants sur la maille 2087) mais est plus représentatif des autres mailles situées juste à proximité de son site d'implantation. Après l'étude des différences entre les contributions des différentes sources évaluées à partir des données des inventaires d'émissions ou à partir des données de concentrations mesurées sur le site récepteur, il est apparu que certains aspects des inventaires d'émission pouvaient expliquer les divergences constatées (évolution saisonnière peu marquée pour les sources de nature évaporable, émissions relatives aux fuites de gaz faibles, choix de certains profils utilisés discutable, ...).

1. INTRODUCTION

L'atmosphère est un mélange gazeux complexe où des centaines de composés sont présents à faibles concentrations. Ce travail va s'efforcer d'étudier le comportement spatio-temporel d'une famille particulière de polluants : les composés organiques volatils non-méthaniques (COVNM). Ces molécules, caractérisées par un squelette hydrocarboné, présentes dans l'atmosphère sous forme gazeuse, sont responsables de troubles de la santé humaine et de la formation d'ozone troposphérique. L'origine de ces composés peut être soit biogénique soit anthropique et les sources telles que l'échappement et l'évaporation liés à l'automobile, les effluents industriels ou l'évaporation de COV lors de l'utilisation de solvants sont les plus fréquemment relevées. L'annexe VI de la directive européenne sur l'ozone 2002/3/CE spécifie que la mesure des précurseurs de l'ozone doit porter sur une liste « appropriée » de COV (une liste de 31 COV est recommandée) et définit un quadruple objectif pour la mesure des COVNM :

- Analyser les tendances des précurseurs d'ozone
- Vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions
- Vérifier la cohérence des inventaires d'émissions
- Aider à l'attribution des sources d'émissions pour les teneurs mesurées

Depuis environ 2001, la mesure horaire des COVNM a été mise en place dans plusieurs réseaux de la surveillance de la qualité de l'air. Nous n'avons donc pas assez de recul pour répondre aux deux premiers objectifs indiqués ci-dessus. A contrario, cette étude répond aux deux derniers points précédents avec l'exploitation des données mesurées dans ces réseaux en termes d'évolution temporelle et géographique des concentrations et de contribution des sources aux teneurs ambiantes.

Ce rapport final de l'étude se décompose en cinq parties.

La première dresse un résumé des connaissances sur les COV : définition d'un COV, principales sources de ces COV sur le plan national et puits, méthode de mesure. Puis, nous faisons un tour d'horizon des méthodes statistiques retenues pour traiter les jeux de données et expliquons le fonctionnement de trois modèles capables d'évaluer les contributions des sources de COV sur un site récepteur.

La deuxième partie est dédiée, dans un premier temps, à la présentation succincte des 4 sites de mesure en termes de situation géographique et de sources potentielles susceptibles d'influencer les teneurs mesurées sur ces sites. Dans un deuxième temps, un descriptif de l'architecture « type » des bases de données et des quatre jeux de données est fourni.

La troisième partie expose les résultats des analyses mathématiques et statistiques issues de l'étude des quatre bases de données créées à partir des concentrations horaires mesurées pour l'ensemble des COV sur les quatre sites de mesure. Ces résultats nous permettront de caractériser le comportement spatio temporel de l'ensemble des COV.

La quatrième partie permettra d'évaluer les contributions de sources sur les sites de Marseille, Grenoble et Strasbourg à partir des premières modélisations effectuées sur différents pas de temps (horaire, journalier et mensuel).

Enfin, la cinquième partie présente les résultats de deux analyses complémentaires. La première étudie l'impact de la fermeture d'une usine repérée comme ayant une influence significative sur les concentrations ambiantes sur l'un des sites de

mesure. La deuxième analyse porte sur la comparaison entre les données des inventaires d'émission et les données de concentrations ambiantes.

La première partie du rapport (p13 à 72) a été en partie reprise du rapport 2005. Ce choix a été fait afin que ce rapport, qui constitue le rapport final de cette étude qui s'est déroulée sur trois années, puisse être suffisant à la compréhension globale de la méthodologie développée et des résultats obtenus sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux rapports antérieurs. Néanmoins, certains éléments ont été apportés en particulier la comparaison des teneurs mesurées sur quatre sites de France avec des mesures réalisées sur d'autres sites en France et dans le monde. La partie située après la page 73 constitue l'essentiel des travaux réalisés en 2006.

Ces travaux ont fait l'objet d'une thèse « *Evolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources* » soutenue par Fabien Troussier le 14 décembre 2006 à l'université des Sciences et Technologies de Lille.

2. RÉSUMÉ DE LA PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

L'ensemble de la partie bibliographique développée pour la pleine compréhension des phénomènes inhérents au comportement des COV dans l'atmosphère n'est pas indispensable à la compréhension des résultats exposés dans cette étude. C'est pourquoi apparaît uniquement un résumé de cette partie bibliographique dans ce rapport. L'intégralité de celle-ci est cependant disponible dans le rapport d'activités LCSQA de l'EMD de 2004 (Etude n°9).

2.1. Les COV : définition, sources, diffusions, actions et conséquences

2.1.1. Définition

La Directive du 11 mars 1999 (1999/13/CE), relative à la réduction des émissions de composés organiques, définit les composés organiques volatils comme tout composé, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier pouvant être partiellement ou totalement substitué par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote) et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. On parle alors de COVNM (composés organiques volatils non méthaniques) ; le méthane étant exclu compte tenu de sa faible réactivité et de sa non-dangerosité vis à vis de la santé humaine. Les COVNM comprennent environ 300 espèces et 23 grandes familles (selon le CITEPA, www.citepa.org). Les familles de composés qui participent le plus fortement aux émissions nationales sont les alcanes, les alcènes et les aromatiques.

2.1.2. Sources

Comme le montre la figure 2.1, en France, les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont les transports routiers, l'industrie, l'agriculture, et le " tertiaire " avec respectivement 20, 31, 13 et 27%.

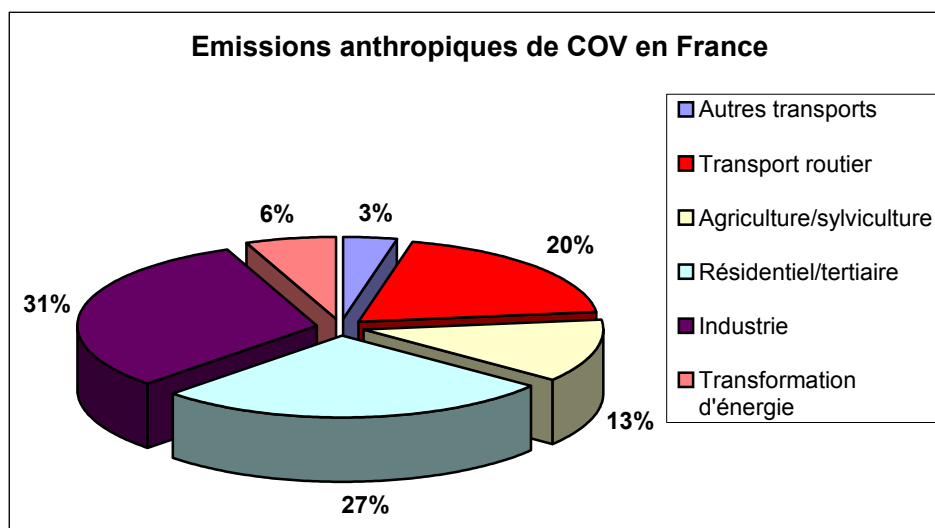


Figure 2.1 : Répartition des émissions de COVNM issus de sources anthropiques en France métropolitaine pour l'année 2005 (d'après les données CITEPA, 2006)

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

2.1.3. Dispersion et réactions photochimiques

La diminution de la concentration en COV de l'atmosphère résulte principalement de deux phénomènes. Le premier est la dispersion des COV dans l'atmosphère : ils sont dilués peu à peu, suite au brassage de l'air et à des phénomènes de transport. La deuxième cause de la diminution de la concentration en COV de l'atmosphère est la possibilité qu'ont ceux-ci d'être dégradés ou de réagir avec notamment le radical OH (réactions photochimiques, cf. annexe 2). D'autres phénomènes (généralement plus minoritaires) peuvent aussi conduire à la diminution de la concentration en COV, comme la déposition humide ou sèche ainsi que la photolyse des COVNM.

2.1.4. Actions et conséquences

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

- risque d'inflammation des COV présents sous forme de vapeur à haute concentration (phénomène rare qui ne sera pas développé ici)
- risque pour la santé puisque certains COV sont cancérogènes, tératogènes ou mutagènes, pour des concentrations plus faibles (cf. annexe 3).

L'impact sur notre santé peut provenir soit de l'inhalation des COV soit de leur contact avec la peau. C'est pourquoi des précautions doivent être prises avant toute manipulation ou exposition à ces composés. Concernant les COV toxiques, seule la mesure du benzène est réglementée dans l'air ambiant (directive 2000/69/CE). L'objectif de qualité annuel est de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (réglementation française), et la valeur limite pour la protection de la santé humaine est de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle (objectif 01/01/2010).

2.2. Les inventaires d'émission

Pour connaître la teneur d'un COV présent dans l'atmosphère, de manière générale, cette teneur est mesurée à l'aide d'un outil analytique. Cependant, une autre approche peut être envisagée au travers de l'estimation de la concentration de ce composé à partir des données des inventaires d'émissions.

□ Les inventaires d'émissions

Ces inventaires spécialisés dans les émissions atmosphériques ont commencé à apparaître dès le début des années 80 dans les pays industrialisés. Ils peuvent être complets (listing de l'ensemble des émissions d'une zone donnée) ou spécifiques aux émissions anthropiques et notamment ciblés sur les zones urbaines. Ils sont destinés à la compréhension des phénomènes de transport et à la modélisation en tant que données d'entrée. Les zones d'inventaires sont généralement étendues mais peuvent être spatialisées finement au sein d'un cadastre. Chaque activité polluante se voit attribuer un profil particulier. Chaque source est donc qualifiée en termes d'émissions et les niveaux émis seront modélisés en multipliant les profils d'émissions spécifiquement associés à une source par les quantités émises par cette source.

□ Les profils d'émissions

Un profil d'émission est un dénombrement de la participation massique des différents COV à l'émission d'une source donnée. Autrefois rares, la production de ce genre de données tend à se développer depuis quelques années.

Dans notre cas, nous avons décidé de partager nos sources en quatre groupes distincts (cf rapport LCSQA/EMD, 2004, Etude N°9):

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

Ces profils spéciés en COV sont absolument nécessaires pour comprendre et expliquer les teneurs mesurées. Dans le cadre du travail qui a été fait dans cette étude, les inventaires pourront également intervenir à la fois comme support (introduction dans le modèle CMB) ou comme moyen de comparaison lors de l'étude des résultats des modèles UNMIX et PMF.

2.3. La mesure des COV à travers le monde

La littérature montre que la grande majorité des études sur les COV se situe en Amérique du nord, en Europe et en Asie. Ceci correspond aux trois continents les plus industrialisés et par conséquent aux trois régions susceptibles de produire et de mesurer les plus grandes quantités d'espèces polluantes. De grands espaces comme l'Afrique et l'Océanie sont exclus de ces campagnes de mesures à grande échelle, de part leur situation économique et/ou par l'absence de sources potentielles en COVNM. L'Amérique du sud, est quant à elle en retrait avec quelques campagnes de mesure ponctuelles et ciblées (Colòn et al., 2001).

Les méthodes, et surtout les lieux et les durées d'échantillonnages, sont très variables parmi les trois ensembles précédemment cités. Ils dépendent généralement des objectifs liés aux préoccupations locales (priorité gouvernementale et axe de recherche des équipes scientifiques) et à la typologie des sites (urbain, trafic, industrie, ...). Ainsi, en Chine, pays à fort taux d'accroissement de la population, le développement rapide et sauvage à proximité de la population d'un grand nombre de décharges publiques a conduit au suivi des concentrations en COV dans ces mêmes décharges (Zou et al., 2003).

La durée d'une campagne peut aller de quelques jours à plusieurs années. Les campagnes annuelles et bi-annuelles sont très courantes car elles peuvent permettre une évaluation saisonnière des teneurs ambiantes en COVNM. Les lieux de prélèvements sont aussi très disparates puisque cela peut aller de la forêt boréale à la décharge publique en passant par le sommet d'un building ou à proximité d'un incinérateur de déchets ménagers. En général, les lieux de prélèvements sont beaucoup plus classiques et se trouvent à proximité d'usines, de grands axes de circulation ou de zones habitées, l'objectif étant souvent d'étudier l'influence des zones urbaines sur les teneurs ambiantes. L'outil de prédilection pour la mesure des COV est le chromatographe en phase gazeuse (analyseur permettant de séparer des mélanges complexes) équipée d'un pré-concentrateur (ATD, TurboMatrix, P7100,...), les concentrations étant généralement très faibles. La détection des composés (après leur séparation) se fait majoritairement grâce à des détecteurs FID (Flame Ionization Detector) ou spectromètres de masse (MS). Pour les méthodes de prélèvements, la bibliographie met en avant trois grandes tendances : le prélèvement par canisters (instantané à 24h), les tubes contenant des adsorbants (quelques heures à quelques jours) et le mode « on-line » (généralement 1h). Les deux premiers modes de prélèvement ont l'avantage d'être facilement transportables et permettent une mesure ultérieure dans le confort d'un laboratoire. Le mode on-line a l'avantage de mesurer immédiatement les teneurs en COVNM et permet ainsi la mesure à une fréquence horaire, mais impose de fortes contraintes car l'outil analytique doit être installé sur le lieu de mesure.

2.4. Caractérisation et quantification des sources de COVNM

Afin de caractériser les COV à travers le grand nombre de données générées par leur mesure horaire dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air (cf. paragraphe 3.3.), nous faisons appel à diverses méthodes mathématiques et statistiques. L'importance des jeux de données permet d'étudier le comportement de chaque composé sur différents pas de temps (journées, saisons). De même, la contribution des sources peut être calculée par les modèles de type source-récepteur.

2.4.1. Analyses statistiques univariées

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

2.4.1.1. Les boîtes à moustaches

Les diagrammes en boîtes à moustache (cf annexe 4) sont des représentations graphiques permettant de réunir sur un même tracé plusieurs caractéristiques pour un jeu de variable numérique. La boîte à moustache se présente sous la forme d'un rectangle représentant les valeurs comprises entre le 25^{ème} percentile et le 75^{ème} percentile de l'ensemble des données. Les moustaches, segments issus de la boîte, s'étirent soit jusqu'à 1,5 fois l'interquartile c'est à dire 1,5 fois l'espace entre le 25^{ème} percentile et le 75^{ème} percentile soit, si toutes les valeurs sont inférieures à 1,5 fois l'interquartile, jusqu'à la valeur minimale ou maximale. Une croix (généralement dans la boîte à moustache) représente la moyenne arithmétique des données et le segment qui partage la boîte symbolise la médiane. Enfin les points hors des moustaches de la boîte sont appelés « outliers ». Pour notre travail, cette représentation statistique sera utilisée pour la visualisation des variations journalières. Une heure de la journée sera décrite en termes de moyenne, de médiane et de percentiles (25^{ème} et le 75^{ème}) et pourra être facilement comparée aux autres heures de la journée. Ainsi le profil de la variation de la teneur de chaque composé en fonction de l'heure pourra être tracé.

2.4.1.2. Les moyennes mobiles

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

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

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

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

2.4.1.3. Les roses de pollution

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

2.4.2. Les méthodes statistiques bivariées et multivariées

Généralement, il n'est pas possible de tirer toute l'information présente dans un jeu de données (complexité du jeu de données, grand nombre de données, ...) avec les

méthodes statistiques dites univariées. Pour cette raison, pour aller plus loin dans l'interprétation des données, il est intéressant d'utiliser des méthodes mathématiques plus poussées c'est à dire avec plusieurs caractères explicatifs. Ainsi, si une source est prépondérante dans l'évolution des teneurs d'un composé, alors les sources moins importantes peuvent être masquées. Le fait d'utiliser un traceur d'une source particulière permet de se soustraire des variations de concentrations ou des phénomènes de dilution liés à cette source. En effet, 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. Par exemple, le calcul des rapports élimine les différences provenant des processus de dilution dans l'hypothèse où le temps de transport sources-récepteurs est suffisamment court pour rendre mineures les différences de réactivité entre les composés.

2.4.2.1. La régression linéaire simple (RLS)

Normalement, les RLS ne peuvent pas être utilisées lors de l'étude de données expérimentales où la variable dite explicative est elle-même mesurée. En effet les incertitudes dues aux mesures imposent l'utilisation d'une technique sensiblement différente : la régression orthogonale. Cependant, en première approximation et pour des études préliminaires, les régressions linéaires simples seront tout de même utilisées. Dans un problème de régression linéaire simple, les caractères ne sont pas considérés de la même façon. Une grandeur est dite « à expliquer », l'autre est dite « explicative ». En considérant le cas de deux caractères x (explicatif) et y (à expliquer), "expliquer" signifie ici exprimer une dépendance fonctionnelle de y comme fonction de x de sorte que y s'exprime comme suit :

$$y = a.x + b$$

Les facteurs a et b étant fixés de façon à minimiser q :

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

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

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

Le facteur de corrélation R s'exprime alors :

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

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

Dans le cadre de ce travail, les régressions linéaires simples seront utilisées pour représenter la corrélation d'un composé par rapport à un autre considéré comme traceur d'une activité (trafic routier, industrie, tertiaire,...). En cas de forte corrélation, les teneurs en ce composé pourront être perçues comme principalement dues à la source

représentée par le composé traceur. Cette analyse de la distribution des nuages de points pour une paire de composés donnés s'inspire de celle proposée par Derwent (Derwent et al., 2000) à partir du tracé des concentrations d'un composé en fonction de celles d'un traceur

2.4.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP)

Développée par Hotelling dans les années 30, l'ACP est une méthode d'analyse mathématique permettant de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. Pour avoir une information maximale, l'utilisateur doit regarder plusieurs axes. Une bonne explication du phénomène est observée lorsque la part d'informations cumulée par chaque axe atteint 75 % d'informations. Lorsque ceci est possible avec trois axes (figure 2.2), la représentation se fait alors sur trois plans : X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 et permet une compréhension plus facile.

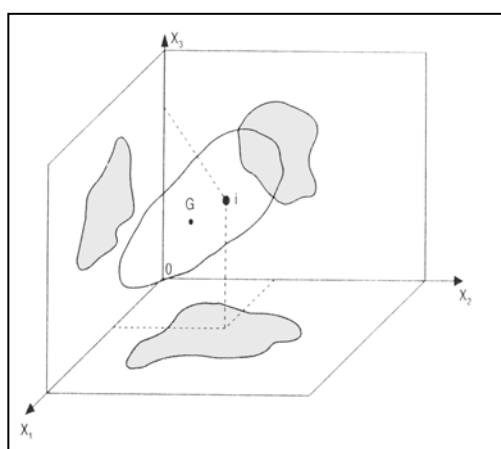


Figure 2.2 : Projection d'un nuage de points dans un espace à trois dimensions

Les droites et les plans issus d'une ACP ne sont pas réalisés avec les variables initiales mais avec des indices obtenus par combinaisons linéaires des variables initiales. Dans un premier temps, parmi tous les indices possibles, nous recherchons celui qui permet d'observer au mieux les individus, c'est-à-dire celui pour lequel l'inertie est maximale. Cet indice est appelé première composante principale ou encore premier axe principal. Ensuite, une deuxième composante est recherchée. Elle doit avoir une grande inertie et aucune corrélation avec la première composante. L'opération se poursuit jusqu'à obtention de la dernière composante. La part d'informations issue des composantes décroît au cours du processus. L'axe X_n ne portera qu'une information négligeable par rapport à X_1 .

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

2.4.3. Les modèles type source-récepteur

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

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

où

p est le nombre de sources

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

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

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

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

Cette équation peut être aussi déclinée sous forme de matrices :

$$X = GF$$

Où, dans notre cas,

X est la matrice de dimension n x m des n observations et des m concentrations mesurées,

G est la matrice, de dimension n x q, des contributions des sources,

F est la matrice, de dimension q x m, des compositions des sources.

Trois modèles sont couramment utilisés dans les études de la contribution des sources pour les données environnementales. Il s'agit de la Chemical Mass Balance (CMB), d'UNMIX et de la Positive Matrix Factorisation (PMF). Ces trois modèles ont la particularité d'imposer les deux mêmes règles : la non négativité des sources et la non négativité des contributions de ces sources. Les différences entre ces modèles sont de deux types : la méthode de résolution et les données d'entrées. La CMB utilise les régressions linéaires multiples et l'analyse factorielle, pour UNMIX la résolution se fait géométriquement (extended self modeling curve resolution (cf. annexe 5) et la PMF utilise les régressions linéaires avec minimisation d'une quantité Q fonction de l'incertitude de la mesure et de la modélisation. La différence majeure entre ces modèles est que, contrairement aux deux autres modèles, la CMB a besoin des profils de l'ensemble des sources affectant le site pour fournir les contributions de ces mêmes sources.

2.5. Problématique

Les composés organiques volatils composent une importante famille de polluants responsables, en outre, de la formation d'ozone troposphérique. Ces composés sont issus d'une grande diversité de sources. Ces dernières présentent une variabilité à la fois temporelle dans leur intensité et dans leur composition rarement renseignée au travers des inventaires d'émissions mais aussi une variabilité spatiale qui est particulièrement bien renseignée dans ces mêmes inventaires d'émission. L'étude des COV représente ainsi un travail conséquent en termes d'attributions de sources et de contributions de ces sources.

Cette étude se propose d'aider au développement des connaissances sur la pollution de l'air due aux COV en permettant une meilleure connaissance de la contribution des sources des COVNM aux concentrations ambiantes. Pour cela nous allons nous appuyer sur une exploitation la plus complète possible des jeux de données de concentrations horaires en COV fournis par quatre AASQA.

Ce travail repose sur l'exploitation d'un jeu de données unique au niveau européen et même mondial, c'est à dire les données horaires d'au moins 30 COVNM sur au moins 12 mois consécutifs et sur quatre sites différents. L'originalité de ce travail tient à la fois à la durée des campagnes de mesure qui se poursuivent encore aujourd'hui, mais surtout aux outils mathématiques qui seront utilisés (modèles type source-récepteur). En outre, nous avons la chance d'avoir quatre sites de mesure sensiblement différents en termes de typologie de sites (urbain, périurbain et rural).

Pour commencer cette étude, des méthodes statistiques univariées seront utilisées. Ainsi, les évolutions temporelles (journalières et saisonnières) mais aussi géographiques des teneurs ambiantes de chaque COVNM seront étudiées. La part de chaque famille de composés ainsi que leur variation saisonnière sera aussi étudiée. Des premiers résultats dépendront les futures orientations de travail. Ainsi, grâce à ce travail préliminaire et à l'aide des inventaires des sources pratiqués sur les trois sites de mesure et à la littérature, les modèles du type source-récepteur seront employés pour déterminer la contribution de l'ensemble des sources aux teneurs ambiantes. Ces modèles seront employés sur les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Nous pourrons ainsi mieux renseigner l'influence de chacune des sources de COV en fonction du caractère typologique de chaque site.

Le but de ce travail est à terme non seulement de renseigner sur l'attribution des sources et des contributions de celles-ci aux teneurs ambiantes mais aussi de confronter nos résultats aux inventaires d'émissions. Ainsi, pour Strasbourg, les résultats du calcul des contributions ont été confrontés à ceux issus de l'inventaire d'émission. Les différentes comparaisons pourront aider à compléter les inventaires en affinant la notion de variations temporelles (saisonnière et journalière). Enfin, la représentativité du site de mesure et la réactivité et la dispersion des COV durant leur trajet pourront aussi être discutées.

3. DESCRIPTION DES SITES DE MESURE, DE LA CHAÎNE ANALYTIQUE DE MESURE ET DES BASES DE DONNÉES

La chaîne de mesure permettant le dosage des COV spécifiques a été implantée dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air français dans le cadre du programme national pilote de mesure des COV. Parmi les cinq réseaux qui ont été équipés d'analyseurs de type Perkin Elmer, quatre d'entre eux mesurent les 31 COV en mode on-line et par conséquent leurs données horaires en COV sont disponibles. Pour l'autre réseau, l'installation a été réalisée en mode off-line et par conséquent seules des mesures séquentielles, en particulier sur les BTEX, ont été acquises.

Dans un premier temps, nous décrivons rapidement les quatre sites où sont mesurées les concentrations en COVNM (une présentation plus exhaustive est disponible dans le rapport d'activités LCSQA de l'EMD 2004, étude n°9). Puis, nous présentons l'architecture

de la base de données qui nous servira à traiter plus facilement les données. Enfin, nous donnons quelques chiffres clés à partir de l'étude préliminaire des jeux de données permettant de caractériser les trois jeux de données.

3.1. Les sites de mesure des COV

3.1.1. Site de Marseille

Le premier site qui a été équipé d'un analyseur de COV se situe à Marseille. Pour ce site, la mesure des COV est conduite sur la station du Prado qui correspond également au poste central du réseau de surveillance de la qualité de l'air AIRMARAIX situé dans la moitié Sud de la ville. La station Prado/ Castellane se trouve, comme son nom l'indique, rue du Prado, une des artères les plus passantes de Marseille (27000 véhicules/jour). C'est une station de type urbain ; c'est à dire une station mesurant les taux de pollution des zones urbaines largement influencées par les activités de la ville. Elle se doit d'être représentative d'un large secteur géographique et par conséquent doit être volontairement placée à l'écart d'une influence directe des sources d'émissions spécifiques importantes. Ainsi, les teneurs mesurées sont typiques de la pollution urbaine de fond dont les sources sont les voies de circulation, le chauffage urbain et les sources ponctuelles typiques du tissu urbain (les imprimeries, les pressings et blanchisserie, les dépôts de carburants, les carrosseries,...). Un tel site aurait pu être classé site de type trafic. Cependant, le fait que la canne de prélèvement se trouve en retrait par rapport à l'avenue du Prado entraîne une classification en site de type urbain.

3.1.2. Site de Strasbourg

Pour la ville de Strasbourg, la mesure des COV est conduite sur la station Strasbourg Ouest qui correspond également au poste central du réseau surveillance de la qualité de l'air de l'ASPA. Cette station se trouve à Schiltigheim, ville d'environ 31000 habitants jouxtant la commune de Strasbourg. C'est une station de type périurbain ; station permettant de caractériser les niveaux moyens en polluants en zone résidentielle. Bien que la région où se situe la station de mesure soit relativement dense en nombre d'habitants (environ 2500 hab/km²), le site lui-même est caractéristique d'un site moyennement habité d'où son classement en site périurbain. Il se trouve au cœur de l'Espace Européen de l'Entreprise, qui accueille sur près de 100 hectares, des entreprises telles que AVENTIS ou le service des eaux et de l'assainissement du Bas-Rhin (SDEA) mais aussi des établissements scolaires tel que l'IUT Louis Pasteur.

3.1.3. Site de Grenoble

Pour la zone couverte par le réseau ASCOPARG, la mesure des COV est conduite sur la station de Champagnier. C'est une station de type rurale sous influence industrielle. En effet, Champagnier est une commune rurale de 973 habitants, qui se trouve sur un plateau à 400 mètres d'altitude (massif du Belledonne) environ, à 10 kilomètres au sud de Grenoble et le site se situe sous l'influence d'une usine chimique et de deux pôles chimiques se trouvant à proximité.

2.1.4. Site de Paris

Pour la zone couverte par le réseau AIRPARIF, la mesure horaire des COV est conduite sur la station des Halles. En plus des teneurs en COV, le site mesure aussi les concentrations en NO_x, CO, O₃, PM2.5 et PM10. Cette station se trouve dans le jardin des Halles situé dans le 1^{er} arrondissement de Paris. Comme pour le site de Marseille, c'est

une station de type urbain. Les sources d'émission susceptibles d'influencer le site de mesure sont la circulation automobile des rues adjacentes et notamment des 4 rues principales à proximité : rue du Louvre, rue Etienne Marcel, rue Sébastopol et rue de Rivoli mais aussi les sources ponctuelles typiques du tissu urbain (les imprimeries, les pressings, les dépôts de carburants, les carrosseries,...). En dernier lieu, l'ensemble des sources liées au secteur résidentiel (chauffage des particuliers, solvants, produits d'entretien, ...) seront à prendre en considération pour leur contribution aux émissions de COV.

3.2. La chaîne analytique de mesure des COV

L'analyse en continu d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France concerne actuellement, de manière générale, 31 composés hydrocarbonés dont la surveillance a été préconisée par une directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (annexe VI de la directive 2002/3/CE du 12 février 2002). La méthode analytique utilisée a été mise au point au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), dans le cadre des activités du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Elle est basée sur :

- ① la préconcentration des composés organiques volatils (COV) d'un échantillon d'air ambiant sur un piège rempli d'un mélange d'adsorbants maintenu à -30°C grâce à un système de refroidissement Peltier, suivie d'une désorption thermique jusqu'à une température de 300°C (unité Turbo Matrix TD de Perkin Elmer)
- ② une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG Perkin Elmer) avec un système comportant deux colonnes chromatographiques (CP Sil 5CB et Plot Al₂O₃/Na₂SO₄)
- ③ une détection par FID (détecteur à ionisation de flamme) dont la réponse est considérée comme proportionnelle au nombre de carbones effectifs de la molécule détectée

Les quatre réseaux de surveillance dont nous exploitons les données sont aujourd'hui équipés par l'analyseur Perkin Elmer décrit ci-dessus permettant une mesure horaire des 31 COV. L'ensemble de la réception technique (vérification des paramètres de l'analyseur, optimisation, étalonnage, détermination des limites de détection, ...) des analyseurs de COV implantés en France a été effectué par le laboratoire chimie-environnement de l'Ecole des Mines de Douai. Cette réception technique a été effectuée du 5 au 9 mars 2001, du 7 au 10 mai 2001 et du 15 au 17 juillet pour les analyseurs de Strasbourg, Grenoble et Marseille respectivement. Les détails de ces interventions sont disponibles dans le rapport d'activités n°3 LCSQA de l'EMD de décembre 2001 (Etude n°10)

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

□ Vérification de l'identification des pics

Les mesures sur le long terme entraînent souvent une dérive du temps de rétention qui implique des erreurs d'identification. En effet, l'identification des pics se fait par la présence ou non d'un pic dans un intervalle de temps (fenêtre de reconnaissance) centré

sur les temps de rétention de consigne. Néanmoins, pour permettre une identification correcte des pics chromatographiques malgré une éventuelle dérive du temps de rétention, certains pics ont été judicieusement choisis comme référence. Les temps de rétention de consigne des autres composés sont alors exprimés en fonction des temps de rétention de ces pics de références. Ces composés référence sont ceux que l'on retrouve majoritairement dans un air ambiant, facilement repérables et ne présentant pas de coélution connue. Si deux pics sont présents dans la fenêtre d'identification, le pic le plus grand sera reconnu comme étant le composé visé. L'assignation des pics est vérifiée pour tout chromatogramme en représentant l'évolution du temps de rétention des pics en fonction du temps (de l'injection). Une rupture dans la courbe des temps de rétention en fonction du temps peut être attribuée à une erreur d'identification (Veillerot, 1998). Il convient alors soit de dévalider la concentration soit de vérifier le chromatogramme (et de le corriger éventuellement).

□ Contrôle Chart de la réponse de l'analyseur

L'étude de la reproductibilité se fait par le suivi de l'évolution de l'aire des pics des composés lors de la vérification de l'étalonnage (analyse d'un mélange étalon toutes les deux semaines). Il n'est généralement pas toléré une différence supérieure à 10% entre l'ensemble des valeurs des aires de chaque injection par rapport à une valeur de référence. Cette dernière étant définie comme la moyenne des aires des injections obtenues lors du passage du mélange étalon lors du premier étalonnage. Le benzène et le propane doivent être suivis avec une plus grande attention car ce sont les composés de référence pour le calcul des coefficients de réponse théoriques. Au delà de la tolérance de 10%, le dispositif analytique est examiné afin de repérer les dysfonctionnements. Souvent, la déviation est due à un piège défaillant (mélange des deux adsorbants, capacité adsorbante diminuée,...). Ainsi, une diminution des réponses de l'ensemble des composés à cause du piège, donnera lieu à son remplacement.

□ Contrôle des blancs

Le contrôle des blancs est nécessaire afin de connaître la part due à l'air zéro et au système analytique dans les valeurs mesurées. Dans les faits, très peu de composés sont présents dans l'air zéro à des teneurs décelables (supérieures aux limites de détection) et la pollution sera surtout issue du système analytique lui-même. La nature des composés présents dans les blancs sera variable d'une chaîne de mesure à une autre et d'un générateur d'air zéro à un autre. Dans les réseaux de mesure, la non-contamination de l'échantillon par le système analytique est vérifié une à deux fois par mois par le prélèvement et l'analyse d'un échantillon d'air zéro entre deux mesures d'air ambiant.

□ Intercomparaison

Chaque année, des canisters contenant un mélange gazeux de COV sont analysés et circulent entre les réseaux de mesure et l'Ecole des Mines de Douai dont les valeurs sont prises comme référence. Tout écart important entre la mesure et la valeur réelle dans les canisters peut être ainsi mise en avant. Les réseaux de mesure peuvent ainsi valider leurs résultats et repérer d'éventuels dysfonctionnements de leur dispositif analytique.

3.3. Architecture des bases de données

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

description de la base de données permettant l'étude des jeux de données est nécessaire.

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

3.4. Comparaison des jeux de données

Tout d'abord, les jeux de données de Grenoble (Champagnier) et Strasbourg (Schiltigheim) sont sensiblement identiques : les campagnes de mesures ont commencé à un mois d'intervalle (respectivement février et mars 2002) sur une liste identique de 31 COV. Le jeu de données de Marseille (Prado) est quant à lui plus important puisque 53 composés sont mesurés depuis juin 2001. Enfin, le jeu de données de Paris est constitué des valeurs de concentrations de 30 COV (le 1-hexène n'est pas mesuré) de l'année 2005.

Lorsque l'ensemble des données horaires des concentrations est inséré dans les bases ACCESS, le nombre de données manquantes de chaque site de mesure peut être calculé. En termes de taux de fonctionnement pour la mesure des COV, les sites de Strasbourg, Grenoble et Paris présentent des valeurs de 86,02 ; 76,20 et 80,09% respectivement. Celui de Marseille est de seulement 37,4% depuis sa mise en service en juin 2001 (cf. tableau 3.1). Le faible taux de fonctionnement de la station de Marseille ne manquera pas de poser des problèmes lors de l'analyse des données et en particulier lors de l'étude des variations saisonnières.

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

L'ensemble des taux de fonctionnement des données COV et des données météo sont rassemblées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Récapitulatif des taux de fonctionnement

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

4. ANALYSE DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COV, IDENTIFICATION DES SOURCES

4.1. Introduction

Dans cette troisième partie, nous allons analyser les premiers résultats issus des bases de données précédemment créées (cf. paragraphe 3.3). Après une comparaison avec les données d'autres sites de mesure français et internationaux, l'analyse descriptive des données des concentrations va être conduite sur différentes bases de temps (heure, saison) et également en fonction de la direction du vent afin de mettre en évidence, éventuellement, les différentes sources de COV auxquelles les sites de mesure sont susceptibles d'être soumis. Ce travail, qui a été conduit pour les quatre sites de mesure et pour l'ensemble des COV mesurés, est particulièrement long. **Dans un souci de synthèse, seuls les comportements généraux et quelques cas singuliers seront exposés. Bien qu'ayant déjà été exposés en partie dans le rapport d'activités 2005, les résultats fournis dans cette partie sont indispensables à la pleine compréhension du cheminement qui nous a permis d'expliquer les résultats du chapitre 5. En outre, certaines parties ont été soit résumées, soit mises à jour, soit ajoutées.**

4.2. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites français

4.2.1. Hiérarchisation des sites de mesure

La mesure horaire de COV sur laquelle s'appuie ce travail, a également été réalisée sur d'autres sites en France (Douai, Lille Fives, Lille Liberté et Dunkerque). Ainsi, les jeux de données recueillies au travers des différentes études conduites, permettent aujourd'hui de réaliser un état des lieux relativement précis des teneurs en COV mesurées en France.

Les différents sites étudiés sont les suivants :

- Douai : site périurbain, mesures réalisées de mai 1995 à septembre 1996
- Lille Liberté : site trafic, mesures réalisées de mai 1997 à avril 1999
- Lille Fives : site urbain, mesures réalisées de juillet 1999 à juin 2000
- Dunkerque : site urbain (influence industrielle), mesures réalisées de septembre 2002 à août 2003

- Marseille : site urbain, mesures prises en compte de juin 2001 à décembre 2003
- Strasbourg : site périurbain, mesures prises en compte de mars 2002 à décembre 2003
- Grenoble : site rural, mesures prises en compte de février 2002 à décembre 2003
- Paris-Les Halles : site urbain, mesures prises en compte de janvier 2005 à décembre 2005
- Donon, Peyrusse, La Tardière : sites ruraux de fond (réseau MERA), mesures prises en compte de janvier 2002 à décembre 2003.

La totalité des jeux de données ont été obtenus à partir de mesures réalisées en mode on-line à une fréquence horaire sauf pour les mesures mises en œuvre dans le cadre du programme MERA qui impose des échantillonnages à l'aide de canisters à une fréquence bi-hebdomadaire suivis de l'analyse en différé au laboratoire.

La figure 4.1 présente les teneurs moyennes mesurées pour les 31 COV visés par la directive relative à l'ozone dans l'air ambiant et dont la mesure est réalisée sur l'ensemble des sites.

De manière générale il est possible de constater très rapidement que, pour une grande majorité de composés, la distribution hiérarchique est incontestable. Ceci est le reflet du comportement relativement homogène des COV quel que soit le site ; comportement essentiellement urbain des COV, présentant des sources globalement identiques et les mêmes puits. En effet, pour une très large majorité de composés, les concentrations suivent la même hiérarchisation avec les deux sites urbains situés à proximité du trafic automobile - Lille-Liberté et Marseille (représentés en rouge sur la figure) - qui présentent les teneurs les plus fortes, puis l'ensemble des sites urbains (représentés en bleu) qui présentent des concentrations relativement homogènes et les trois sites ruraux de fond (représentés en vert) pour lesquels les concentrations sont les plus faibles. Les différences de concentrations entre les sites urbains de proximité trafic et les autres sites urbains sont intimement liées à la typologie des sites. Ainsi, la typologie qui peut être caractérisée de « urbaine de fond », éloignée des principales voies de circulation et de tout autre source de proximité liée à un tissu urbain dense, d'une part diminue l'importance des sources (et de leurs contributions aux teneurs ambiantes) et d'autre part augmente les temps de transport des polluants de leur point d'émission jusqu'au site récepteur favorisant ainsi les processus de destruction et de dispersion des polluants. Ces deux éléments conduisent donc conjointement à une diminution des teneurs observées, évolution qui s'avère être très homogène d'un site à l'autre.

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

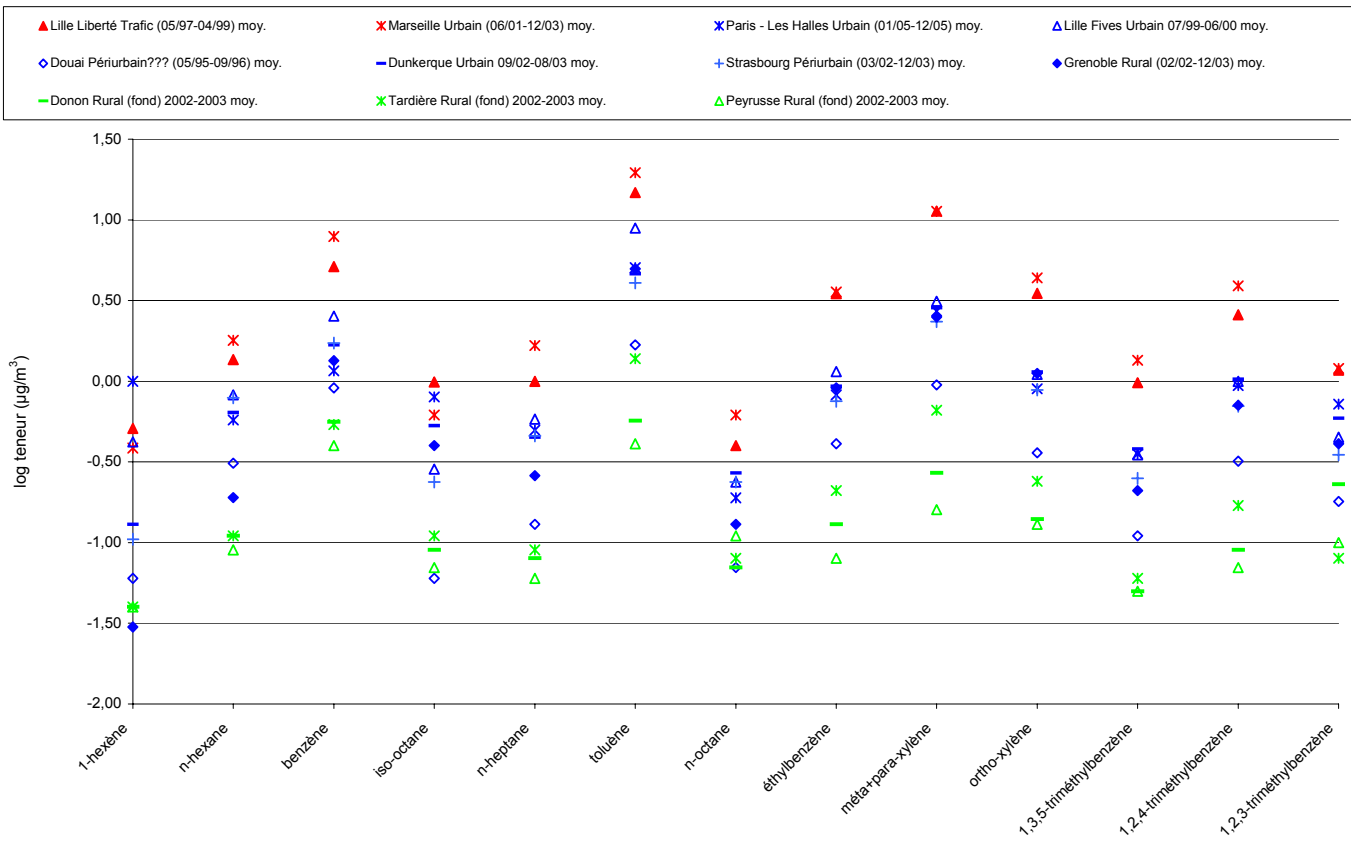
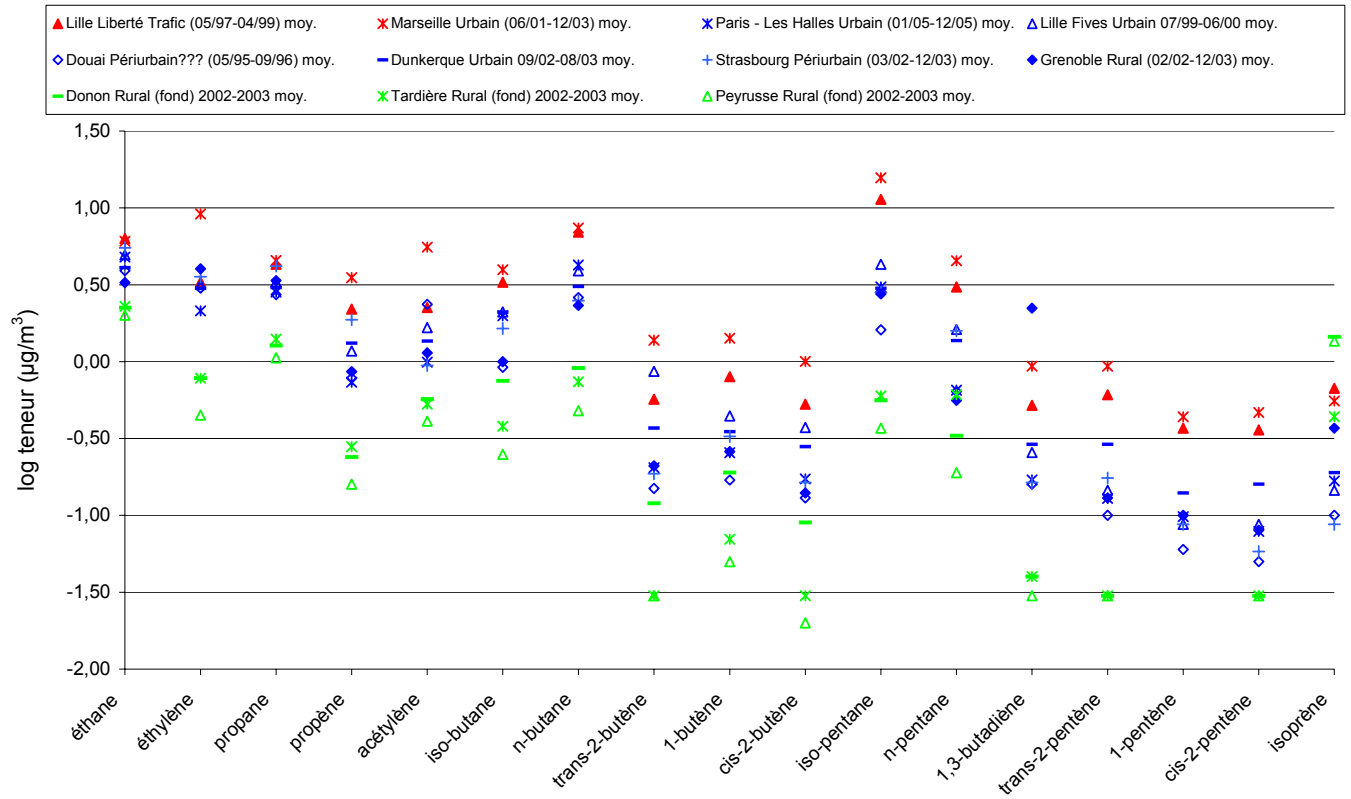


Figure 4.1 : Distribution des teneurs des 31 COV sur différents sites français

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

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

Pour ce qui est des sites ruraux, outre le fait que les concentrations sont évidemment bien inférieures à ce qui peut être mesuré en site urbain, il est important de noter que la hiérarchie des composés majoritaires est sensiblement différente avec la nette émergence des composés légers au détriment des composés lourds. La convergence de plusieurs phénomènes permet d'expliquer cette observation : la densité des sources potentiellement à l'origine des composés les plus lourds (trafic automobile, usage de solvants industriels ou domestiques...) plus faible, l'âge des masses d'air des sites ruraux entraînant la déplétion photochimique plus importante des composés les plus réactifs au cours de transport. A l'opposé, les temps de vie plus longs de composés tels que l'éthane et le propane se traduisent par une faible déplétion liée à l'activité photochimique et peuvent expliquer le fait que ces deux composés présentent les teneurs moyennes les plus fortes.

4.2.2. Etude de quelques cas particuliers

Après avoir analysé les teneurs moyennes des COV visés, nous avons décidé de mettre en évidence les comportements singuliers de certains composés en étudiant l'évolution de la médiane, de la moyenne et du percentile 95 d'un composé d'un site par rapport aux mêmes descripteurs du même composé pour les autres sites de mesure. Ainsi, nous avons travaillé avec des composés généralement issus de sources n'étant pas liées au trafic automobile (cf. figure 4.2) auxquels nous avons décidé d'ajouter l'iso-pentane, composé

presque exclusivement issus des sources liées au trafic automobile (évaporation et échappement), qui nous servira de référence. Pour notre comparatif, l'ajout des trois mêmes descripteurs des sites MERA (regroupés en un seul site caractéristique de ces sites ruraux) a permis de décrire le comportement de fond de l'ensemble des composés. Pour la suite de notre étude ce regroupement de données sera appelé "site MERA".

L'étude, sur la figure 4.2, des descripteurs de l'iso-pentane permet de mettre en évidence le comportement typique des composés dont la source principale est le trafic automobile. La valeur de la médiane de l'iso-pentane mesuré sur le site de Marseille est nettement supérieure à celles de Paris, Strasbourg et Grenoble (dont les valeurs sont homogènes pour l'iso-pentane) qui sont elles mêmes largement supérieures à la médiane mesurée sur le site MERA. Ce schéma se répète pour la moyenne et le percentile 95. Il est donc possible d'affirmer que les concentrations observées en iso-pentane sont principalement dues à une source commune dont l'intensité est variable pour chaque site. Ceci n'est pas vrai pour tous les composés. Ainsi, il est possible de constater une augmentation relative des valeurs des descripteurs du toluène mesuré sur le site de Strasbourg vis à vis de ceux de Marseille, Paris et Grenoble. En effet, la médiane du toluène mesuré sur ce site est nettement inférieure à celle de Marseille mais aussi à celle de Paris et Grenoble alors que son percentile 95 est supérieur à celui de Paris et Grenoble et bien moins en retrait par rapport à celui de Marseille. Ainsi le rapport descripteur-Marseille /descripteur-Strasbourg passe de 4,90 pour la médiane à seulement 2,47 pour le percentile 95. Par conséquent, il est possible d'affirmer que les teneurs en toluène de Strasbourg sont périodiquement beaucoup plus élevées que la médiane donnant ainsi une moyenne et un percentile 95 élevés. Ceci met en évidence le caractère industriel des émissions à l'origine des teneurs en toluène mesurées à Strasbourg dont les panaches ne sont que périodiquement ramenés au niveau du site récepteur.

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

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

Par exemple, les composés tels que l'éthylène et l'acétylène, composés issus majoritairement des combustions dues au trafic automobile, sont très corrélés ($R^2=0,71$, $0,91$ et $0,92$ pour Marseille, Paris et Strasbourg respectivement) et suivent une progression médiane-moyenne-percentile 95 relativement similaire. Or, sur la figure 4.2, nous pouvons constater que pour le site de Grenoble, l'éthylène ne suit pas la même évolution que l'acétylène avec notamment des valeurs de la moyenne et de la médiane maximales pour ce site.

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

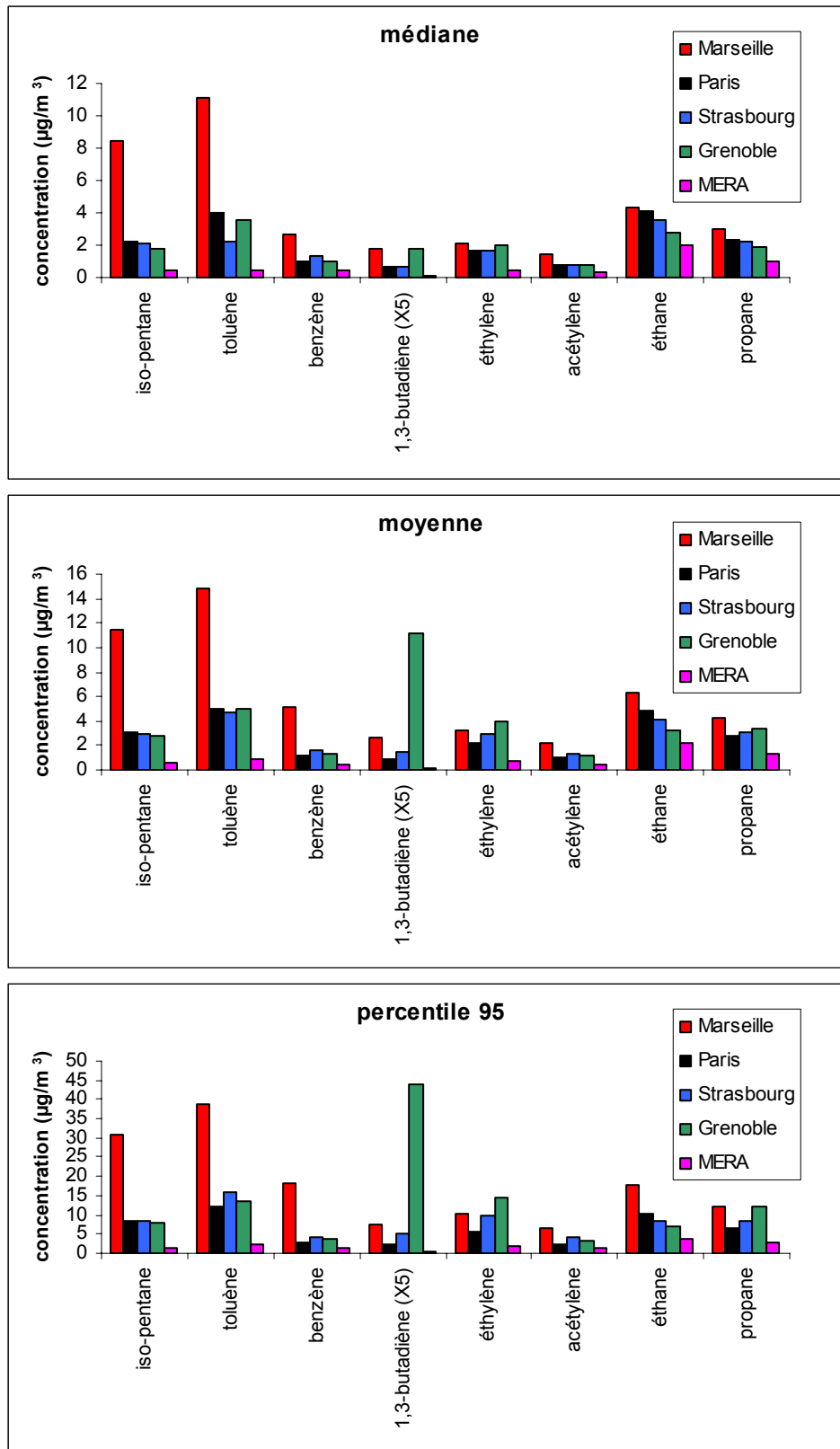


Figure 4.2 : Evolution des descripteurs (médiane, moyenne, percentile 95) des composés singuliers pour les 4 sites de mesure

Le même raisonnement peut être effectué pour l'éthane et le propane. Généralement, les sources communes de ces composés sont attribuées aux fuites surfaciques diffuses du gaz de ville, à la combustion résidentielle et commerciale (chauffage urbain) et aux échappements automobiles. Dans le cas du propane de Grenoble, il est possible de voir sur la figure 4.2 que l'évolution de ses descripteurs ne suit pas celle des descripteurs du propane mesuré sur les sites de Marseille, Paris et Strasbourg ni celle de l'éthane de Grenoble. Nous pouvons donc en conclure qu'il existe une source annexe pour ce composé qu'il n'est pas possible pour l'instant de pointer avec plus de précision. D'autres exploitations ultérieures telles que les évolutions spatio-temporelles nous permettront certainement de la préciser.

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

4.3. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites dans le monde

Il peut également être intéressant de comparer les niveaux de concentrations mesurées sur plusieurs sites en France aux données de teneurs ambiantes en COV mesurées par d'autres équipes dans le monde et disponibles dans la littérature. Cependant, cette comparaison pour l'ensemble des COV compte tenu de la gamme de volatilité importante est difficile. En effet, bon nombre d'études conduites sur de nombreux sites se limitent aux composés majoritaires, variables d'un site à l'autre. Par conséquent cette comparaison se limitera à 28 COV dont les teneurs moyennes ou médianes ont été reportées sur la figure 4.3. Pour que cette comparaison soit la plus judicieuse possible, des données relativement récentes et concernant essentiellement des sites européens ont été pris en compte.

Afin que cette comparaison soit la plus complète possible, les données de concentrations issues de sites de typologies différentes ont été collectées :

- Des sites situés sous l'influence d'émetteurs industriels, repérés « indus. » dans la légende et représentés en noir sur le graphique, pour lesquels les données sont encore limitées.
- Des sites urbains dans des grandes agglomérations hors Europe : Brésil (Porto Allegre), Taiwan (Tapei et Kaohsiung), Pakistan (Karachi), Corée (Seoul), Canada (Edmonton), repéré « Urb » dans la légende et représentés en rouge sur le graphique. Ces données sont nombreuses et par conséquent les données les plus récentes ont été privilégiées.

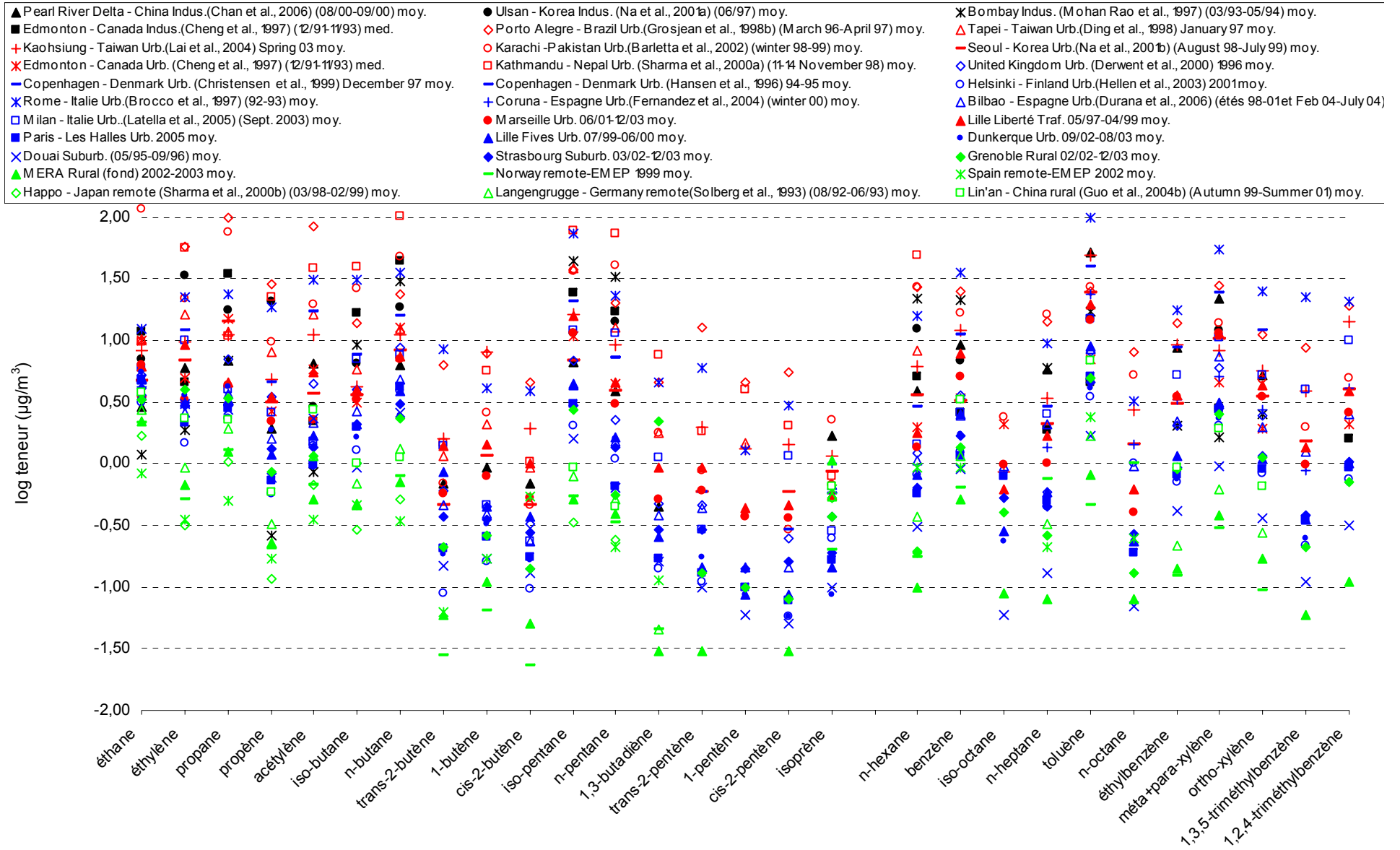


Figure 4.3 : Distribution des teneurs en 28 COV majoritaires mesurés sur plusieurs sites dans le monde

Des sites urbains dans les grandes agglomérations européennes : Copenhague, Helsinki, 12 villes du royaume Uni, Rome, Milan, Coruna, Bilbao ; repérés également « Urb » dans la légende et représentés en bleu sur le graphique. Ces données sont également nombreuses et dans ce cas, les mesures relevant d'études conduites sur plusieurs mois ont été privilégiées.

- Les sites français dont les teneurs s'identifient à des sites trafic (Marseille et Lille–Liberté), représentés en rouge (puces remplies)
- Les sites français urbains et périurbains (Strasbourg, Lille-Fives, Dunkerque, Douai, Paris-Les Halles), représentés en bleu (puces remplies)
- Les sites ruraux français ou étranger, représentés en vert. Ce type de sites est relativement bien renseigné dans la littérature compte tenu de l'existence de plusieurs programmes de surveillance à grande échelle et par conséquent quelques sites sur des continents différents ont été privilégiés.

De manière générale, les teneurs mesurées sur les sites français de type urbain sont en excellent accord avec celles mesurées dans plusieurs agglomérations européennes (exception faite de Rome où les concentrations mesurées sont particulièrement fortes). Les sites français de type trafic présentent des concentrations supérieures mais qui restent néanmoins bien en deçà de ce qui est mesurés sur les agglomérations d'Asie ou d'Amérique. Les sites ruraux mettent en évidence, de manière logique, des niveaux de concentrations relativement faibles avec une certaine homogénéité des teneurs mesurées et qui peuvent être considérées comme caractéristiques des niveaux de fond quel que soit le continent avec cependant des teneurs particulièrement faibles pour le site EMEP situé en Norvège.

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

En dernier lieu, il convient de noter que les sites placés sous l'influence d'émetteurs industriels ne présentent pas des teneurs particulièrement fortes. Cet élément associé aux résultats de diverses campagnes menées à proximité de zones industrielles conforte le fait que sur ce type de sites, de manière générale, les teneurs mesurées peuvent être ponctuellement fortes (plusieurs centaines de

pbb) mais que sur des campagnes relativement représentatives, les teneurs restent le plus souvent en deçà de ce qui peut être mesuré dans des grands centres urbains.

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

4.4.1. Evolution temporelle des teneurs

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

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

4.4.1.1. Evolution saisonnière de la part relative des différentes familles de composés

Dans un premier temps, la répartition des teneurs par famille de composés en hiver (décembre-février) et en été (juin-août) a été étudiée. Le nombre de composés mesurés sur le site de Marseille étant plus important que sur les trois autres sites, nous avons décidé de travailler sur une liste commune de 31 COV mesurés sur l'ensemble des sites. La répartition a été déterminée à partir des médianes des composés (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ; les résultats sont présentés sur la figure 4.4.

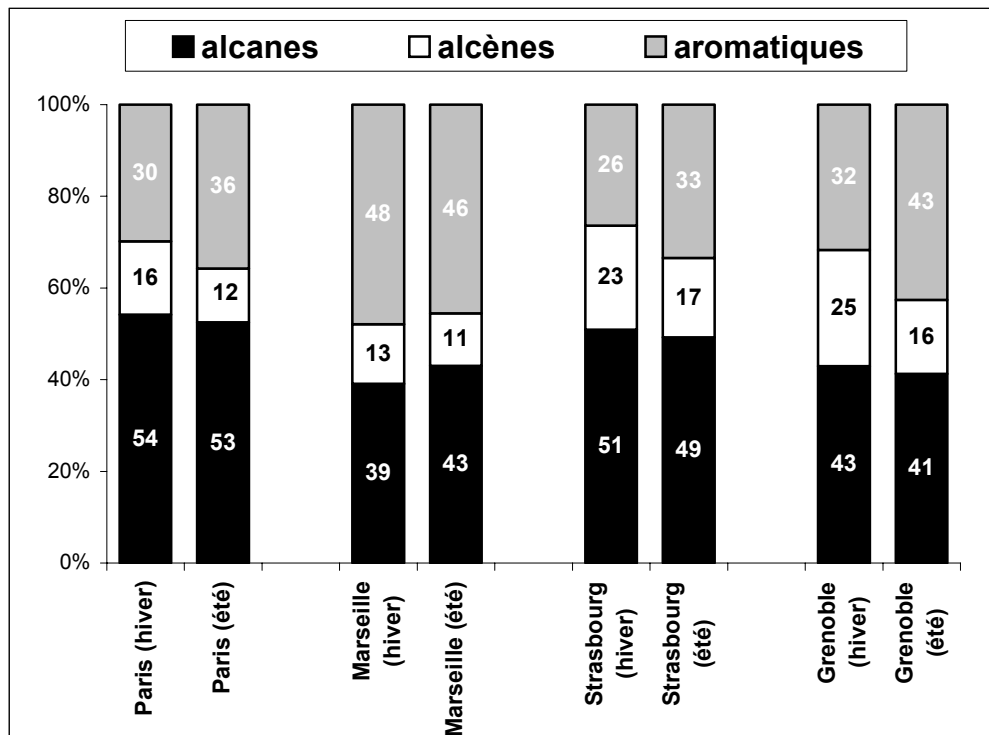


Figure 4.4 : Répartition saisonnière des différentes familles de composés

D'après la figure 4.4, la répartition par famille de composés est spécifique de chaque site de mesure. Le site de Marseille est celui qui est le moins affecté

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

4.4.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés

4.4.1.2.1. Evolution générale : évolution dominée par les sources liées au trafic automobile

Quel que soit le site, la grande majorité des composés présente un profil proche doté d'une « double vague » avec un fort accroissement des valeurs entre 8 et 10h du matin puis une décroissance au cours de la journée avec de nouveau une augmentation, moins importante que la première, en fin de journée entre 17h-20h (cf. figure 4.5, l'éthylbenzène mesuré à Strasbourg). Ceci est spécifique de l'activité anthropique et en particulier du trafic urbain. Les maxima enregistrés correspondent aux pointes enregistrées par les comptages automobiles réalisés en milieu urbain.

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

important effet de dilution (Seinfeld et Pandis, 1997). Cette explication n'est correcte qu'en considérant une relative stabilité des sources d'émission.

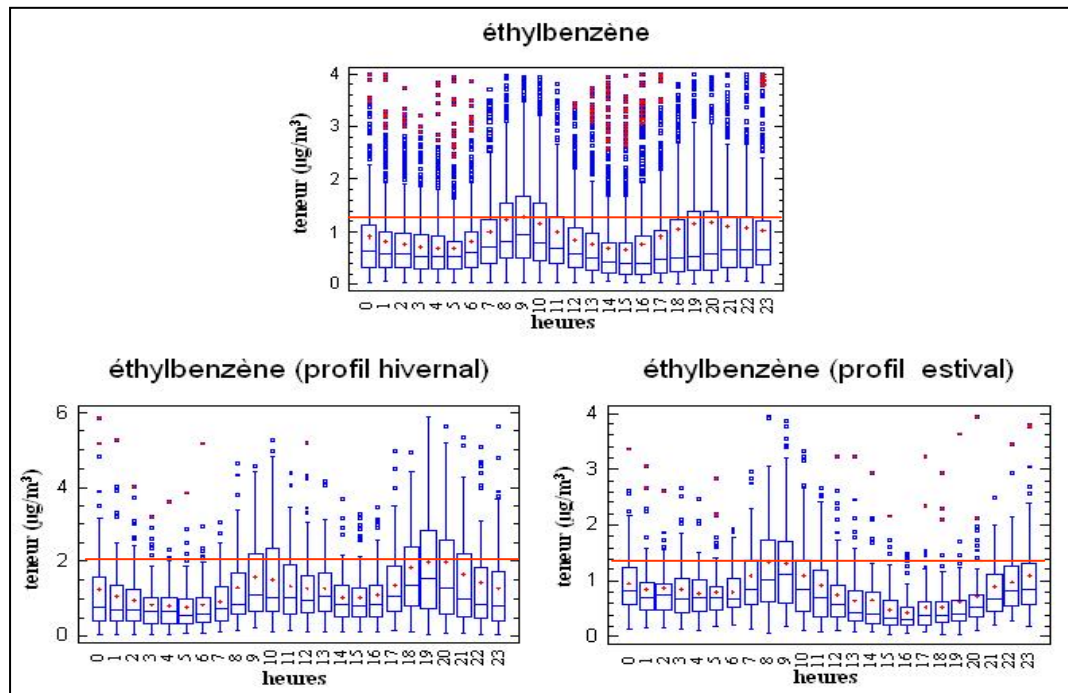


Figure 4.5 : Evolution journalière type (globale, estivale et hivernale) d'un composé issu majoritairement d'une source liée au trafic automobile (exemple de l'éthylbenzène mesuré à Strasbourg)

L'évolution saisonnière des composés dont l'évolution est dominée par les sources liées au trafic automobile est marquée par des teneurs plus fortes l'hiver que l'été dues à une activité hivernale accrue mais aussi à une hauteur de couche de mélange environ 2,5 fois moins importante l'hiver (Seinfeld et Pandis, 1997). Ce résultat a d'ailleurs déjà été décrit dans d'autres études (Batterman et al., 2002 ; Borbon et al., 2002). Les composés légers sont plus sensibles à ce phénomène avec une variation saisonnière bien plus marquée que pour les composés lourds à cause, de la conjonction de deux phénomènes : la variation saisonnière de la hauteur de couche de mélange et l'augmentation des émissions en période hivernale dues notamment aux combustions relatives au chauffage (cf. figure 4.6). En outre, la dispersion des teneurs moyennes journalières en période estivale est moins importante pour les composés légers.

Certains composés tels que l'isopentane semblent issus d'une autre source dérivée du trafic automobile : l'évaporation d'essence. En effet, l'étude de la figure 4.6 montre que les concentrations hivernales de l'isopentane sont relativement faibles comparées aux concentrations estivales par rapport à un composé tel que l'éthylbenzène. L'explication probable vient d'une augmentation estivale de l'évaporation due à des températures plus élevées. Cette hypothèse est confirmée par une évolution plus erratique pour les concentrations estivales

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

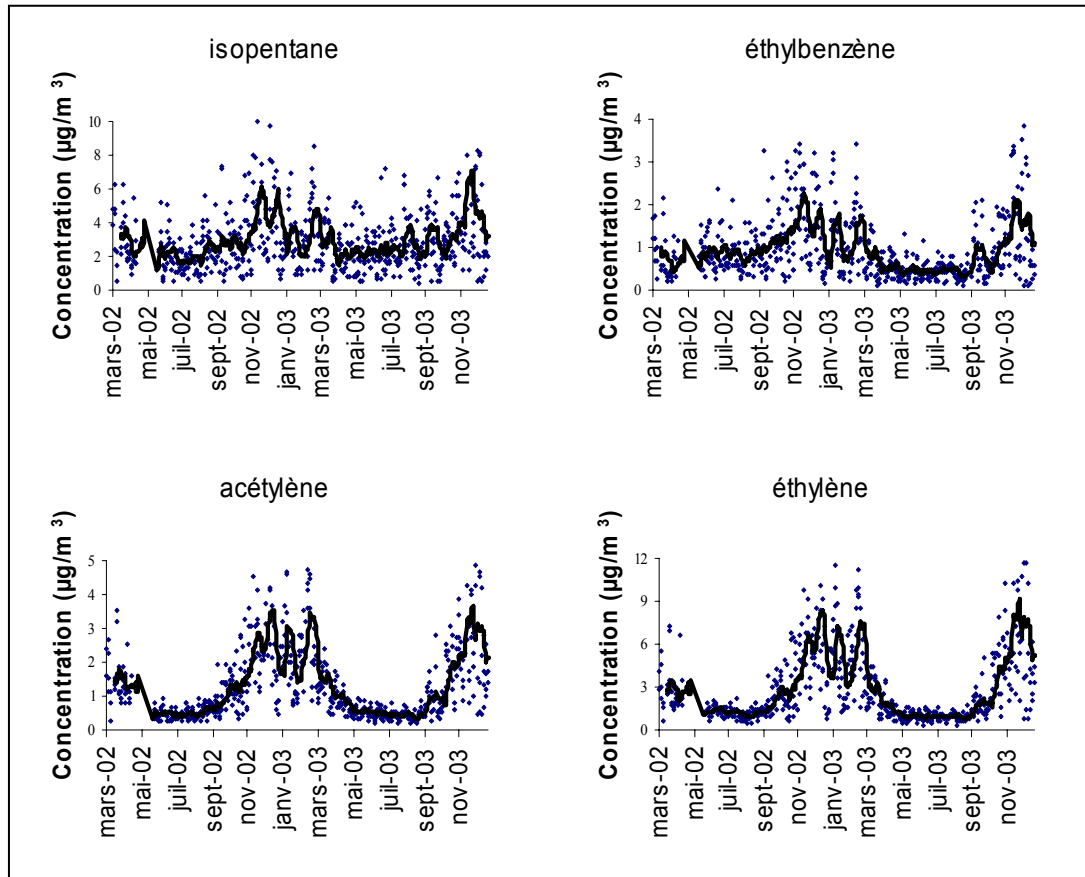


Figure 4.6 : Comparaison de l'évolution saisonnière de composés lourds et légers (exemple de quatre composés sur le site de Strasbourg)

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

4.4.1.2.2. Evolution régies par les sources industrielles

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

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

Le toluène présente un profil journalier avec une double vague caractéristique des composés dont l'origine est principalement associée au trafic

automobile et en particulier à l'échappement. Cependant les teneurs nocturnes sont marquées par des moyennes se trouvant au-delà de l'espace interquartile (cf. figure 4.7). Ceci peut être expliqué par la conjonction de trois phénomènes :

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

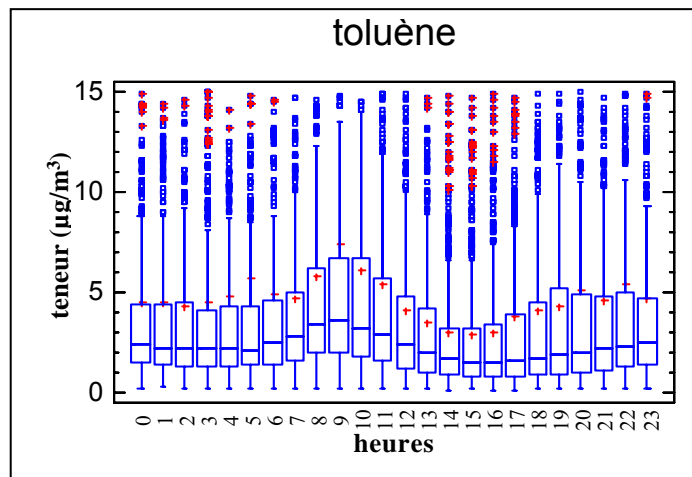


Figure 4.7 : Evolution journalière des teneurs en toluène du site de Strasbourg

Les imprimeries sont reconnues pour émettre un tel composé (Passant, 2002 ; Vega et al., 2000 ; Scheff et al., 1993) et deux industries de ce type sont présentes à l'est et au sud du site de mesure. Sur l'ensemble de la période de mesure, les données météorologiques (en terme de direction de vent) montre que 21% des valeurs viennent de la direction sud la nuit (1-7h) alors que seulement 10% des valeurs viennent de cette direction durant la journée (12-18h). De plus, dans la journée les concentrations sont toujours dans l'espace interquartile. Par conséquent, il semble que les émissions relatives à l'activité de l'imprimerie se trouvant au sud du site de mesure soit largement à l'origine des concentrations en toluène. La rose des vents de ce composé pourra nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Le profil journalier du 1,3-butadiène, sur le même site de Strasbourg, montre un profil "double vague" avec une majorité de faibles teneurs (voir médiane) accompagnées de très fortes valeurs au cours de la nuit (cf. figure 4.8). Ainsi les moyennes horaires nocturnes sont hors de l'espace interquartile. Il est a priori difficile d'attribuer une source (qui doit être ponctuelle ou éloignée) à ce composé car il est très certainement issu d'une source nocturne ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit (régime de vent nocturne). L'étude ultérieure des roses de vents nous permettra de localiser la ou les sources à l'origine de ce phénomène.

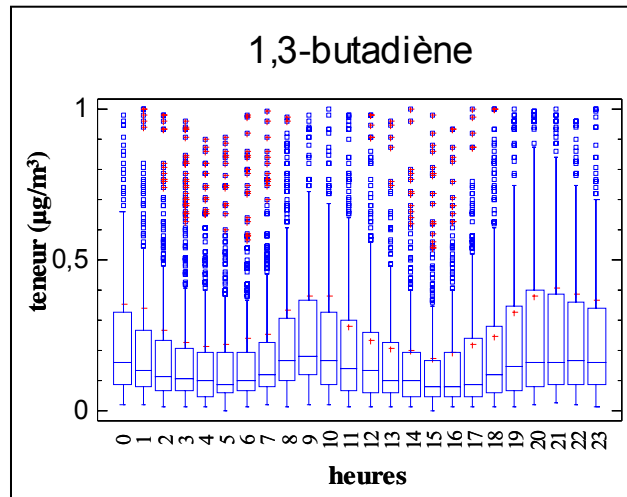


Figure 4.8 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Strasbourg

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

Ce composé présente un profil marqué, d'une part par de très fortes teneurs nocturnes ($2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne entre 1h et 7h et jusqu'à une valeur horaire de $204 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et des valeurs diurnes plus faibles ($0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne entre 12h et 18h), et d'autre part par des moyennes se trouvant au-delà de l'espace interquartile quelle que soit la tranche horaire (cf. figure 4.9).

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

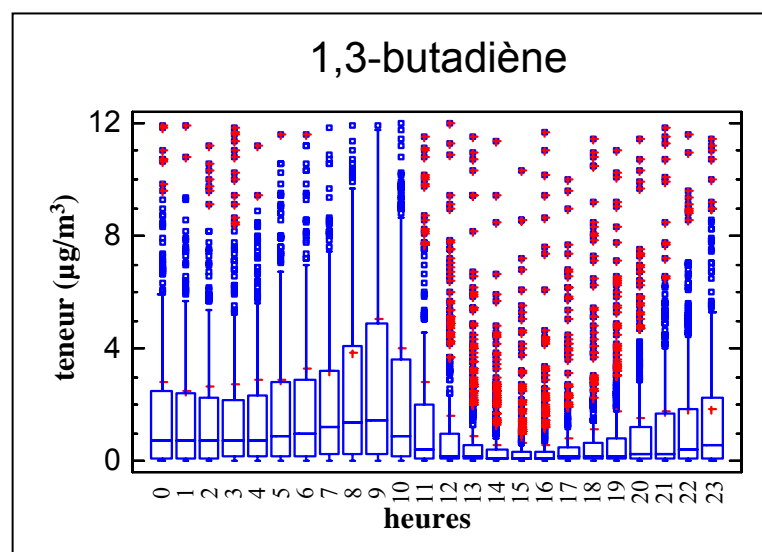


Figure 4.9 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Grenoble

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

Ces deux composés présentent un profil horaire identique : de très fortes teneurs nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (cf. figure 4.10). Ceci est très singulier car, pour un site urbain, le benzène possède généralement un profil ressemblant à la plupart des composés : un profil à double vague (Borbon, 2002). Pour ces deux composés, l'hypothèse d'une source additionnelle émettant principalement la nuit ou dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site récepteur peut être avancée. L'inventaire des sources susceptibles d'influencer le site de mesure (rapport LCSQA de l'EMD n°9, 2004) nous a permis de mettre en évidence la présence d'une usine d'acide aminé. Cette industrie utilisant dans ses procédés de fortes quantités de benzène (émission évaluée à 71 kt en 2002, selon la DRIRE PACA, www.paca.drivre.gouv.fr), il est possible, lorsque le vent souffle dans une direction entraînant les émissions liées à cette source vers le site récepteur, qu'une partie des émissions de cette usine soit à l'origine des concentrations mesurées. L'étude ultérieure des roses de pollution nous permettra d'infirmer ou d'affirmer cette hypothèse. Lors de l'examen approfondi de la figure 4.10, il est possible de constater une légère augmentation des teneurs vers 8h et 20h pour le benzène qu'il n'est pas possible de voir pour les teneurs du cyclohexane. Ainsi, une part des teneurs du benzène peut être imputée aux sources liées au trafic automobile alors que pour le cyclohexane la seule source industrielle serait principalement à l'origine des teneurs mesurées au site récepteur.

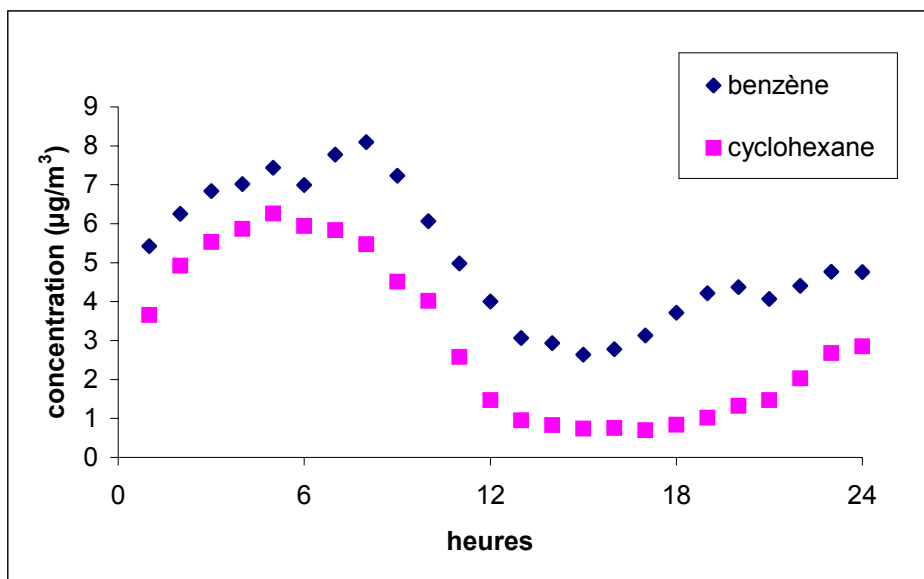


Figure 4.10 : Variation des concentrations horaires en benzène et en cyclohexane sur le site de Marseille au cours de la journée

4.4.2. Evolution spatiale des teneurs

Le suivi de l'évolution géographique sera réalisé au travers de l'établissement des roses de pollution. Cette représentation géométrique nous permettra de qualifier chacun des sites en terme de nombre de sources mais aussi nous servira à définir dans certains cas de manière précise les diverses

sources à l'origine des teneurs mesurées pour un composé. En effet, la confrontation des observations menées au travers des roses de pollution avec les inventaires des différentes sources réalisés antérieurement (cf rapport LCSQA de l'EMD n°9, 2004) et les analyses précédentes permettront d'attribuer à certains composés des sources précises. Les roses de pollution seront divisées en secteur de 10° pour Marseille et Paris et de 20° pour Grenoble et Strasbourg. Cette méthodologie différente a été choisie pour pouvoir caractériser avec plus d'exactitude les éventuelles sources présentes au sein du tissu urbain plus dense de Marseille et de Paris. Les profils géographiques des concentrations ont été tracés pour l'ensemble des composés des quatre sites de mesure mais seuls quelques profils permettant d'illustrer l'ensemble des comportements seront présentés.

4.4.2.1. Site de Grenoble

Pour ce site de mesure, les profils des roses de pollution sont très voisins pour tous les composés (cf. figure 4.11). Les concentrations maximales sont observées pour la direction Est. Cette direction correspond à la localisation de la départementale 64 dans le village de Champagnier ainsi qu'à une partie résidentielle de ce même village. Il apparaît donc probable que la majorité des émissions de COV puissent leur être associées. Cependant parmi les 31 composés mesurés, 4 présentent des profils géographiques sensiblement différents : le 1,3-butadiène, l'heptane, l'octane et l'ortho-xylène.

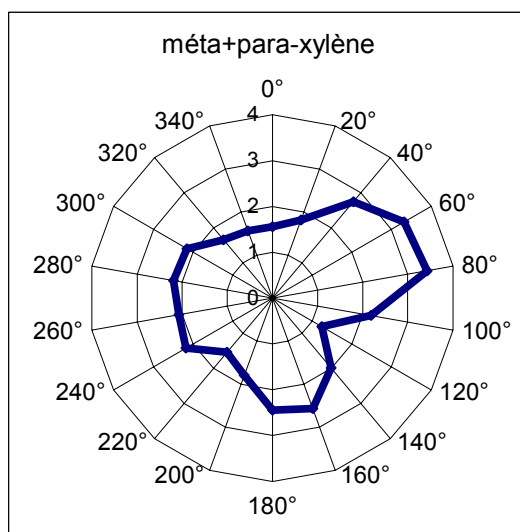


Figure 4.11 : Empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ Le 1,3-butadiène

Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour l'ensemble du secteur sud de la rose des vents (cf. figure 4.12). Ce composé étant relativement peu présent (pourcentage massique inférieur à 1%) dans les profils associés aux principales sources (échappements automobiles, combustion, stockage et distribution d'hydrocarbures, ...) et les concentrations moyennes mesurées étant assez élevées, cela signifie que le site est sous l'influence d'un panache étendu

dans lequel le 1,3-butadiène est très majoritairement présent. Sachant que la société de polychloroprène se trouve dans le secteur Sud et qu'elle est reconnue pour émettre ce composé (voir fiche sur le site Internet du SPIRAL, www.lyon-spiral.org), il apparaît que les émissions liées à l'activité industrielle de cette société sont largement à l'origine des concentrations mesurées.

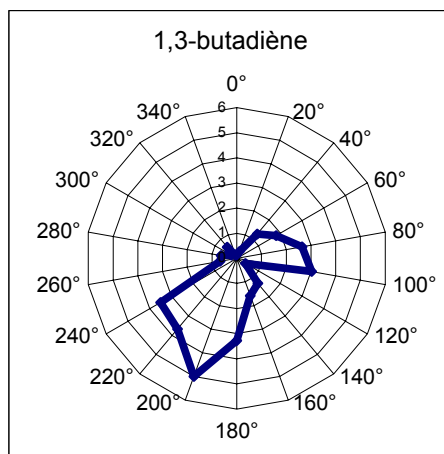


Figure 4.12 : Rose de pollution du 1,3-butadiène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Pour confirmer l'hypothèse émise précédemment selon laquelle une source nocturne ou une source dont le panache est ramené essentiellement pendant la nuit par vent favorable pourrait être à l'origine des teneurs enregistrées, la rose de pollution a été discriminée en 2 roses : une rose établie à partir des données nocturnes et une autre établie à partir des données diurnes (cf. figure 4.13). Pour cela, deux plages horaires de 6 heures ont été choisies en fonction des résultats précédents et de la figure 4.12.

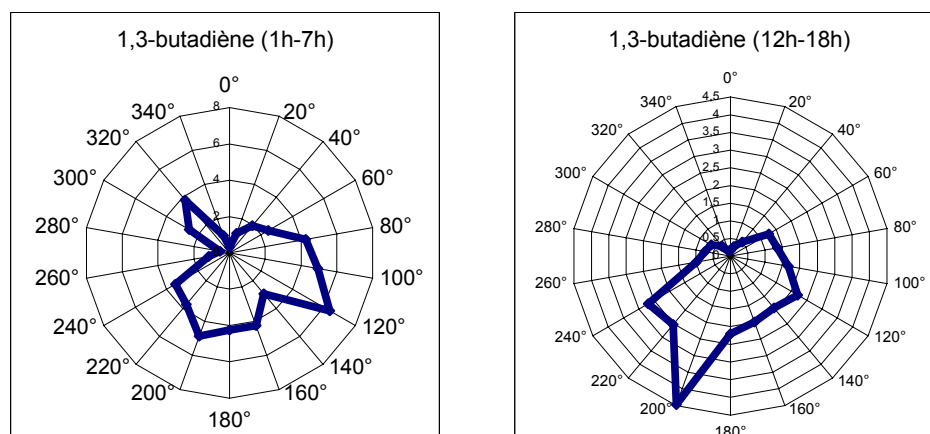


Figure 4.13 : Discrimination des valeurs nocturnes et diurnes pour le 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

D'après la figure 4.13, il est possible de constater que les valeurs diurnes sont très largement influencées par les émissions de l'usine de polychloroprène. Par contre, les valeurs nocturnes (plus importantes en termes de concentrations) sont

à la fois dues à cette usine mais aussi à une autre source située direction Sud-Sud-Est dont nous ne pouvons pas à ce stade des analyses préciser la nature.

□ L'ortho-xylène

L'ortho-xylène possède un profil caractérisé comme la somme du profil "type" de l'ensemble des composés et du profil du 1,3-butadiène (cf. figure 4.14). Compte tenu des sources potentielles se trouvant à proximité du site de mesure et du profil "type" que présente l'éthylbenzène, composé auquel il est habituellement fortement corrélé, aucune explication ne peut être, de prime abord, fournie. Compte tenu des émissions de l'usine de polychloroprène, une partie de la réponse pourrait résider dans le fait qu'il existe une coélution entre l'ortho-xylène et un composé chloré (le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ou un dichlorobutène).

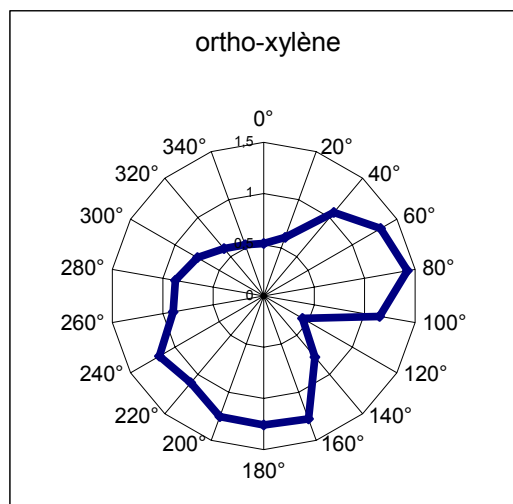


Figure 4.14 : Rose de pollution de l'ortho-xylène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4.4.2.2. Site de Strasbourg

Comme pour le site de Marseille, les profils des roses de pollution de l'ensemble des composés présentent une assez grande diversité. Peu de profils possèdent une représentation marquée susceptible d'être expliquée et beaucoup de composés possèdent un des deux profils type présents ci-dessous (cf. figure 4.15).

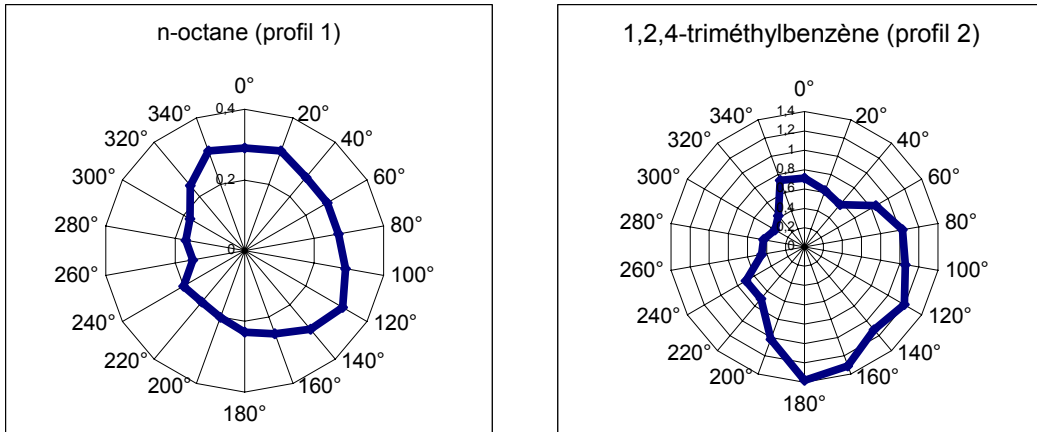


Figure 4.15 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Strasbourg (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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

□ Le 1,3-butadiène

Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour la direction Nord-Est de la rose de concentration (cf. figure 4.16). Son profil horaire journalier avait montré de très faibles teneurs diurnes accompagnées de très fortes valeurs au cours de la nuit. Il en avait été conclu que ce composé était certainement issu d'une source nocturne ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site récepteur. Or, la rose des vents de ce composé pointe en direction de l'usine de caoutchouc dont les émissions en 1,3-butadiène sont estimées à 10t/an (DRIRE Alsace). Il apparaît alors que les émissions liées à l'activité industrielle de cette usine soient en partie à l'origine des teneurs mesurées.

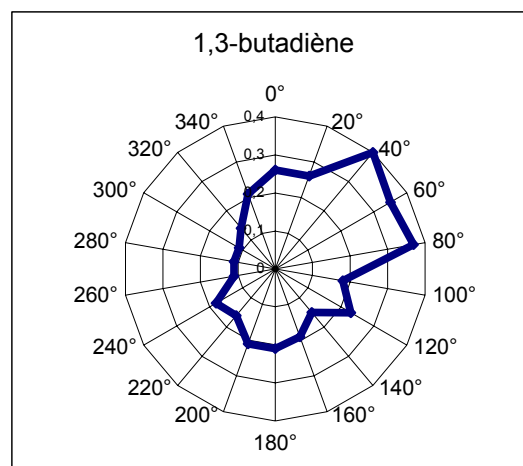


Figure 4.16 : Rose de pollution du 1,3-butadiène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ Le toluène

La rose de concentration pointe en direction du Sud (cf. figure 4.17), direction où se trouve une imprimerie. Les imprimeries étant reconnues pour émettre un tel composé, il est dès lors possible d'affirmer une nouvelle fois que les émissions liées à l'activité industrielle de cette imprimerie sont en partie à l'origine des concentrations mesurées.

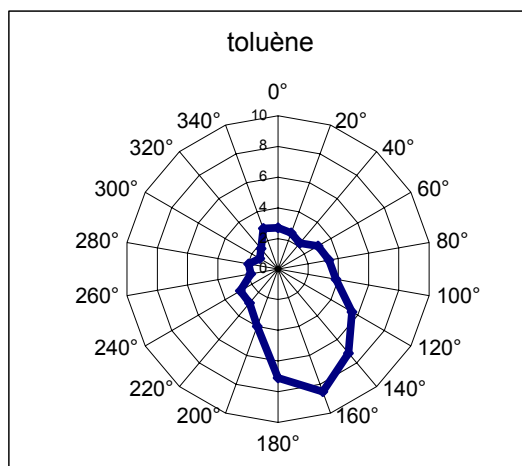


Figure 4.17 : Rose de pollution du toluène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4.4.2.3. Site de Marseille

Les 53 COVNM mesurés sur le site du Prado, présentent, compte tenu du tissu urbain dense et varié en termes de diversité de sources, un ensemble de profils de roses de pollution relativement variées. Il se dégage cependant deux profils type (cf. figure 4.18) et plusieurs profils singuliers. Globalement, les alcanes et les alcènes présentent le profil 1 et les aromatiques le profil 2.

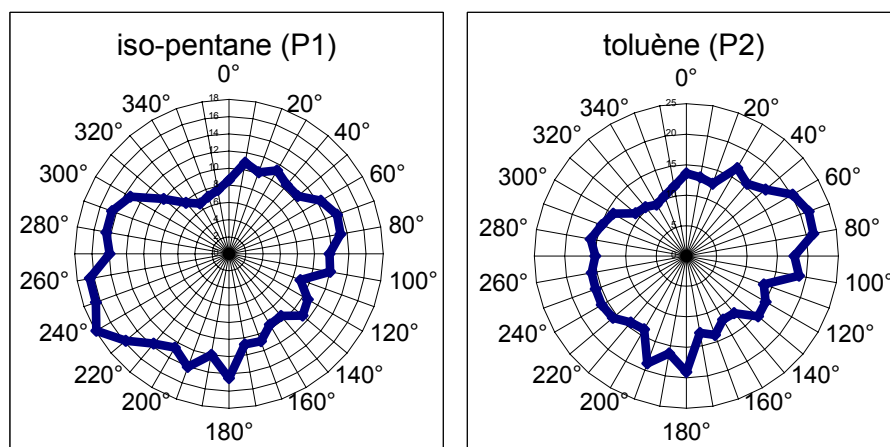


Figure 4.18 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Marseille (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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

□ Le benzène et le cyclohexane

Les roses de pollution de ces deux composés indiquent clairement une direction de vent nord-est pour laquelle les teneurs les plus élevées sont mesurées (cf. figure 4.19). Dans cette direction se trouve la vallée de l'Huveaune où se situe l'usine d'acide aminé dont les process utilisent notamment le benzène (émission évaluée à 71 kt en 2002, selon la DRIRE PACA, www.paca.drire.gouv.fr).

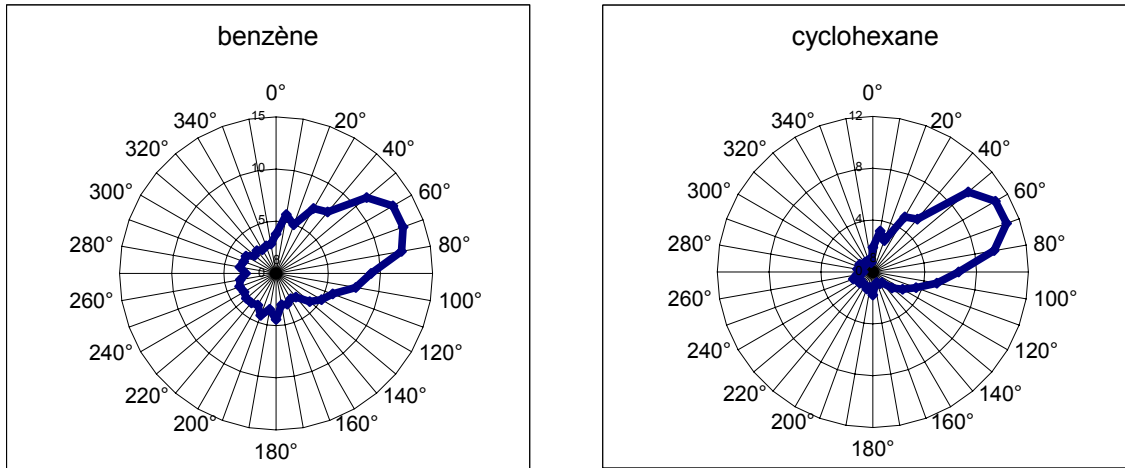


Figure 4.19 : Rose de pollution du benzène et du cyclohexane (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Lors de l'étude de la variation temporelle du benzène et du cyclohexane, il avait été mis en évidence que les fortes teneurs pour ces composés étaient mesurées en majorité la nuit. Or, comme nous l'avons précisé dans une analyse antérieure (cf rapport LCSQA de l'EMD n°9, 2004), sur la ville de Marseille, certaines nuits, une brise de terre souffle d'Est en Ouest. Ainsi les émissions de l'usine seraient transportées par la brise de terre, la nuit, le long du couloir de l'Huveaune jusqu'au site de mesure.

4.4.2.4. Site de Paris

Les COV mesurés sur le site des Halles présentent, pour quasiment tous les composés, un même profil pour leur rose de pollution (cf. figure 4.20). Seul l'isoprène de part sa source biotique et l'éthane dans une moindre mesure montrent un profil très légèrement différent. Ainsi, contrairement aux trois autres sites de mesure, il ne se dégage pas de profils singuliers. Il semble probable que la localisation du site un peu en retrait des sources liées au trafic urbain et l'absence de sources industrielles soient à l'origine de ce phénomène.

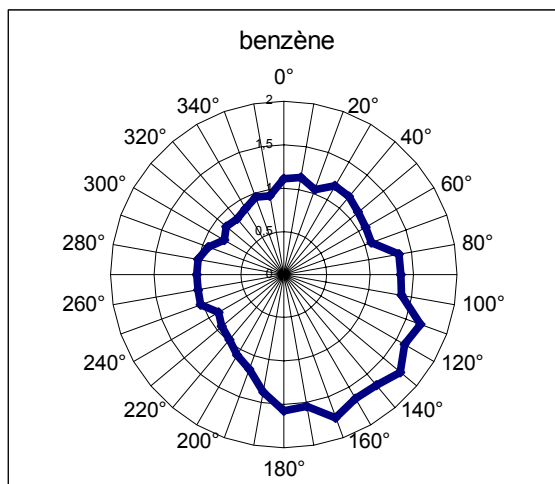


Figure 4.20 : Empreinte type des roses de pollution du site de Paris (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4.5. Analyses multivariées : utilisation de l'analyse en composante principale

Grâce aux analyses descriptives effectuées précédemment, quelques sources ont pu être mises en évidence. Nous nous proposons maintenant d'effectuer des analyses en composantes principales (ACP). Ce type d'analyse mathématique se situe à l'interface entre l'analyse descriptive et le calcul des contributions de sources. En effet, la bibliographie indique que la mise en évidence des contributions des sources aux teneurs mesurées sur un site peut être effectuée grâce aux ACP (Anderson et al., 2002 ; Guo et al., 2004). Chaque composante peut être vue comme une source de COV, et le poids des variables (les COV) dans chacune de ces composantes sera la contribution de la source pour chaque composé. Contrairement aux modèles type sources-récepteur ; l'ACP n'est certainement pas l'outil le plus puissant pour calculer la contribution des sources. De plus la possibilité d'obtenir des contributions négatives est un réel problème. Cependant, sa facilité d'utilisation et sa puissance de calcul nous permettront de confirmer certaines hypothèses précédemment évoquées. Le logiciel utilisé est STATGRAPHICS PLUS[®], logiciel permettant l'insertion de jeux de données présentant des données manquantes (particulièrement adapté aux données horaires environnementales). Les données de sortie de l'analyse ainsi que les abréviations utilisées sont décrites en annexe 7.

4.5.1. Analyse sur les données de l'été 2002 du site de Grenoble

Pour cette, l'ensemble le jeu de données de Grenoble a été fractionné de manière à utiliser seulement les données de concentrations de l'été 2002 (juin, juillet et août). Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise, est atteint pour 3 composantes principales (cf. annexe 8).

4.5.1.1. Le tableau des poids des variables

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

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

La majorité des composés possédant des valeurs positives significatives pour la deuxième composante sont des composés légers en C₄ et C₅. Parmi ces composés, il y a notamment le n-butane, l'iso-pentane et le n-pentane, trois composés majoritairement présents dans le profil "évaporation d'essence". Par conséquent, il est probable que cette composante soit l'image de la source "évaporation d'essence".

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

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

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

4.5.1.2. La distribution des variables

Après l'étude des poids des variables, la distribution des variables dans le plan formé par la première et la deuxième composante principale puis dans le plan formé par la première et la troisième composante principale a été étudiée (soit 78% de l'inertie). Cette distribution en trois dimensions, permet de classer l'ensemble des variables par nuages de points (cf annexe 8). Ainsi nous observons 5 nuages de points distincts auxquels s'ajoutent 4 composés ne présentant pas de corrélations particulières :

- Nuage 1 (vert) : éthane et propane
- Nuage 2 (rouge) : 1,3-butadiène et 1,2,3-triméthylbenzène
- Nuage 3 (rose) : iso-butane et n-butane
- Nuage 4 (bleu) : cis-2-butène, cis-2-pentène, 1-pentène, iso-pentane, n-butane, n-pentane, cis-2-butène, cis-2-pentène et n-hexane
- Nuage 5 (noir) : les autres composés
- Composés solitaires : éthylène, isoprène, acétylène et propène

Ainsi, nous retrouvons certains composés cités lors des analyses descriptives précédentes. Cependant, les nuages de points sont sensiblement différents par rapport à ceux de la première analyse ACP.

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

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

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

Le nuage 4 (bleu) comporte le reste de la famille des COV en C₄ et C₅. Les nuages 3 et 4 réunis comporte donc l'ensemble des composés présents dans le profil "évaporation d'essence". Par conséquent, il est probable que le nuage de points 4 soit, d'une part, en partie l'image de la source "évaporation d'essence" et d'autre part la fraction légère de la source "échappement automobile".

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

4.5.1.3. Conclusion

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

4.5.2. Analyse sur les données de l'hiver 2002-2003 du site de Grenoble

Pour cette deuxième analyse, les données de concentrations de l'hiver 2002-2003 (décembre, janvier et février) seront utilisées. Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise, est atteint pour 2 composantes principales seulement (cf. annexe 9).

4.5.2.1. Le tableau des poids des variables

Contrairement à l'analyse précédente, six composantes principales ont été observées. En effet, certains composés ont montré, pour la sixième composante, un comportement caractéristique d'une source originale.

Comme précédemment, pour la première composante, la plupart des composés présentent une valeur positive et significative se trouvant entre 0,15 et 0,21. Cette composante est, une nouvelle fois, associée à la source "échappement automobile". Le 1,3-butadiène, l'éthane, le propane et le n-hexane ont de très faibles valeurs pour cette composante et ne sont donc peu ou pas issus de la source "échappement automobile" ou sont issus majoritairement d'une ou plusieurs autres sources.

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

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

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

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

4.5.2.2. La distribution des variables

Pour cette analyse sur des données hivernales, un grand nombre de composés sont réunis dans un seul nuage de points (cf. annexe 9). Il s'agit de la famille des COV en C₄ et C₅ et des composés ayant de 6 à 9 atomes de carbone. Il semble donc qu'en hiver, les températures plus basses font que les composés en C₄ et C₅ sont moins issus de la source "évaporation d'essence". La fraction légère et la fraction lourde de la source "échappement automobile" sont donc mieux corrélées et forment un nuage de points important de par le nombre d'unités qui le compose.

Parmi les composés solitaires, il est possible de remarquer que, contrairement à l'analyse estivale, l'éthane et le propane ne sont pas du tout

corrélés. Ainsi, en hiver, il existe une source additionnelle aux fuites de gaz de ville pour le propane.

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

4.5.2.3. Conclusion

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

4.5.3. Conclusion sur les Analyses en Composantes Principales

Dans ce paragraphe, nous avons effectué deux analyses en composantes principales.: une analyse sur des données estivales et une analyse sur des données hivernales collectées sur le site de Grenoble.

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

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

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

4.6. Conclusion

Les analyses conduites dans cette partie ont permis d'exposer les résultats des analyses descriptives qui ont été réalisées sur les données de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de ces quatre sites de mesure et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France, des sites ruraux français a été effectuée. L'exposition des sites aux sources de COV a ainsi pu être quantifiée. Ainsi, le site de Marseille présente une exposition moyenne aux COV deux à trois fois plus importante que celles des sites de Paris, Grenoble et de Strasbourg.

Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution. Une grande majorité des composés semble être issue des sources liées au trafic automobile. Pour chaque site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été relevées pour le site de Marseille. Compte tenu de la brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille, il est possible d'en déduire que les teneurs nocturnes ont pour principale origine les émissions liées à l'usine d'acide aminé située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et Strasbourg. Les émissions à l'origine de ces dernières ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères.

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

5. EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES SOURCES

5.1. Introduction

Les derniers résultats de la partie 4 ont démontré que l'ACP telle que nous l'avons utilisée n'était certainement pas l'outil le plus puissant ni le plus adapté pour calculer la contribution des sources. La possibilité d'obtenir pour certains profils de sources des contributions négatives pour certains composés est un réel problème. Ainsi, la quantification des contributions des sources telle que nous souhaitons l'obtenir n'a pas pu encore être réalisée. Pour effectuer ces

quantifications, dans cette quatrième partie, des modèles type sources-récepteur seront employés. Nous utiliserons les modèles CMB et PMF. L'utilisation de ces deux modèles requiert un important travail préparatoire (CMB) et un grand esprit d'analyse et quelques notions de programmation (PMF). C'est pourquoi dans un souci de concision, seules les étapes importantes et les résultats majeurs seront par la suite commentés. Dans le but de comparer les résultats des deux modèles, lorsque cela sera possible, un traitement identique sera pratiqué sur les données d'entrées (discrimination sur différents pas de temps). Les données relatives au site de Paris ayant été acquises plus tardivement, les travaux de modélisation ne porteront que sur les données des sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Compte tenu de l'abondante bibliographie et de l'expérience acquise au sein du laboratoire (Badol, 2005), nous avons, débuté ce travail d'évaluation des contributions à l'aide du modèle CMB.

5.2. Les modélisations CMB

5.2.1. Travail préparatoire

Comme cela a été exposé dans la précédente partie, les jeux de données de Grenoble (Champagnier) et Strasbourg (Schiltigheim) sont sensiblement identiques : les campagnes de mesures ont commencé à un mois d'intervalle (respectivement février et mars 2002) sur une liste identique de 31 COV. Le jeu de données de Marseille (Prado) est quant à lui plus important puisque 53 composés ont été mesurés à partir de juin 2001. Le manque de données dans la littérature sur des profils de sources avec ces 53 composés et la nécessité d'harmoniser les jeux de données nous ont conduit à utiliser, quel que soit le site, une liste commune de 31 COV (ceux de l'annexe VI de la directive 2002/3/CE) dont la présence dans les profils des sources est mieux renseignée.

5.2.1.1. Mise en forme des données de concentrations

La mesure horaire sur les trois sites de mesure a permis l'obtention de plusieurs milliers d'échantillons. Une modélisation sur chaque échantillon n'est pas envisageable et une agrégation des données sous forme de moyennes a été pratiquée. Des modélisations ont ainsi été réalisées sur différentes échelles de temps. Compte tenu de la forte sensibilité du jeu de données à la saisonnalité (cf. partie 4), une discrimination saisonnière a été réalisée. Ainsi, nous avons obtenu des échantillons de teneurs moyennes représentant des moyennes horaires hivernales et estivales. De même, des moyennes mensuelles ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la contribution des sources aux teneurs en COV sur l'ensemble de la campagne de mesure pour les trois sites. Pour ce qui est des incertitudes attribuées aux teneurs ambiantes, suite aux travaux de Badol (2005), elles ont été fixées pour l'ensemble des composés à $\pm 10\%$.

5.2.1.2. Les profils de sources

Comme cela a été exposé au dans un précédent rapport (rapport LCSQA de l'EMD n°9, 2004) lors de l'établissement de quelques profils type, ces derniers regroupent les fractions massiques de chacune des espèces. Cependant, les profils issus de la littérature ne comportent pas toujours les 31 COV de notre étude. A l'opposé, des données sur d'autres composés sont parfois connues. Par

conséquent, la somme des fractions massiques n'est pas toujours égale à 1. Or, l'application du modèle CMB implique que cette somme soit égale à 1. Ainsi, pour certains profils, nous avons effectué une normalisation des profils de manière à obtenir les sommes des fractions massiques pour les 31 COV communs à l'ensemble de nos jeux de données égales à 1. L'ensemble des profils de sources est donné en annexe 9. Pour la suite, nous avons décidé de présenter les profils en fonction de leur provenance.

□ Les profils issus de la bibliographie

La majorité des profils que nous avons utilisés pour les modélisations CMB proviennent de la bibliographie (base de données GENEMIS, <http://genemis.ier.uni-stuttgart.de/> ; Fujita et al., 1995 ; Scheff et al. 1996 ; Duffy et al., 1999 ; Passant, 2002 ; Hellen et al., 2003 ; Na et al., 2004). Pour une activité (source d'émission) donnée, la moyenne des profils disponibles est considérée lorsque ces profils sont relativement semblables. Les incertitudes alors associées à ces nouveaux profils sont définies comme étant les coefficients de variations (CV) de la fraction massique de chacune des espèces. A l'opposé lorsque les profils, pour une même source, sont trop différents, nous avons décidé de ne pas les fusionner (4 profils différents pour la source "chauffage domestique" par exemple). Il existe donc plusieurs profils utilisables pour une même activité lors des modélisations. Pour résumer, les profils des sources "échappement automobile", "évaporation d'essence", "fuites de gaz", "usage de solvants", "chauffage domestique" et "imprimerie" sont issus de la bibliographie.

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

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

□ Les profils originaux

Pour certaines industries, nous ne disposons pas des profils associés à leurs émissions de COV. Il nous a donc fallu établir différents profils de source à partir de :

- certaines observations et conclusions des analyses de la partie 4
- teneurs ambiantes extrêmes mesurées et des proportions relatives des composés majoritaires pouvant être associés aux sources à l'origine de ces teneurs, dans des conditions météorologiques singulières ou des pas de temps caractéristiques

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

- l'usine produisant le polychloroprène (Grenoble)
- l'usine d'acide aminé (Marseille)
- l'usine de caoutchouc synthétique (Strasbourg).

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

5.2.2. Mise en œuvre du modèle CMB

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

5.2.2.1. La méthode de sélection des espèces

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

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

5.2.2.2. La méthode de sélection des profils de sources

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

des sources donnant des estimations de contributions négatives et des erreurs standard plus grandes que la valeur de la contribution (Fujita, 1995). En effet, bien que présentes sur l'aire d'étude, certaines sources peuvent ne pas contribuer significativement aux teneurs ambiantes.

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

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

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

5.2.3. Résultats des modélisations CMB

Dans cette partie, seuls les résultats du CMB issus de données agrégées sur différents pas de temps seront explicités. Nous avons procédé à des modélisations hivernales et estivales pour les trois sites de mesure. De même, des modélisations sur des moyennes mensuelles ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la contribution des sources aux teneurs ambiantes en COV sur l'ensemble de la campagne de mesure des trois sites.

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

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

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

A noter que pour le site de Grenoble, suite aux analyses conduites dans la partie 4, nous avons choisi d'intégrer un profil supplémentaire associé aux fuites de GPL (propane commercial dans notre cas). Ainsi, pour ce site, la dénomination "fuites de gaz" englobe les fuites de gaz de ville et les fuites de GPL.

L'ensemble des dénominations des sources qui ont influencé les sites récepteurs est donné dans le tableau 5.1. L'ensemble des profils utilisés est donné en annexe 9.

Tableau 5.1 : Dénomination des sources

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

5.2.3.1. Modélisations des évolutions saisonnières

5.2.3.1.1. Contributions saisonnières globales de chaque source

Pour les trois sites, une variation significative de la contribution de chaque source peut être observée pendant le passage de la période estivale à la période hivernale (cf. figure 5.1 et le récapitulatif des valeurs dans le tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Récapitulatif du pourcentage relatif de la contribution estivale et hivernale des différentes sources sur les trois sites de mesure

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

Comme il avait été possible de le percevoir dans la partie 4, la saisonnalité joue un rôle important notamment dans les contributions établies pour chacune des sources. Nous débuterons l'analyse des contributions par l'étude de la variation saisonnière des contributions des différentes sources pour l'ensemble des sites de mesure. Pour cela deux périodes distinctes seront utilisées : l'été (juin, juillet et août) et l'hiver (décembre, janvier et février).

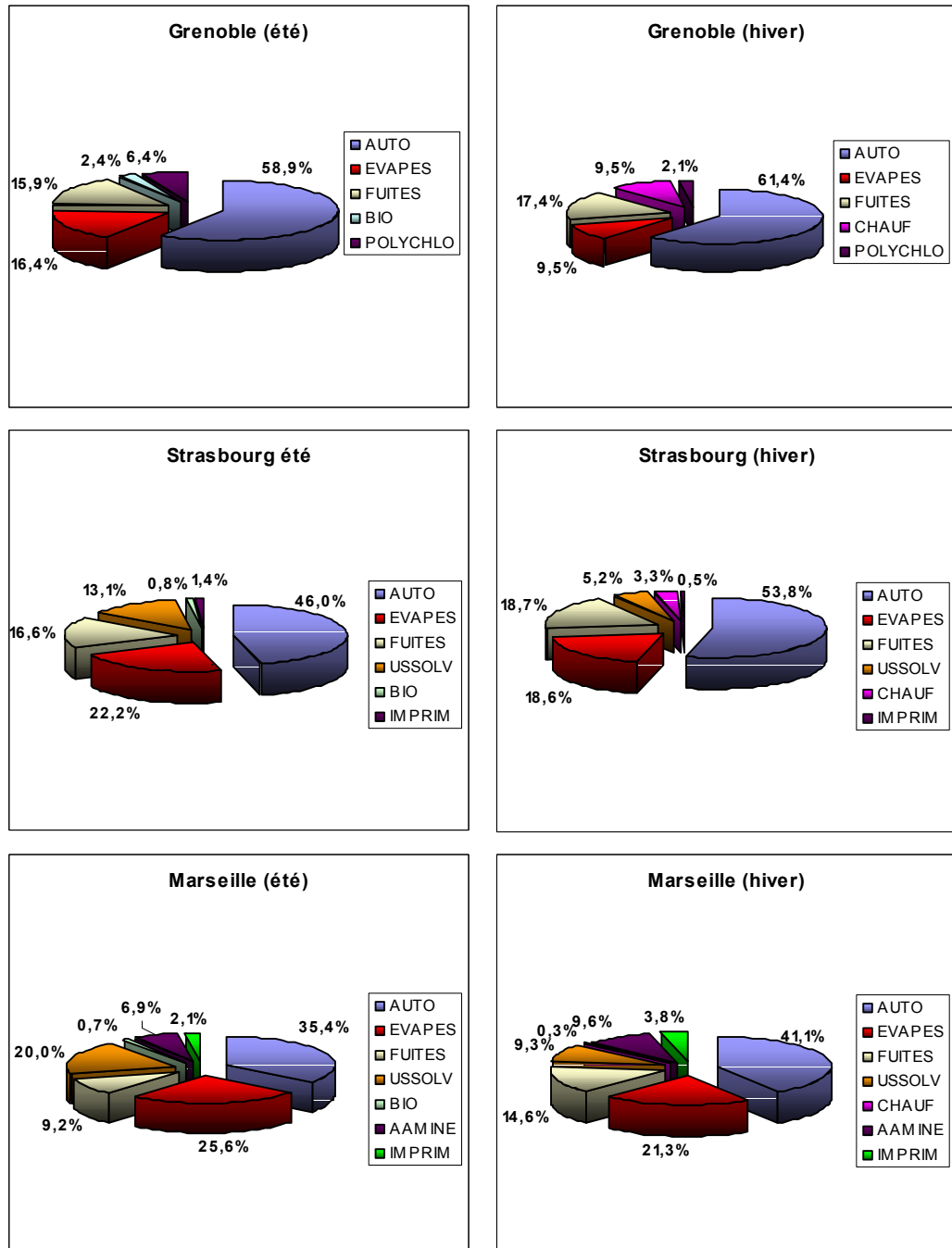


Figure 5.1 : Contributions estivales et hivernales de l'ensemble des sources influençant les trois sites de mesure

□ La source "échappement automobile"

Quel que soit le site de mesure, la source échappement automobile est la plus importante (de 35,4 à 61,4% des contributions totales selon la saison et le site) en termes de contribution de sources. De plus, les résultats du tableau 5.2 montrent une variation saisonnière du pourcentage relatif de la source échappement automobile avec des contributions plus fortes pendant les mois d'hiver.

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

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

□ La source "évaporation d'essence"

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

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

Pour la source "évaporation d'essence", l'étude d'Hellén et al. (2003) montre des contributions plus faibles pour cette source ($\approx 10\%$) mais proposent également un profil "carburant liquide". Ce dernier profil représente une source dont le profil serait celui de l'essence liquide. Ainsi, pour cette étude, en ajoutant la contribution de la source "évaporation d'essence" et de la source "carburant liquide", nous obtenons une contribution cumulée variant entre 20 et 25%. Pour l'étude française de Badol (2005), les contributions de la source "évaporation d'essence" varient entre 18 et 34%. Nos résultats se situent donc dans la moyenne de ceux présents dans la littérature.

□ La source "fuite de gaz"

Généralement, la source "fuite de gaz" n'est pas celle à laquelle on attribue, généralement, une part importante dans la pollution urbaine. Cependant, l'étude

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

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

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

□ La source biotique

En ce qui concerne la part de la source biotique dans les concentrations totales en COV, elle n'est quantifiable que pendant la période estivale. Ceci est en accord avec le fait que l'isoprène, composé comptant pour 100% dans le profil de source biotique, est davantage émis lorsque l'ensoleillement est plus intense et que la température est plus élevée. Les résultats du tableau 5.2 montrent notamment un pourcentage non négligeable (2,4%) pour cette source sur le site de Grenoble. Ce pourcentage est dû au faible nombre de sources (de type urbaines et/ou industrielles) influençant ce site et au tissu végétal dense à proximité (forêts). Etonnamment, sur le site de Marseille, compte tenu de l'intensité et du grand nombre de source et du caractère très urbain du site, la part de la source biotique reste parfaitement quantifiable.

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

□ La source "chauffage domestique"

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

inséré pour les modélisations estivales mais que le modèle CMB n'a pas pu alors calculer une contribution significative pour ce profil.

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

□ La source "usage de solvants"

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

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

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

□ Les autres sources

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

La source "imprimerie/encre" est présente sur les sites de Marseille et de Strasbourg. La part de cette source est relativement faible quelle que soit la saison. Dans la partie 4, l'hypothèse d'un apport ponctuel de cette source notamment au niveau des concentrations du toluène mesuré sur le site de Strasbourg avait été relevée. Ainsi, les contributions très faibles calculées par le CMB (moins de 1,5%) confirment l'extrême rareté de l'apport de la source "imprimerie" sur le site de Strasbourg. Pour Marseille, il semble que ce soit la taille modeste des imprimeries situées à proximité du site qui soit à l'origine de la part relativement faible prise par cette source.

Bien que son profil d'émission ne soit constitué que de deux composés, la contribution de la source relative à l'usine synthétisant le polymère à base de chloroprène de Champagnier a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution saisonnière de cette source varie de 2,7 à 6,4%. Compte tenu du caractère presque exclusif avec lequel est représenté le 1,3-butadiène dans le profil relatif à l'usine de polychloroprène et compte tenu de la dangerosité de ce composé, nous avons discriminé la part de chacune des sources dans la concentration totale du 1,3-butadiène. Pour les deux saisons, la modélisation de ce composé est optimale (RATIO C/M =1). Ainsi, après calcul, les émissions de

l'usine de polychloroprène compte pour 57 et 80% de la concentration totale du 1,3-butadiène respectivement pour les périodes hivernales et estivales.

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

Compte tenu du caractère très spécifique de chacune de ces trois sources industrielles aucune comparaison avec les données de la littérature ne pourra être effectuée.

5.2.3.1.2. Evolution horaire de la contribution relative des sources selon la saisonnalité, étude de cas particuliers

- Evolution horaire de la contribution relative de chaque source en fonction de la saisonnalité

Compte tenu de l'importante variation horaire de l'intensité de certaines sources telles que l'échappement automobile, pour la suite de cette étude, nous avons décidé d'étudier l'évolution horaire de la contribution de chaque source et de discriminer cette étude en fonction de la saison. Pour cela, nous avons effectué des modélisations sur les concentrations moyennes calculées à partir des teneurs mesurées chaque heure de la journée pour les mois d'été (juin, juillet et août) et les mois d'hiver (décembre, janvier et février). A noter qu'à notre connaissance ce type d'étude n'est pas présent dans la littérature.

La figure 5.2 montre que, pour le site de **Marseille**, la représentation graphique de cette évolution est très différente entre l'hiver et l'été. En effet, l'évolution journalière hivernale est relativement stable au cours de la journée alors que l'évolution estivale est beaucoup plus marquée.

Ce dernier profil présente notamment une part relative de la source "échappement automobile" directement corrélée avec l'activité automobile (présence d'une double vague caractéristique). En outre, pendant la journée, en été, la contribution de la source "évaporation d'essence" dépasse parfois la contribution de la source "échappement automobile" (contribution >30%). Ceci est observé en particulier entre 11 et 16h et tend à prouver que les variations de température agissent directement sur les émissions et donc sur la contribution des sources (surtout si elles sont de nature évaporable). La source relative à l'usine d'acide aminé présente, elle aussi, une évolution particulière. En effet, la part nocturne relative à cette source est bien plus importante (x3) que la part diurne. Ceci peut s'expliquer par la convergence de deux phénomènes : des émissions nocturnes plus élevées (cf. profil horaire du 1,3 butadiène dans la partie 4) et une diminution de la part des sources issues du trafic automobile.

De part sa stabilité, il est plus difficile d'extraire un comportement singulier dans le profil de l'évolution horaire hivernale de contribution des sources d'émission sur le site de Marseille. Cependant, il est possible de remarquer que, pour la source "chauffage domestique", le modèle CMB n'a pu modéliser une contribution de source quantifiable que pendant quatre différentes heures dans la journée (13, 15, 16 et 17h). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces heures

sont caractérisées par une activité anthropique modérée (trafic automobile moins dense notamment) permettant l'émergence de cette source. Pour la source relative aux fuites de gaz, le profil de variation de l'intensité de la part de cette source est très proche de l'évolution horaire de la teneur en éthane sur ce même site. Ainsi, en considérant une intensité de fuite constante, ce profil de variation peut s'expliquer par une hauteur de couche de mélange plus faible et à une diminution de la part relative des sources issues du trafic automobile.

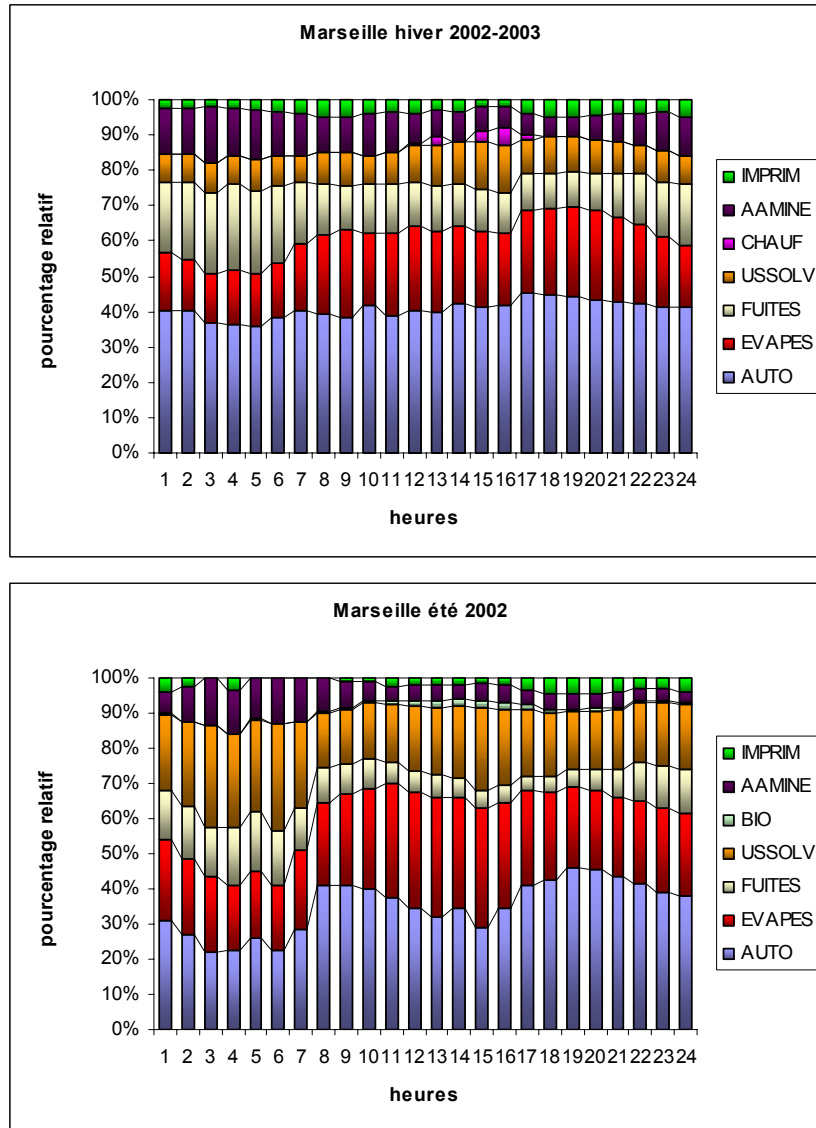


Figure 5.2 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Marseille

La figure 5.3 montre que, pour le site de **Strasbourg**, les représentations graphiques (hivernale et estivale) de l'évolution horaire de la contribution de l'ensemble des sources sont peu différentes. Le profil hivernal est néanmoins un peu plus marqué par l'activité automobile avec, en particulier, une contribution hivernale de la source "échappement automobile" sous la forme d'un profil avec une double vague caractéristique.

Sur les deux représentations graphiques, nous pouvons constater un comportement très singulier pour la source "imprimerie". Il n'est possible de la quantifier significativement que seulement à quatre reprises : à 4 et 5h l'été et à 3 et 6h l'hiver. Ainsi, la part atteinte par cette source dépasse 25% de la concentration totale à 5h durant l'été. Si l'on se réfère aux résultats de la partie 4, il est possible de confirmer l'hypothèse de rares et très intenses épisodes de forte pollution dus à l'imprimerie se trouvant au Sud du site récepteur. La rareté de ce phénomène est liée à la rareté d'un régime de vent particulier soufflant du Sud vers le Nord dans la région de Strasbourg.

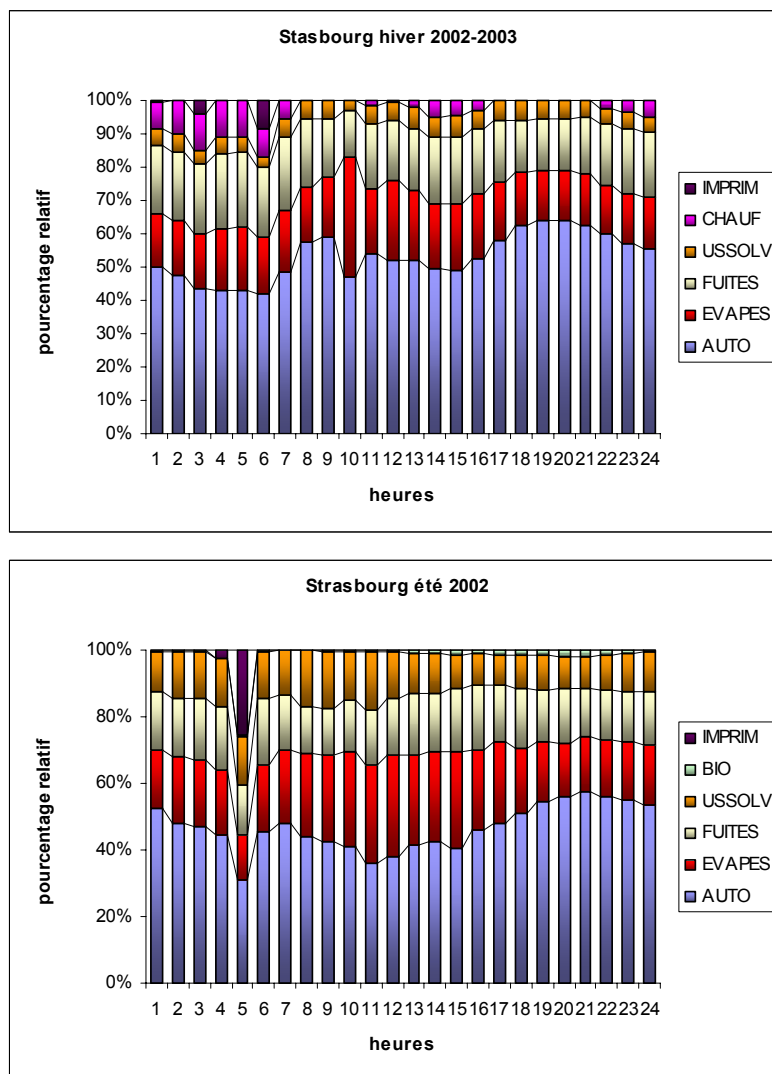


Figure 5.3 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg

Pour expliquer la contribution extrêmement forte de 25% à 5h l'été pour la source "imprimerie", nous avons attentivement examiné les données de concentrations des 31 composés pour cette plage horaire. Le toluène, principal composé du profil de la source "imprimerie", présente une concentration de $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 5h le 15 juin 2002. Cette seule teneur multiplie par trois la concentration moyenne du toluène à cette heure. Afin de mieux appréhender l'importance d'une valeur

exceptionnelle sur les résultats des modélisations, nous avons effectué une modélisation sans cette valeur exceptionnelle. Le résultat est présenté sur la figure 5.4.

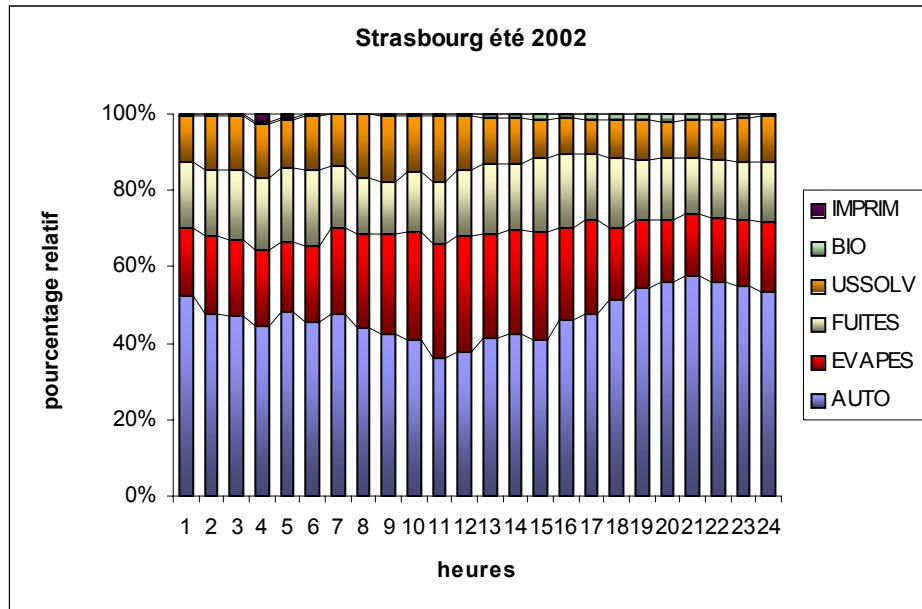


Figure 5.4 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg : suppression d'une valeur extrême

Par comparaison avec la figure 5.3, il est possible de constater que la contribution de la source "imprimerie" est passée à 5h de 25% à 1%. Ainsi une seule teneur exceptionnelle peut très largement influencer la contribution relative d'une source. Par conséquent, il apparaît, au travers de cet exemple, l'importance d'analyser avec précision et attention l'ensemble des résultats obtenus.

Enfin, la figure 5.5, à travers la représentation estivale et hivernale des contributions de source du site de **Grenoble**, montre des phénomènes encore non observés jusqu'ici.

Tout d'abord la représentation hivernale permet de mettre en évidence une contribution de la source "chauffage domestique". Cette source est pourtant généralement absente des études de répartition des sources par modèle CMB car elle est très difficile à modéliser. Il semble donc que la relative simplicité du site de Grenoble (peu de sources influençant les teneurs) permet l'émergence de la contribution de cette source. Cette dernière est relativement stable au cours de la journée à l'exception des heures de circulation maximale. En effet, pendant ces heures, la source "échappement automobile" prend beaucoup plus d'importance réduisant ainsi la contribution relative des autres sources. D'autre part, les températures basses mesurées sur le site de Grenoble induisent une contribution minimale de la source "évaporation d'essence" tout au long d'une journée hivernale type. Ainsi, la part de cette source est en moyenne six fois moins élevée que celle de la source "échappement automobile".

La représentation graphique estivale montre, quant à elle, deux phénomènes liés aux heures de la journée. En effet, pendant les heures diurnes, une proportion

non négligeable (jusqu'à 7%) des teneurs totales est expliquée par la source biotique. Cette proportion paraît d'autant plus forte qu'elle n'est due seulement qu'aux teneurs en isoprène, seul composé présent dans le profil de la source biotique. Par conséquent, comme pour la source "chauffage domestique", il semble que le nombre restreint de sources influençant le site récepteur permette la nette émergence d'une telle source. En outre, le caractère rural du site de Grenoble est un facteur supplémentaire pour l'obtention d'une émission (et donc d'une contribution) accrue de la source biotique.

A l'opposé, la source associée à l'usine de polychloroprène (95% 1,3-butadiène et 5% ortho-xylène) n'influe, sur les teneurs globales, que pendant la période nocturne. Sa contribution est alors importante et dépasse notamment 20% à 8h. Compte tenu du relief à proximité du site récepteur, seuls des phénomènes de convections particuliers peuvent expliquer de tels résultats.

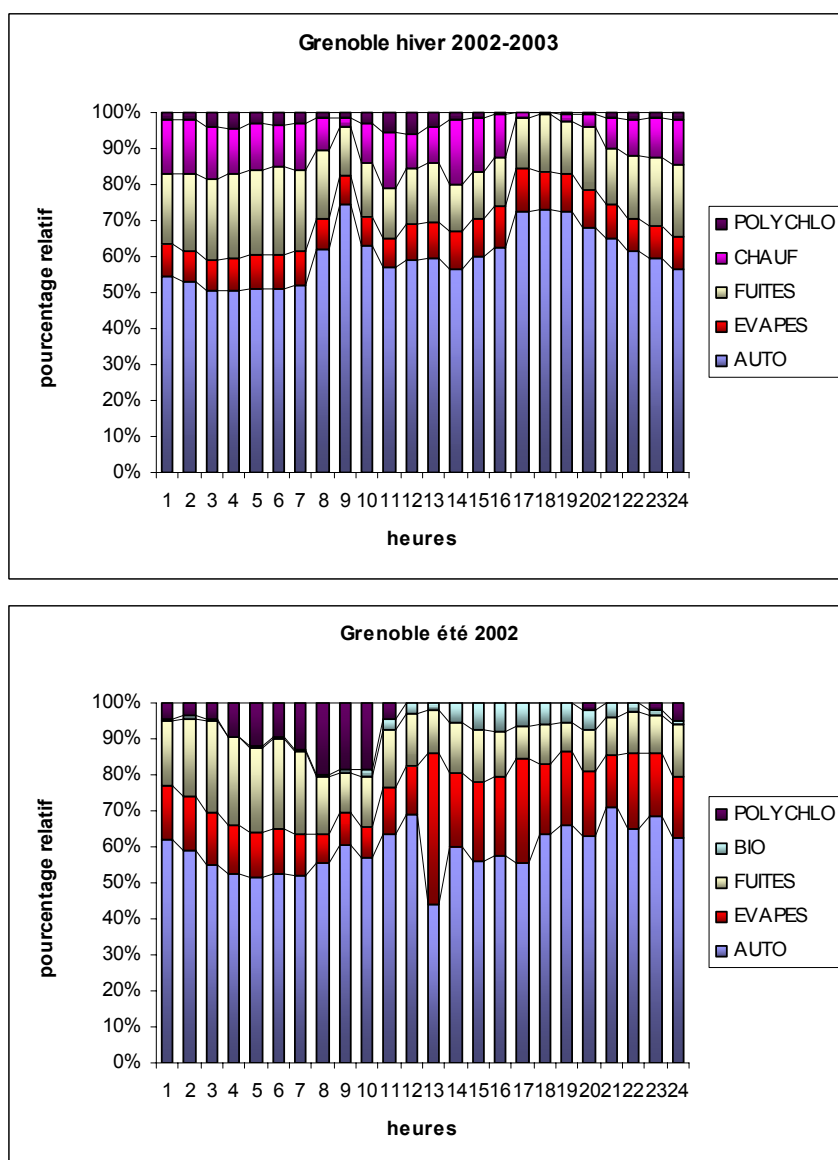


Figure 5.5 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Grenoble

□ Evolution horaire individuelle des sources en fonction de la saisonnalité
 Dans cette partie, les variations journalières de la concentration de quelques sources ont été étudiées. Pour cela, nous avons utilisé la concentration modélisée à chaque heure de la journée pour chaque source (une des données de sortie du modèle CMB).

En ce qui concerne l'évolution journalière de la source "échappement automobile", quel que soit le site de mesure, les résultats de la modélisation CMB décrivent un profil avec une "double vague" avec un premier maximum le matin et un second l'après-midi (cf. figure 5.6). Seule cette source présente un tel comportement. Dans la partie 4, la même variation journalière avait caractérisé l'évolution de la concentration de la majorité des composés. Ce résultat confirme donc les hypothèses émises précédemment : la majorité des composés sont influencés par le trafic urbain et en particulier par la source "échappement automobile" (notamment pour les sites de Grenoble et de Strasbourg). Pour le site de Marseille, cette affirmation semble plus discutable car la part relative de la source "échappement automobile" diminue jusqu'à 35,4% en été. Par conséquent, bien que réduite en été, l'importance de cette source reste suffisamment grande pour influencer le profil journalier de la majorité de composés. A travers ce résultat, nous pouvons voir que l'examen du profil journalier des composés (partie 4) n'est pas suffisant pour affirmer que la majorité des composés a pour principale origine le trafic urbain et en particulier l'échappement de véhicule.

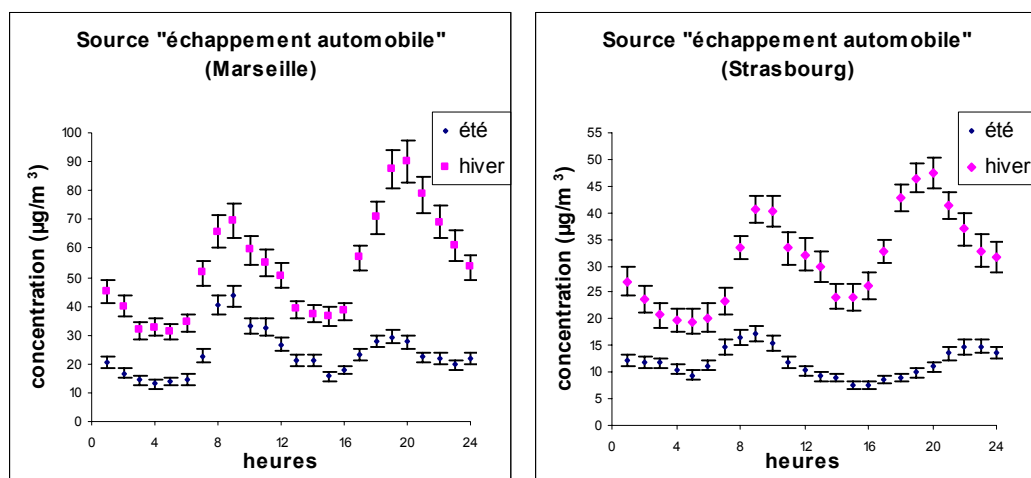


Figure 5.6 : Variation saisonnière des contributions estivales et hivernales de la source "échappement automobile" des sites de Marseille et de Strasbourg (barres d'erreurs associées = erreur standard)

L'examen de la figure 5.6 montre également que les concentrations modélisées en hiver pour la source "échappement automobile" sont plus fortes que celles modélisées en été. De plus les profils estival et hivernal montrent une différence sensible pour la deuxième vague. Il apparaît donc qu'en plus de la variation horaire de la source, les conditions de dispersion jouent également un rôle important dans les concentrations mesurées. Ainsi, la différence saisonnière observée peut être expliquée (si on considère une relative stabilité de l'émission liée à cette source) par une couche d'inversion basse (nocturne) pour la fin

d'après midi en hiver diminuant la hauteur de couche de mélange et entraînant une augmentation des concentrations. A l'opposé, une couche d'inversion élevée (diurne) pour la fin d'après midi en été augmente la couche de mélange et entraîne, ainsi, une diminution des concentrations par un effet de dilution plus important (Seinfeld et Pandis, 1997).

En ce qui concerne l'évolution journalière de la source "usine d'acide aminé" présentée sur la figure 5.7, nous pouvons observer un profil singulier avec de fortes concentrations nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (phénomène surtout estival). Un profil d'évolution horaire des concentrations très semblable a déjà été rencontré dans la partie 4 pour deux composés (benzène et cyclohexane). Par conséquent, en accord avec leur temps de vie atmosphérique (4,7 jours et 20 heures pour le benzène et le cyclohexane respectivement) et leur temps de transport (environ une heure pour une brise de terre de 2m/s), les concentrations de ces composés ont en partie pour origine les émissions liées à l'usine d'acide aminé située à l'Est de Marseille. Comme pour la source "échappement automobile", il est possible d'observer une différence de profil en fin d'après midi. A partir de cette observation, il est possible de mettre en évidence, une fois de plus, que les teneurs mesurées pour un composé sont le résultat de la conjonction de deux phénomènes principaux :

- une variation de l'intensité des sources d'émission
- une variation des phénomènes de dispersion (variation de la hauteur de couche de mélange notamment)

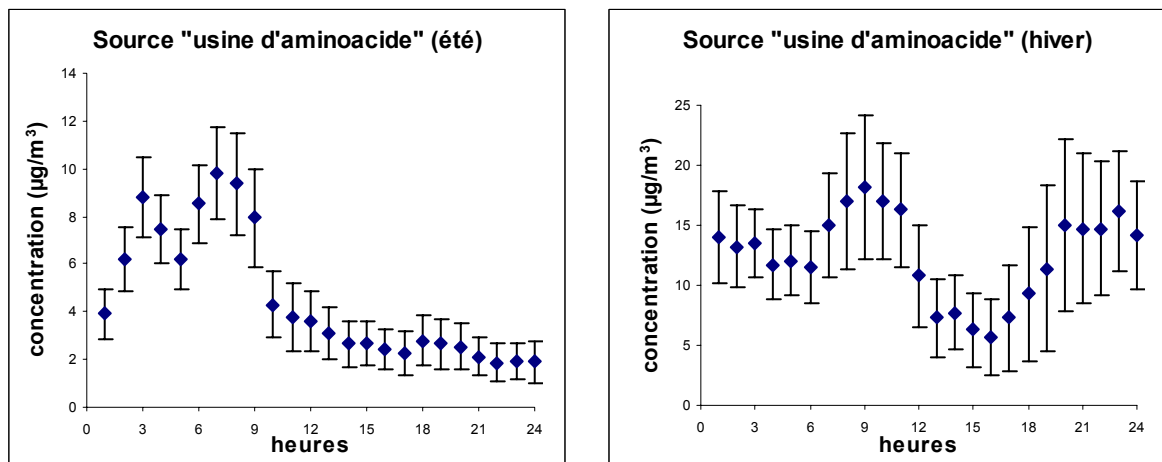


Figure 5.7 : Variation horaire de la contribution de la source "usine d'acide aminé" (AAMINE) du site de Marseille en été et en hiver

Compte tenu du caractère majoritaire avec lequel est représenté le benzène dans le profil relatif à l'usine d'acide aminé et compte tenu de son caractère cancérigène, nous avons discriminé la part de chacune des sources dans la concentration totale du benzène afin d'évaluer l'apport de la source "usine d'acide aminé". Pour les deux saisons, la concentration de ce composé est surévaluée de 20% (RATIO C/M =1,2). Cependant, si l'on considère que le CMB a surévalué de manière homogène la part de chacune des sources participant aux teneurs en benzène, nous pouvons tout de même calculer l'apport de la source "usine

d'acide aminé". Ainsi, après calcul, les émissions de cette usine compte pour 56 et 51% de la concentration totale du benzène respectivement pour les périodes hivernales et estivales.

5.2.3.2. Modélisations des évolutions sur l'ensemble de la campagne

5.2.3.2.1. Contributions sur l'ensemble de la campagne de chaque source

Pour mieux appréhender les variations de la contribution de chaque source durant l'ensemble de la durée de la campagne de mesure sur les trois sites récepteurs, des concentrations moyennes mensuelles ont été calculées. La figure 5.8 présente le résultat des modélisations effectuées sur ces moyennes mensuelles.

La base de données issue du site de Marseille est incomplète : neuf mois sur l'ensemble de la campagne (31 mois) ne présente pas de données. Par conséquent, aucune modélisation n'a pu être pratiquée pour les mois de décembre 2001, mars, avril et août 2002 et mars, avril, octobre, novembre et décembre 2003. Ainsi, le suivi mois à mois des contributions des sources est rendu difficile et les résultats ne seront pas exploités.

A partir des résultats des modélisations effectuées sur les moyennes mensuelles des sites de Grenoble et Strasbourg (figure 5.8), il n'est pas possible de distinguer une réelle tendance répétitive entre les mêmes mois de deux années différentes pour un même site. Globalement, la représentation graphique de l'évolution mensuelle des contributions relatives des sources du site de Strasbourg présente un profil plus erratique que celle du site de Grenoble. Cette constatation se justifie par le fait que sur ce dernier peu de sources influencent les teneurs.

Pour le site de Strasbourg, nous pouvons remarquer que la saisonnalité influe beaucoup sur la contribution de trois sources. Par exemple, la source (de nature évaporable) "usage de solvants" présente une contribution nettement plus importante lors des périodes estivales lorsque la température plus élevée permet une évaporation accrue. Il en est de même pour la source "évaporation d'essence" et il est possible de remarquer que la contribution est encore accrue lors de l'été 2003 (canicule).

Enfin, parmi les quatre saisons, seul l'été permet d'avoir une contribution quantifiable pour la source biotique mais elle reste toujours très faible. Ainsi, les températures clémentes printanières et automnales ne suffisent pas à produire assez d'isoprène pour que la source biotique possède une contribution suffisante pour être modélisée correctement par le modèle CMB.

Pour le site de Grenoble, l'élément d'évolution notable concerne les variations de contribution de la source "chauffage domestique" et de la source biotique. En effet, ces sources sont exclusivement présentes sur une seule saison. La source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pour les mois de décembre, janvier et février. Ce sont les mois les plus froids de l'année requérant un chauffage accru. La source biotique est, quant à, elle une source exclusivement estivale. En outre, les contributions de cette source sont plus fortes durant l'été 2003, l'été de la canicule.

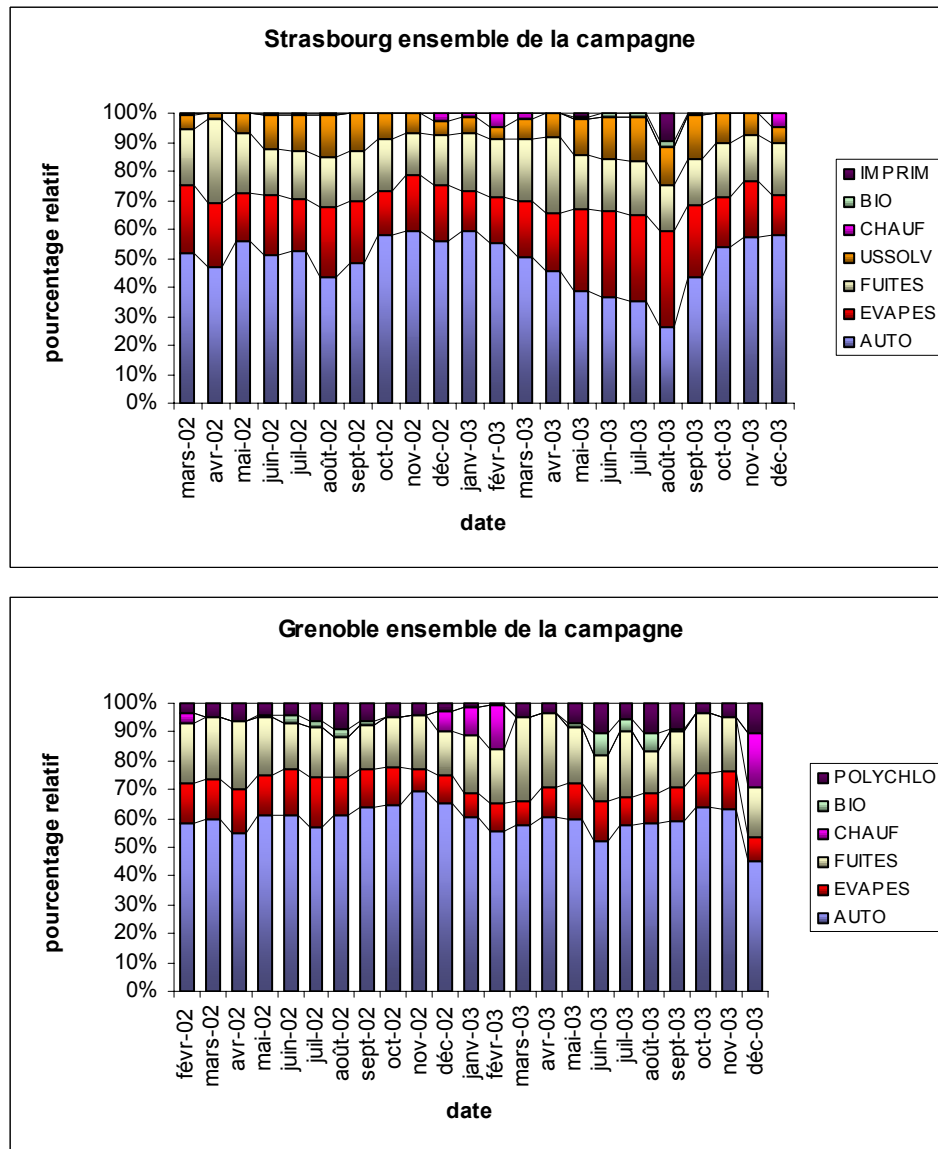


Figure 5.8 : Contributions relatives de l'ensemble des sources sur toute la campagne pour les sites de Strasbourg et Grenoble

5.2.3.2.2. Evolution annuelle de la contribution des sources : application à l'étude d'un phénomène climatique exceptionnel

Dans cette partie, nous allons, à partir de l'étude de l'évolution mensuelle des contributions (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des sources pour évaluer l'importance d'un phénomène climatique exceptionnel : la canicule de l'été 2003. Pour cela, l'évolution de la contribution modélisée pour la source biotique sur les sites de Strasbourg et de Grenoble sera utilisée.

La figure 5.9 montre qu'en accord avec l'environnement végétal plus dense à proximité du site de mesure, les contributions de la source biotique de Grenoble sont plus élevées que celles modélisées sur le site de Strasbourg. De plus, lors de l'été 2003, les contributions ont été nettement plus fortes, sur le site de Strasbourg comme sur le site de Grenoble, que lors de l'été 2002. Par exemple, pour le site de Grenoble les valeurs de contributions de juin et août 2003 sont respectivement 5 et 3 fois plus importantes que les valeurs des mois

correspondants de l'année 2002. Par conséquent, un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les émissions de certaines sources.

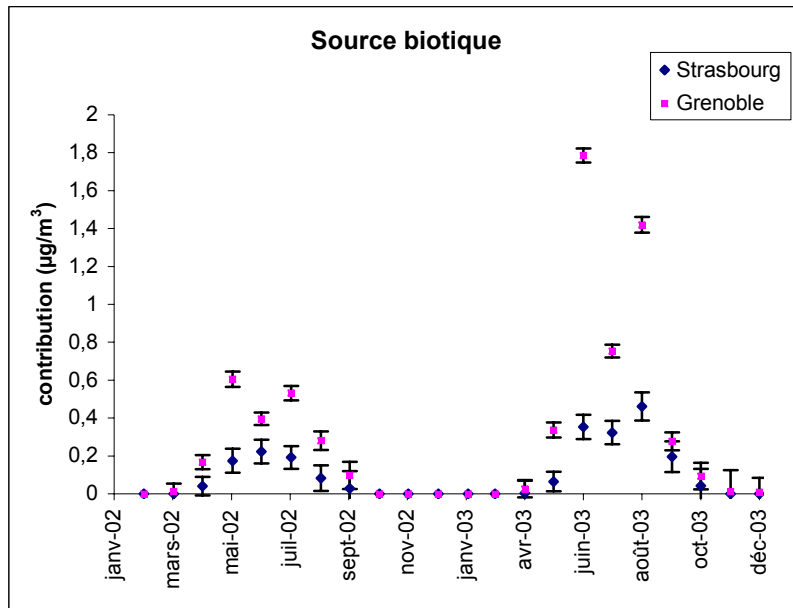


Figure 5.9 : Variation de la concentration modélisée de la source biotique sur le site de Strasbourg et de Grenoble

5.2.3.3. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle CMB

Compte tenu des résultats explicités dans le début de cette partie 5, nous pouvons d'ores et déjà tirer quelques conclusions.

Quelle que soit la saison ou le site de mesure, peu de sources semblent contribuer aux concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (entre 35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contributions des sources. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contributions. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influence beaucoup sur la part relative de cette source. Pour les autres sources, leur hiérarchisation varie non seulement avec le site mais aussi avec la saison.

Les modélisations horaires ont montré, pour les trois sites de mesure, que certaines sources présentaient une variabilité importante de leur part relative. Par exemple, sur le site de Marseille pour la période estivale, la part de la source "échappement automobile" varie du simple au double (de 23 à 45 %) au cours de la journée. De même, pour la période estivale sur le site de Grenoble, la part de la source "usine de polychloroprène" varie de 0 à 20%. En outre, pendant la journée, en été, les contributions relatives aux sources de nature évaporable augmentent fortement. Ainsi, par exemple, pour le site de Marseille, la source "évaporation d'essence" dépasse parfois au cours de la journée la contribution de la source "échappement automobile" (contribution supérieure à 30%).

Lors des modélisations sur la base de moyennes mensuelles, nous avons pu constater que les données "manquantes" dans la base de données issue du site

de Marseille étaient une réelle entrave pour le suivi des contributions des sources sur toute la campagne. Ce problème risque de devenir beaucoup plus crucial lors de la mise en œuvre du modèle PMF car ce modèle nécessite un grand nombre de données d'entrée. A l'opposé, les bases de données plus complètes des sites de Strasbourg et de Grenoble, ont permis un suivi sur l'ensemble de la durée des campagnes de mesure sur ces deux sites. Ainsi, pour le site de Strasbourg, nous avons pu remarquer que la source (de nature évaporable) "usage de solvants" présente une contribution nettement plus importante lors des périodes estivales lorsque la température plus élevée permet une évaporation accrue. Il en est de même pour la source "évaporation d'essence. Pour le site de Grenoble, nous avons pu remarquer que la source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pour les mois de décembre, janvier et février (mois les plus froids de l'année qui requerront un chauffage accru) alors que la source biotique est, quant à elle, une source exclusivement estivale.

La comparaison de la concentration modélisée pour la source biotique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel pouvait profondément influencer les concentrations émises par certaines sources. Enfin, les résultats et les hypothèses de la partie 4 ont été vérifiés. Ainsi, l'important travail effectué sur les analyses descriptives, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats du modèle CMB.

5.3. Les modélisations PMF

5.3.1. Travail préparatoire

Dans un souci d'uniformité, la mise en forme des données a été faite sur un jeu de 31 COV identique à celui qui a été utilisé lors des modélisations CMB. Compte tenu du mode de fonctionnement du PMF, le travail préparatoire est réduit. Pour le PMF, la part la plus importante du travail se situe en aval et non en amont de la modélisation. Nous nous sommes donc attachés à produire des fichiers de données dans un format compatible avec le modèle PMF.

La mesure horaire sur les trois sites de mesure a permis la création de plusieurs milliers d'échantillons. L'utilisation du PMF requiert un grand nombre de données d'entrée. Nous devons donc veiller à ne pas trop fractionner le jeu de données. Par conséquent les premières modélisations seront effectuées avec l'intégralité des échantillons. A partir des premiers résultats, une discrimination saisonnière pourra être envisagée avec des échantillons de teneurs représentant des périodes hivernales et estivales. Des modélisations pour des périodes mensuelles ne seront pas réalisées compte tenu du nombre insuffisant de données notamment pour le site de Marseille.

Pour ce qui est des incertitudes attribuées aux teneurs ambiantes, comme pour le CMB, suite aux travaux de Badol (2005), elles ont été fixées pour l'ensemble des composés à $\pm 10\%$. Pour les modélisations PMF, un fichier d'incertitudes sera créé. Ainsi, dans le cas où une incertitude de 10% serait insuffisante pour obtenir une modélisation satisfaisante pour un composé, une incertitude différente pourra aisément lui être affectée en modifiant ce fichier d'incertitudes.

5.3.2. Mise en œuvre du modèle PMF

Pour les premières modélisations PMF, nous avons utilisé l'ensemble des données des sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Des résultats peu satisfaisants ont été obtenus tout d'abord à cause d'un mauvais format de données d'entrée puis à cause (certainement) de trop grandes différences entre les contributions de sources pour chaque saison et pour chaque site. Pour la suite, pour obtenir des résultats plus probants, nous avons travaillé avec des données estivales (juin, juillet et août) et hivernales (décembre, janvier et février). La discrimination saisonnière permet une modélisation plus facile pour le PMF.

5.3.2.1. Contributions saisonnières des sources sur le site de Grenoble

Pour les modélisations saisonnières, nous avons choisi de travailler, en premier lieu, sur les données de concentration du site de Grenoble. En effet, la localisation du site, l'inventaire des sources à proximité et les résultats des modélisations CMB montrent que ce site semble être influencé par un nombre limité de sources et par des sources dont le profil est très marqué. Pour chaque modélisation, le nombre de sources optimal et le paramètre de rotation de la solution (f_{peak}) ont été choisis selon la méthode décrite par Lee et al. (1999). Pour chaque site, les profils calculés par le PMF seront tout d'abord associés aux sources. Pour cela, les profils modélisés par le modèle PMF seront comparés aux profils que nous avons utilisés comme données d'entrée du modèle CMB. Puis dans un deuxième temps, les contributions relatives des sources seront analysées. Ces dernières étant obtenues en faisant la moyenne des valeurs calculées pour chaque observation. L'incertitude associée à chaque contribution de source sera alors la valeur de l'écart type calculée à partir des valeurs de contribution de chaque observation. Une comparaison avec les résultats du modèle CMB sera faite ultérieurement dans le paragraphe 5.4.

5.3.2.1.1. Résultats pour la période hivernale

□ Identification des profils de source

Lors des différentes modélisations hivernales CMB, l'optimisation du nombre de sources avait permis de mettre en évidence un nombre de sources contribuant significativement aux teneurs mesurées de 6. Les deux sources relatives aux fuites de gaz (propane commercial et gaz de ville) avaient été regroupées et ainsi le tableau 5.2 ne comptait que 5 valeurs de contribution. Pour ce qui est du modèle PMF, la bibliographie montre que pour des études effectuées sur des sites urbains et/ou résidentiels (et par conséquent des sites comparables à ceux de notre étude) ce modèle est capable de discriminer le profil dû à l'échappement des véhicules diesel et le profil dû à l'échappement des véhicules essence (Latella et al., 2005 ; Jorquera et Rappenglück, 2004). Par conséquent, pour les modélisations sur les données hivernales de Grenoble, nous avons choisi successivement des essais avec 6, 7, 8, 9 et 10 sources. La figure 5.10 montre que le nombre optimal de sources est soit de 7 soit de 10 (brusque chute de IM et IS). Compte tenu des résultats obtenus avec le CMB, la solution la plus probable est celle avec 7 facteurs. En outre, la solution optimale avec 7 facteurs est obtenue avec un paramètre f_{peak} égal à zéro.

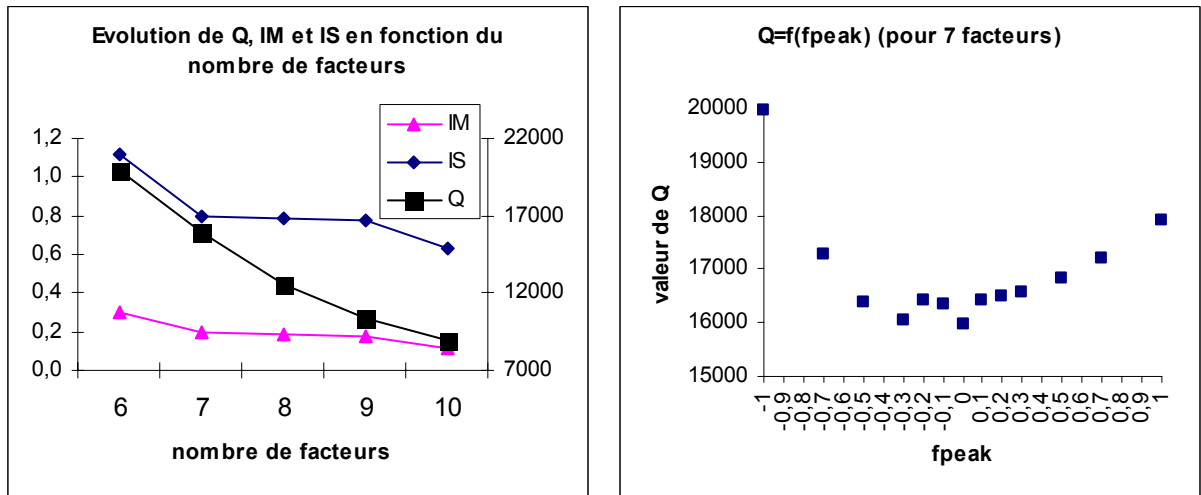


Figure 5.10 : Graphiques permettant de trouver le nombre de sources et le fpeak optimal

Les profils modélisés (facteurs) par le modèle PMF ainsi que les profils dont nous nous sommes servis comme données d'entrée du modèle CMB sont présentés sur la figure 5.11. Les résultats numériques de l'analyse avec sept sources sont donnés dans le tableau 5.3.

Le premier facteur (F1) présente d'importants pourcentages pour l'éthane, l'éthylène, le propène, l'acétylène et le benzène. Ces composés étant cinq des six composés majoritaires dans le profil "chauffage domestique", il est probable que le facteur F1 soit l'image de cette source.

Le deuxième facteur présente des pourcentages significatifs pour l'iso-pentane, le n-butane, n-pentane et l'iso-butane mais aussi le toluène et le méta+para-xylène. Les quatre premiers composés cités étant les composés majoritairement présents dans le profil "évaporation d'essence", il est probable que le facteur F2 soit l'image de cette source. La présence de composés lourds dans le profil du facteur F2 peut s'expliquer par la difficulté du modèle à isoler l'évaporation d'essence de l'échappement automobile en hiver. Ce phénomène avait déjà été décrit lors de l'étude des analyses ACP conduites sur les données du site de Grenoble.

Le troisième et le sixième facteur (F3 et F6) présentent d'importants pourcentages en éthylène, méta+para-xylène et toluène et en éthylène et toluène respectivement. Ainsi il semble que le facteur F3 représente la source "échappement automobile" relative aux véhicules essence alors que le facteur F6 représente la source "échappement automobile" relative aux véhicules diesel. Par comparaison au profil de la source "échappement automobile" utilisé lors des analyses CMB, il semble que la réunion des facteurs F3 et F6 (au prorata de leurs contributions respectives) représente cette source.

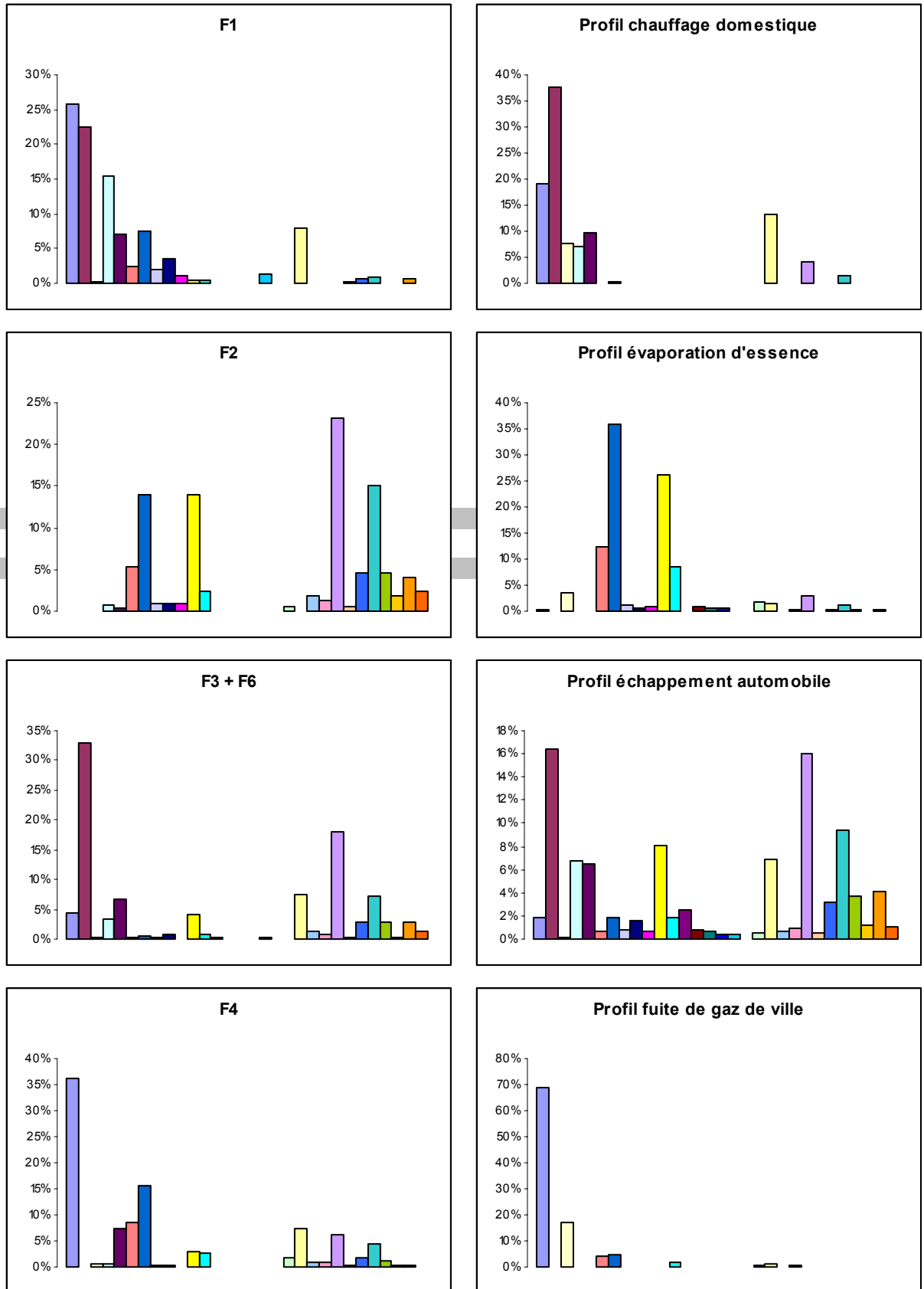


Figure 5.11 : Comparaison entre les facteurs (profils des sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse hivernale de Grenoble

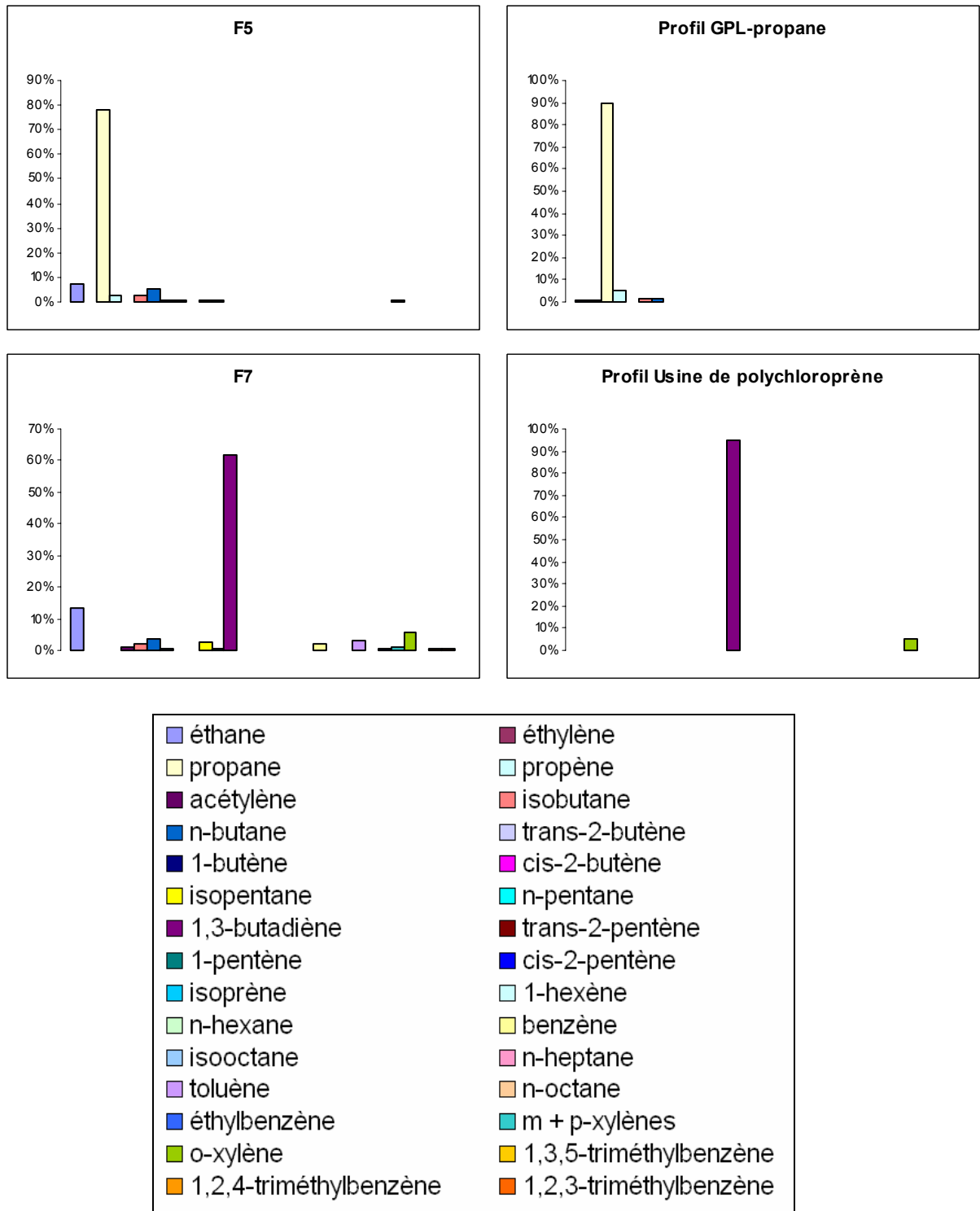


Figure 5.11 (suite) : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse hivernale de Grenoble

Tableau 5.3 : Composition des sources (pourcentage massique) modélisées par le PMF pour les données hivernales de Grenoble

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)
éthane	25,8	0,0	0,0	36,1	7,0	10,3	13,3
éthylène	22,5	0,0	21,6	0,0	0,0	47,8	0,0
propane	0,2	0,1	0,3	0,5	78,0	0,4	0,2
propène	15,4	0,7	3,7	0,6	2,4	2,6	0,0
acétylène	7,0	0,5	9,8	7,3	0,0	2,9	1,2
iso-butane	2,3	5,4	0,0	8,4	2,6	0,4	1,8
n-butane	7,4	14,0	0,7	15,7	5,3	0,0	3,8
trans-2-butène	2,0	1,0	0,2	0,3	0,6	0,0	0,4
1-butène	3,6	0,9	0,9	0,4	0,7	0,5	0,2
cis-2-butène	1,2	0,9	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2
iso-pentane	0,4	14,1	7,0	2,8	1,0	0,4	2,8
n-pentane	0,5	2,4	1,4	2,5	0,3	0,0	0,5
1,3-butadiène	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,2	61,8
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
cis-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
isoprène	1,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
benzène	8,0	0,0	7,3	7,4	0,1	7,5	2,0
n-octane	0,1	0,5	0,6	0,4	0,1	0,0	0,1
éthylbenzène	0,7	4,6	4,7	1,9	0,3	0,6	0,3
méta+para-xylène	0,8	15,2	12,2	4,4	0,7	0,8	0,9
n-hexane	0,0	0,6	0,0	1,6	0,0	0,1	0,2
ortho-xylène	0,0	4,5	4,4	1,2	0,2	1,0	5,8
iso-octane	0,0	1,9	2,2	0,8	0,1	0,0	0,0
n-heptane	0,0	1,2	1,4	0,9	0,1	0,0	0,0
toluène	0,0	23,2	18,5	6,3	0,0	17,3	3,1
1,3,5-triméthylbenzène	0,0	1,9	0,0	0,2	0,0	0,8	0,0
1,2,4-triméthylbenzène	0,6	4,1	2,1	0,3	0,0	3,7	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	0,0	2,3	0,0	0,1	0,0	2,7	0,5

Le quatrième et le cinquième facteur (F4 et F5) présentent des pourcentages non négligeables pour l'ensemble des alcanes. Il semble donc que les facteurs F4 et F5 représentent les fuites de gaz :

- F4 représente les fuites de gaz naturel
- F5 représente les fuites de GPL (propane commercial)

Le 1,3-butadiène est le composé majeur du facteur F7. Le 1,3-butadiène est majoritairement émis par l'usine de polychloroprène. Par conséquent, le facteur F7 paraît être le profil relatif aux émissions de cette usine.

□ Contribution des sources

Pour l'analyse hivernale, chacun des facteurs ayant été attribué à une source, nous pouvons maintenant nous intéresser à la contribution calculée par le PMF pour chaque facteur. La figure 5.12 récapitule la contribution des sources avec le même code de couleur que celui qui a été utilisé lors des modélisations CMB.

La source "échappement automobile" est la plus importante (32,9% des contributions totales) en termes de contribution de source. Cette contribution est la somme des contributions dues à l'échappement des véhicules essence (F3, 18,5%) et diesel (F6, 14,3%). Par conséquent, la part des véhicules essence représente 56% des émissions totales de la source "échappement automobile". Pour l'année 2003, le CITEPA estime que les émissions en COV des véhicules essence représentent environ 67% des émissions totales du parc roulant total (rapport d'inventaire national SECTEN). Par conséquent, nos résultats sont relativement en accord avec ces estimations.

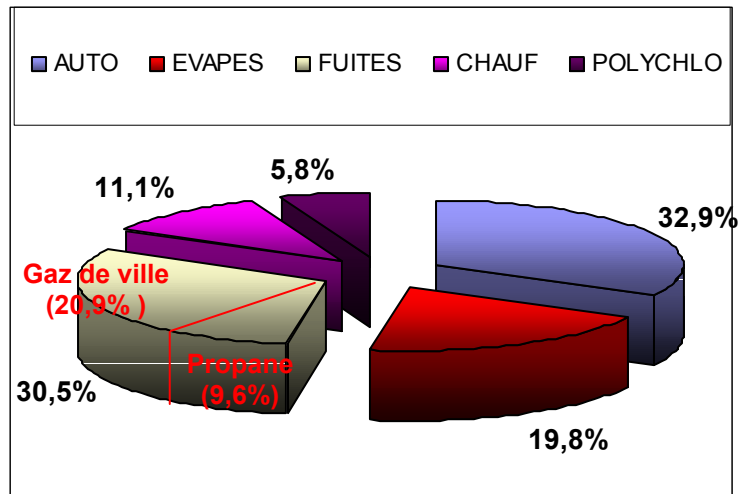


Figure 5.12 : Contribution relative des sources pour un jeu de données hivernal du site de Grenoble

La source "évaporation d'essence" est la troisième plus importante en terme de contribution (19,8%). Ainsi, le trafic automobile à travers les sources "évaporation" et "échappement automobile" est majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV (52,7% des teneurs totales). Cependant, pour une période hivernale, le pourcentage calculé pour la source "évaporation d'essence" peut paraître un peu trop fort. La présence excessive de composés lourds dans le profil relatif à cette source (60% en parts cumulées contre 8% dans le profil CMB) peut, en partie, expliquer cette observation. En effet, leur présence, due à la difficulté du modèle à isoler l'évaporation d'essence de l'échappement automobile en hiver, implique une augmentation de la part attribuée à la source "évaporation d'essence". Cette augmentation se fait certainement au détriment de la part calculée pour la source "échappement automobile".

La source "fuite de gaz" est la deuxième plus importante en terme de contribution (30,5%). La répartition pour cette source est de 9,6% pour les fuites dues au GPL domestique (propane) et 20,9% pour les fuites dues au gaz de ville. Ce deuxième

pourcentage semble bien surévalué sachant que le gaz de ville n'est pas distribué sur la commune de Champagnier où se trouve le site de mesure. Comme cela a été vu précédemment, il est parfois difficile de discerner dans la contribution de la source "fuite de gaz" la part prise par la contribution de masses d'air qui ont été ramenées par transport sur de longues distances vers le site de mesure (Hellén et al., 2006 ; Buzcu et Fraser, 2006). Ainsi, il est possible qu'une part non négligeable du pourcentage calculé pour les fuites dues au gaz de ville soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances.

La source "chauffage domestique" présente une forte contribution (11,1% des contributions totales). Ceci est dû à la densité urbaine faible (limitation du nombre de sources influençant le site) et à la température hivernale moyenne très basse (entre 0 et 2°C, la plus basse des trois sites) du site de Grenoble.

Bien que son profil d'émission ne soit constitué que d'un nombre restreint de composés, la contribution de la source relative à l'usine de polychloroprène a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution hivernale de cette source atteint 5,8%.

5.3.2.1.2. Résultats pour la période estivale

□ Identification des profils de source

Pour obtenir le nombre optimal de sources, nous avons utilisé la même méthodologie que celle employée au paragraphe 5.3.2.1.1. La meilleure résolution est obtenue avec un nombre de sources égal à 7 et un paramètre f_{peak} égal à zéro.

Les profils modélisés par le modèle PMF ainsi que les profils qui ont été utilisés comme données d'entrée du modèle CMB sont présentés sur la figure 5.13. Les résultats numériques de l'analyse avec sept sources sont donnés dans le tableau 5.4.

Le premier facteur (F1) présente d'importants pourcentages pour l'iso-pentane, le n-butane et le toluène (37,8 ; 12,2 et 15,4% respectivement) et des pourcentages non négligeables pour le n-pentane et l'iso-butane. Ces composés étant les cinq majoritairement présents dans le profil "évaporation d'essence", il est probable que le facteur F1 soit l'image de cette source. En outre, ce profil représentant la source "évaporation d'essence" est bien moins "parasité" par les composés lourds que celui trouvé lors de l'analyse sur les données hivernales.

Le deuxième et le troisième facteur (F2 et F3) présentent d'importants pourcentages en éthylène et toluène et en éthylbenzène, méta+para-xylène et toluène respectivement. Compte tenu du profil de la source "échappement automobile", il semble que la réunion des facteurs F2 et F3 représente cette source.

Le quatrième et le cinquième facteur (F4 et F5) présentent des pourcentages non négligeables pour l'ensemble des alcanes. Il semble donc que les facteurs F4 et F5 représentent les fuites de gaz :

- F4 représente les fuites de gaz naturel
- F5 représente les fuites de GPL (propane commercial)

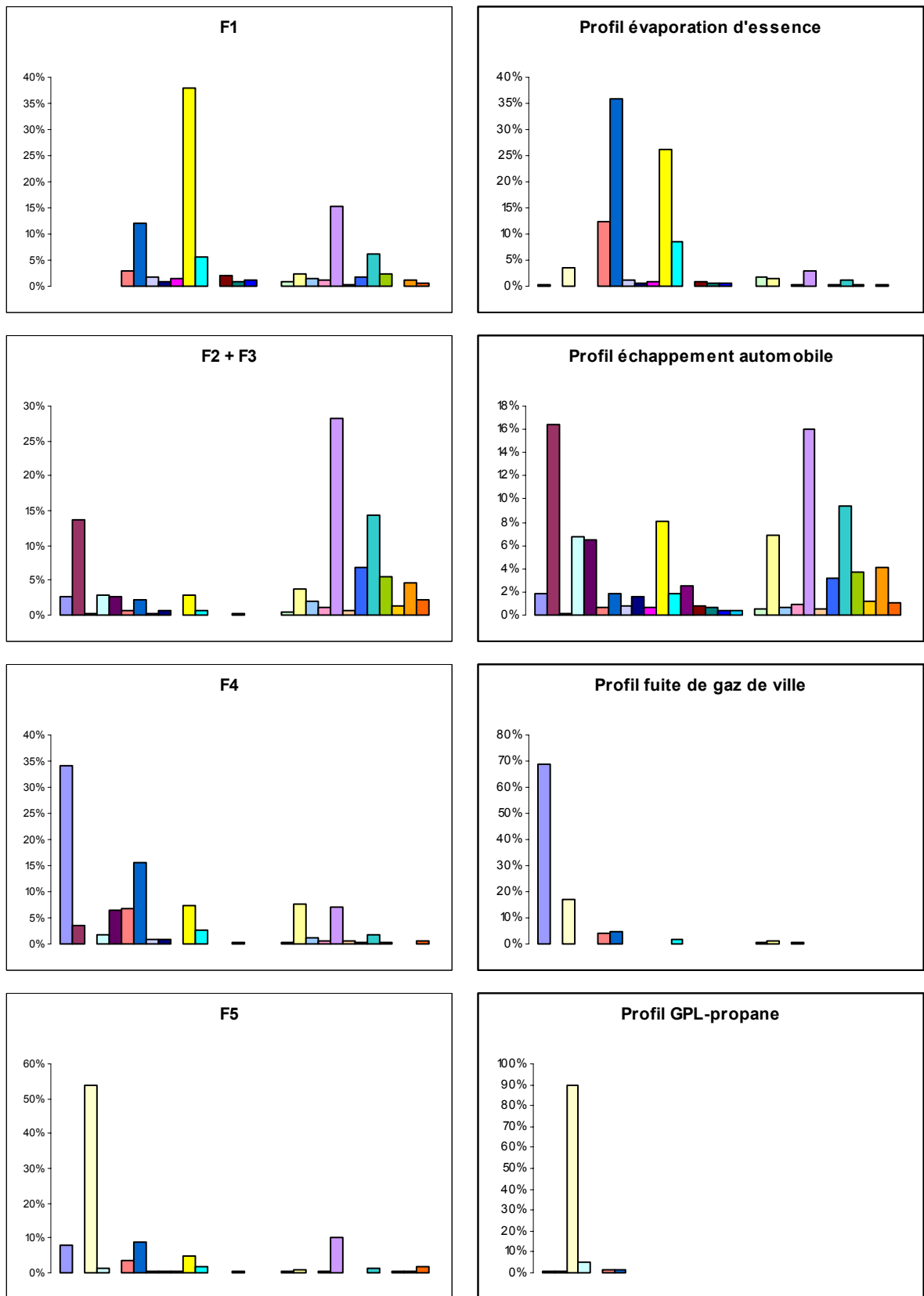


Figure 5.13 : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse estivale de Grenoble

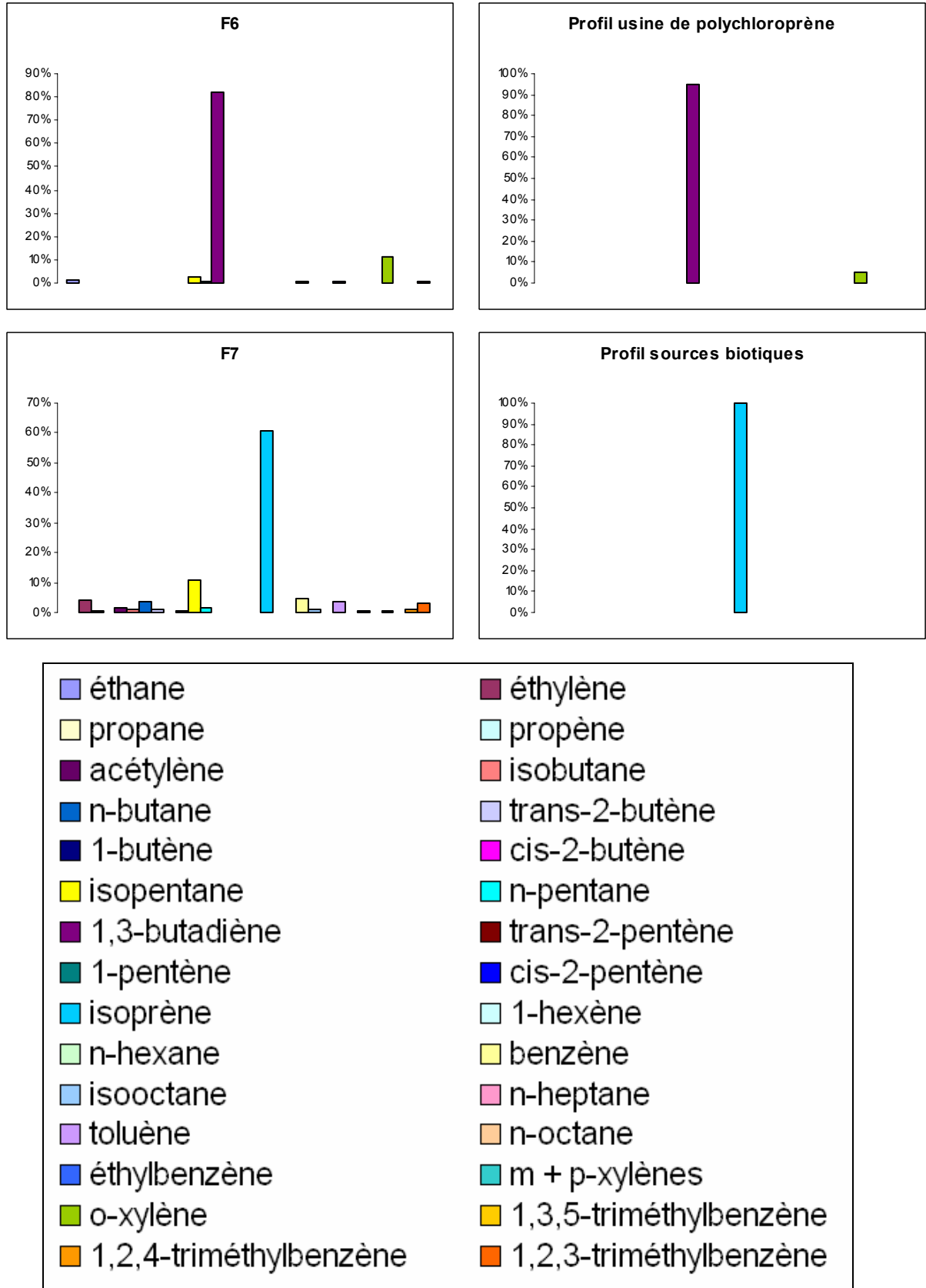


Figure 5.13 (suite) : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse estivale de Grenoble

Tableau 5.4 : Composition des sources (pourcentage massique) modélisées par le PMF pour les données estivales de Grenoble

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)
éthane	0,0	8,2	0,0	34,1	7,9	1,5	0,0
éthylène	0,0	40,8	1,1	3,5	0,0	0,0	3,9
propane	0,0	0,8	0,0	0,0	54,0	0,0	0,4
propène	0,1	0,7	3,8	1,8	1,3	0,0	0,0
acétylène	0,0	0,0	3,8	6,6	0,0	0,0	1,6
isobutane	3,0	0,0	0,9	6,6	3,4	0,2	0,9
n-butane	12,2	0,0	3,2	15,5	8,7	0,1	3,4
trans-2-butène	1,9	0,4	0,0	0,8	0,5	0,1	1,1
1-butène	0,7	0,3	0,9	0,8	0,4	0,1	0,2
cis-2-butène	1,5	0,3	0,0	0,1	0,4	0,1	0,4
isopentane	37,8	5,7	1,6	7,2	5,0	2,4	10,9
n-pentane	5,5	0,5	0,8	2,6	2,0	0,4	1,4
1,3-butadiène	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	82,0	0,2
trans-2-pentène	2,2	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1
1-pentène	1,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,0	0,2
cis-2-pentène	1,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2
isoprène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	60,8
n-hexane	0,8	0,3	0,4	0,3	0,4	0,0	0,0
benzène	2,2	7,5	1,8	7,6	0,8	0,4	4,4
isooctane	1,4	0,0	2,8	1,2	0,2	0,0	0,8
n-heptane	1,0	0,0	1,5	0,5	0,3	0,0	0,1
toluène	15,4	19,1	32,4	7,0	10,1	0,5	3,8
n-octane	0,3	0,1	0,8	0,6	0,2	0,0	0,2
éthylbenzène	1,8	0,9	9,5	0,4	0,0	0,1	0,4
m + p-xylènes	6,1	1,9	20,0	1,7	1,5	0,1	0,0
o-xylène	2,3	4,0	6,2	0,2	0,1	10,9	0,7
1,3,5-triméthylbenzène	0,0	0,4	1,6	0,0	0,3	0,0	0,0
1,2,4-triméthylbenzène	1,1	3,9	5,0	0,0	0,3	0,2	0,8
1,2,3-triméthylbenzène	0,5	3,8	1,5	0,5	1,6	0,7	2,8

Le 1,3-butadiène et l'ortho-xylène sont les composés majeurs (92,9% en pourcentage cumulé) du sixième facteur (F6). D'après le dénombrement des sources effectué dans un précédent rapport (rapport LCSQA de l'EMD n°9, 2004), le 1,3-butadiène est majoritairement émis par l'usine de polychloroprène. Par conséquent, le facteur F6 paraît être le profil relatif aux émissions de cette usine.

Enfin, le septième facteur (F7) est majoritairement composé par l'isoprène. Compte tenu de la prépondérance de la source biotique dans les émissions de ce composé en été, il semble que le facteur F7 soit l'image de cette source.

□ Contribution des sources

Pour l'analyse estivale, les contributions calculées par le PMF ont été attribuées à chacune des sources (cf. figure 5.14). Comme pour l'analyse hivernale, certaines sources ont été regroupées.

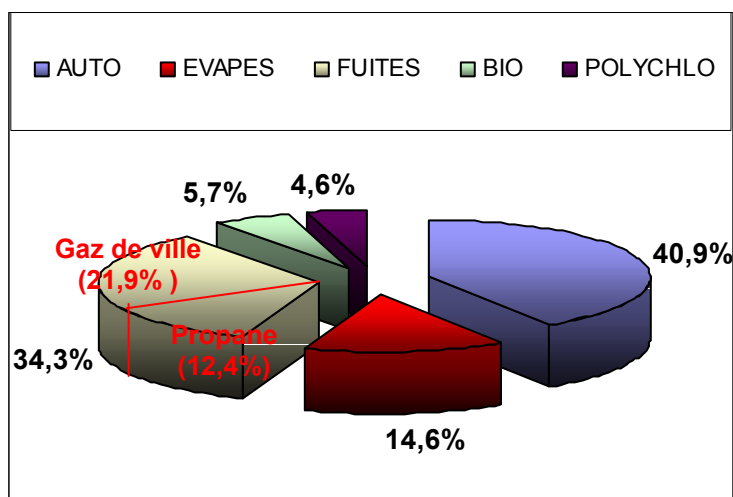


Figure 5.14 : Contribution relative des sources pour un jeu de données estival du site de Grenoble

Comme pour la modélisation PMF hivernale, la source "échappement automobile" est la plus importante (40,9% des contributions totales) en termes de contribution de source. Cette contribution se décompose de la manière suivante :

- 28,2% dus à l'échappement des véhicules essence
- 12,7% dus à l'échappement des véhicules diesel

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative de 14,6%. Ainsi, le trafic automobile à travers les sources "évaporation d'essence" et "échappement automobile" est majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV (55,5% des teneurs totales). Le pourcentage estival de la source "évaporation d'essence" est moins élevé que celui calculé pour le jeu de données hivernal (19,8%). Ceci peut paraître paradoxal sachant, qu'à priori, la contribution de cette source est plus forte en été lorsque la température plus élevée permet une augmentation de l'évaporation des hydrocarbures. La quasi-absence de composés lourds dans le profil relatif à cette source (environ 30% du profil total de la source "évaporation d'essence"), notamment par rapport à celui trouvé avec les données hivernales (cf. paragraphe 5.3.2.1.1.), peut expliquer ce phénomène. En effet, leur plus faible présence n'entraîne plus la surévaluation précédemment évoquée de la part évaluée pour la source "évaporation d'essence".

La source "fuite de gaz" est la deuxième plus importante en termes de contribution (34,3%). La répartition pour cette source est de 12,4% pour les fuites dues au GPL domestique (propane) et 21,9% pour les fuites dues au gaz de ville. Comme cela a été vu précédemment, il est possible qu'une part non négligeable du pourcentage calculé pour les fuites dues au gaz de ville soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances.

Les résultats de la figure 5.12 montrent un pourcentage de 5,7% pour la source biotique. Ce pourcentage est dû à la faible intensité des autres sources (de type

urbaines et/ou industrielles) influençant ce site et au tissu végétal dense à proximité (forêts).

La contribution estivale de la source relative à l'usine de polychloroprène a pu être évaluée pour le site de Grenoble à 4,6%. Par conséquent, été comme hiver, les émissions dues à cette usine présentent un poids d'environ 5%.

5.3.2.2. Contributions saisonnières des sources sur le site de Strasbourg

Pour le site de Strasbourg, nous présentons simultanément les analyses hivernales et estivales. Les deux solutions optimales ont été obtenues en utilisant la méthodologie déjà employée pour les données de Grenoble. Le tableau 5.5 récapitule le nombre de sources et la valeur du fpeak de la solution optimale pour les données de Strasbourg.

Tableau 5.5 : Récapitulatif des paramètres optimaux de modélisation PMF pour les données du site de Strasbourg

paramètre	hiver	été
nombre de sources	8	9
paramètre fpeak	0,0	0,2

Comme précédemment, pour l'examen des résultats, les profils calculés par le modèle PMF ont été comparés aux profils qui ont été employés comme données d'entrée du modèle CMB. Les résultats des modélisations ont mis en évidence un facteur pour lequel les principaux composés étaient ceux majoritairement mesurés dans l'air ambiant. Nous avons donc comparé les profils associés à ce facteur à un profil relatif aux sources lointaines (cf. détail au paragraphe 5.4.). Les résultats numériques et les profils PMF sont donnés en annexe 10 et 11. La figure 5.15 montre la part relative de chaque source après l'attribution d'une source à chaque facteur.

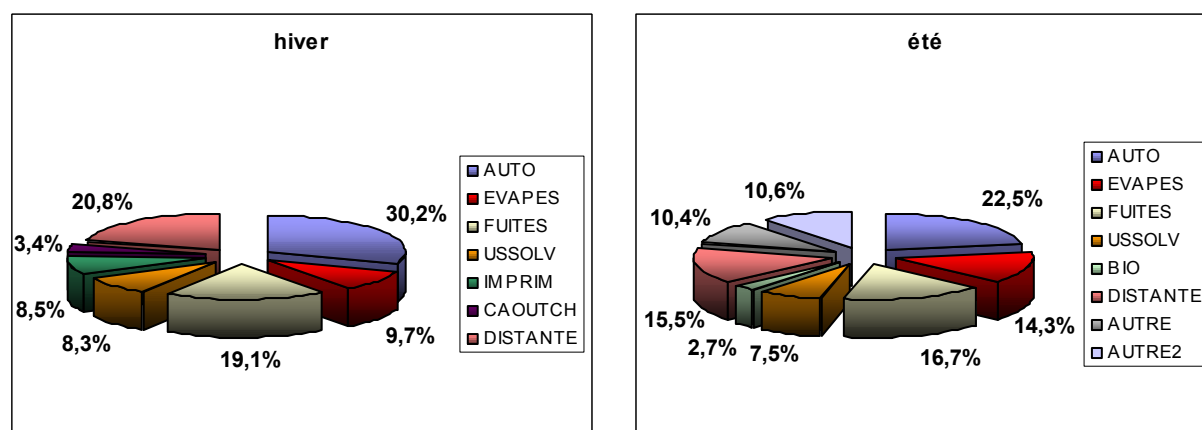


Figure 5.15 : Contribution relative des sources pour des jeux de données hivernal et estival du site de Strasbourg

Une nouvelle fois, quelle que soit la saison, la source "échappement automobile" est la plus importante en termes de contributions de source. Cette contribution est due à l'échappement des véhicules essence (14,7%) et à l'échappement des véhicules diesel (15,5%). Compte tenu du plus grand nombre de facteurs identifiés par le modèle PMF pour les données du site de Strasbourg par rapport au site de Grenoble, la contribution relative de la source "échappement automobile" est plus faible comparativement à celle calculée pour le site de Grenoble.

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative de 9,7% l'hiver et 14,3% l'été. Cette augmentation estivale est en accord avec le fait, qu'à priori, la contribution de cette source est plus forte en été lorsque la température plus élevée entraîne une plus forte évaporation des hydrocarbures. Cette cohérence (par rapport aux résultats du site de Grenoble) est due au fait que le facteur hivernal et le facteur estival représentant la source "évaporation d'essence" du site de Strasbourg ne sont peu ou pas "parasités" par des composés lourds (entre 4 et 14% en parts cumulées contre 8% dans le profil CMB) contrairement à ce qui avait été observé pour le site de Grenoble. Contrairement aux résultats du site de Grenoble, pour le site de Strasbourg, le trafic automobile à travers les sources liées à l'évaporation et l'échappement n'est plus majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV.

La source "fuite de gaz" est l'une des plus importante en terme de contribution (16,7 et 19,1%). Pour le site de Strasbourg cette contribution est exclusivement due aux fuites de gaz de ville.

Comme cela a été vu précédemment, il est possible qu'une part non négligeable des teneurs mesurées soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances. Ces sources distantes ont pu être discernées sur les deux analyses saisonnières (source "DISTANTE") et possèdent une importante contribution (supérieure à 15%).

Pour l'analyse estivale, deux sources supplémentaires n'ont pu être attribuées. En effet, leur profil de source étant très singulier (le benzène et le 1,2,3-triméthylbenzène sont les composés majeurs de ces sources), aucun profil de la bibliographie ne s'en rapproche.

Enfin, il est à noter que la source relative au chauffage domestique n'a pu être modélisé par le PMF.

5.3.2.3. Contributions saisonnières des sources sur le site de Marseille

Comme précédemment (site de Strasbourg), nous avons conduit conjointement les analyses hivernales et estivales. Le tableau 5.6 récapitule le nombre de sources et la valeur du fpeak de la solution optimale. Les résultats numériques et les profils PMF sont donnés en annexe 12 et 13. La figure 5.16 montre la part relative de chaque source après l'attribution d'une source à chaque facteur.

Tableau 5.6 : Récapitulatif des paramètres optimaux de modélisation PMF pour les données du site de Marseille

paramètre	hiver	été
nombre de sources	7	8
paramètre fpeak	0,1	-0,1

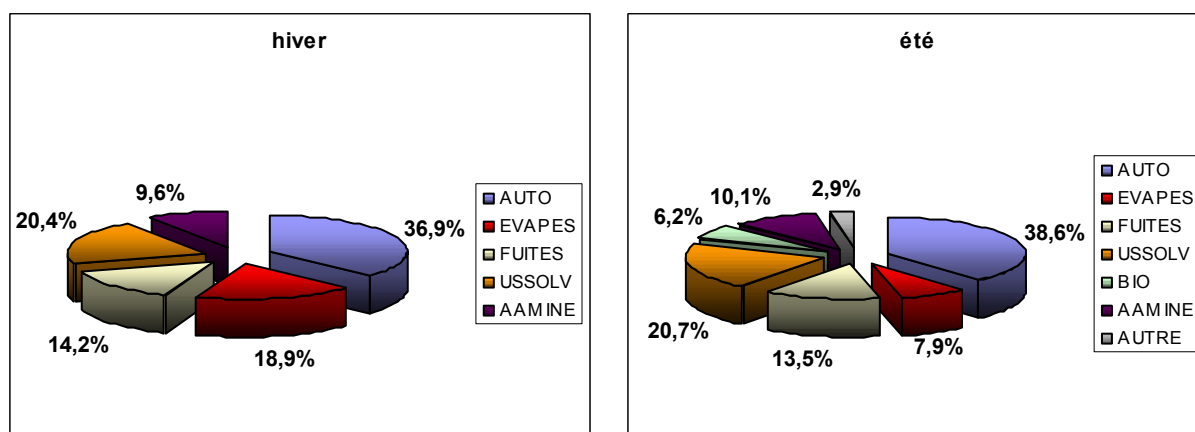


Figure 5.16 : Contribution relative des sources pour un jeu de données hivernal et estival du site de Marseille

La figure 5.16 montre que, quelle que soit la saison, la source "échappement automobile" est très nettement la plus importante en termes de contributions de source. Cette contribution est due à l'échappement des véhicules essence et à l'échappement des véhicules diesel. La part est sensiblement la même pour ces deux types de motorisation (15 à 20%).

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative de 18,9% l'hiver et 7,9% l'été. Cette diminution estivale est très singulière connaissant la nature évaporable de cette source. Cependant, plusieurs explications peuvent être données pour expliquer ce phénomène. En effet, d'une part, le profil relatif à la source "évaporation d'essence" pour la période hivernale présente (de manière comparable à ce qui a été trouvé pour le site de Grenoble) quelques composés supplémentaires (dont les parts cumulées sont supérieures à 40%) à ceux que l'on associe habituellement à ce type de profil. Ainsi, la contribution de cette source se verra augmentée. D'autre part, lors des modélisations estivales, une fraction importante d'alcane compose le profil de la source biotique (voir plus loin). Ainsi, la contribution de cette source se verra augmentée au détriment de la source "évaporation d'essence".

La source "fuite de gaz" est l'une des plus importante en terme de contribution. Pour le site de Marseille cette contribution est exclusivement due aux fuites de gaz de ville et possède une part relativement stable ($\approx 14\%$).

Pour la source "usage de solvants", la contribution dépasse 20% en hiver comme en été. La présence de deux carrosseries situées à proximité dont l'utilisation de solvant est avérée permet d'expliquer une contribution aussi importante.

Pour le profil attribué à la source biotique, l'isoprène ne compte que pour 13,1%. Les autres composés de ce profil sont en majorité des alcanes. La bibliographie montre qu'il est possible de retrouver des alcanes (notamment l'iso-pentane) dans les profils relatifs aux sources biotiques (Kim et al., 2005 ; Buzcu et Fraser, 2005). Par conséquent, ce profil est bien l'image de la source biotique mais la contribution calculée pour cette source (6,2%) sera sensiblement augmentée au détriment de la source "évaporation d'essence".

La source relative à l'usine d'acide aminé possède une contribution de l'ordre de 10% en hiver et en été. Malgré son éloignement vis à vis du site récepteur, l'usine d'acide aminé a donc une forte influence sur les teneurs ambiantes.

Pour l'analyse estivale, un facteur n'a pas pu être attribué à une source. En effet, le profil de cette source présente un important pourcentage pour l'iso-pentane, le trans-2-pentène et le toluène. Aucune donnée de la bibliographie ne se rapprochant de ce profil, il nous est impossible de déterminer quelle source est à l'origine d'un tel profil.

Enfin, il est à noter que la source relative au chauffage domestique n'a pu être modélisé par le PMF.

5.3.3. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle PMF

Lors de l'utilisation du modèle PMF, compte tenu des nombreux paramètres à optimiser, les premiers résultats ont été décevants. Cependant, grâce aux analyses faites sur des jeux de données plus ciblés (jeux de données saisonniers), les résultats suivants se sont révélés beaucoup plus probants. Comme lors de l'utilisation du CMB, la part relative de la source "échappement automobile" est prépondérante. La contribution de la source "évaporation d'essence" étant, elle aussi, significative, le trafic automobile dans sa globalité représente ainsi 40 à 55% des contributions totales. Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le PMF a modélisé un profil relatif aux sources lointaines. Seules les modélisations effectuées sur les jeux de données du site de Grenoble, ont permis de calculer une contribution pour la source "chauffage domestique". Globalement, l'ensemble des facteurs modélisés par le PMF a pu être associé à des sources connues. Cependant quelques facteurs sont restés inexplicables et il semble que les périodes estivales soient propices à l'apparition de sources inconnues (cf. résultats estivaux de Marseille et de Strasbourg).

Comparaison avec les résultats de la littérature.

Dans la littérature, les études relatives à l'utilisation du modèle PMF sur des données de concentration en COV sur des sites urbains (sans l'influence excessive des sources industrielles) sont très rares. Nous avons pu en recenser seulement deux : l'étude de Latella et al. (2005) et celle de Jorquera et Rappenglück (2004).

Pour la source "échappement automobile", les contributions varient de 40 à 63 % pour l'étude de Jorquera et Rappenglück (2004) conduite à Santiago du Chili (un site urbain et un site résidentiel), et sont de 51 % pour l'étude Latella et al. (2005) conduite en périphérie de Milan. A noter que la valeur de 63% de l'étude chilienne a été obtenue en ajoutant les parts dues aux véhicules essence et diesel (32%) mais aussi rajoutant la part relative à la source "échappement automobile transporté" (31%). Par conséquent, les résultats de notre étude sont en accord avec ceux de l'étude de Jorquera et Rappenglück (2004). La valeur italienne est légèrement plus élevée que celle calculée pour les trois sites de mesure de notre étude car le site de mesure italien se comporte davantage comme un site de type trafic.

La source "évaporation d'essence" présentent des contributions variant de 17% pour l'étude italienne à 30 % pour l'étude conduite à Santiago du Chili. Pour cette source, les contributions calculées pour les trois sites de mesure français se situent entre 7,9 et 19,8%. Ces valeurs sont donc en accord avec celles trouvées par l'équipe italienne.

Pour les contributions de la source "fuites de gaz", nos valeurs de contributions sont élevées par rapport à celles rapportées dans les études de Latella et al. (2005) et de Jorquera et Rappenglück (2004). Cependant, compte tenu des valeurs d'incertitude élevées (cf. valeurs au paragraphe 5.4.), les contributions calculées pour les sites de Marseille et de Strasbourg sont cohérentes avec celles de la bibliographie. A l'opposé, les contributions calculées pour le site de Grenoble sont 3 à 4 fois supérieures à celles de la bibliographie. Ainsi, pour le site de Grenoble, il est possible qu'une part non négligeable du pourcentage calculé pour les fuites de gaz soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances.

Enfin, la comparaison pour les contributions des autres sources s'est révélée être impossible. En effet, les sources secondaires en termes de contributions relatives sont absentes des deux articles auxquels nous comparons nos résultats. Cependant, il est possible de penser que le pourcentage inexplicité dans les modélisations de ces deux articles (jusqu'à 24% pour l'étude italienne) soit l'image de sources non identifiées mais semblables aux nôtres (source "usage de solvants" par exemple).

5.4. Comparaison des résultats des calculs de contribution de sources des modèles CMB et PMF

Les évaluations des contributions à l'aide des modélisations CMB et PMF ont montré des différences sensibles. Nous allons donc comparer les résultats des deux modèles en essayant d'expliquer les éventuelles différences majeures. A cet effet, l'ensemble des contributions calculées par les deux modèles est donné dans le tableau 5.7. Les incertitudes liées à ces contributions sont également fournies. Pour les modélisations PMF, l'incertitude associée à chaque contribution globale de source est la valeur de l'écart type calculée à partir de l'ensemble des valeurs des contributions de chaque observation pour chaque source. Pour les modélisations CMB, l'incertitude associée à chaque contribution globale de source est la valeur de l'écart type calculée à partir des valeurs de contribution horaire de chaque source.

□ La source "échappement automobile"

L'étude du tableau 5.7 montre que la contribution modélisée pour la source "échappement automobile" est presque toujours plus faible lorsque celle-ci est calculée par le modèle PMF. Seules les valeurs de Marseille sont quasiment identiques lorsqu'elles sont calculées par le modèle CMB et le modèle PMF. Pour les sites de Strasbourg et de Grenoble, la diminution de la contribution relative de cette source est supérieure à 20% et atteint 30% pour la modélisation hivernale du site de Grenoble.

Tableau 5.7 : Récapitulatif des contributions saisonnières des sources pour les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble pour les modèles CMB et PMF

Source	Marseille (été)		Strasbourg (été)		Grenoble (été)	
	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)
Echappement automobile	35,4 ± 7,6	38,6 ± 24,2	46,0 ± 7,0	22,5 ± 11,8	58,9 ± 6,5	40,9 ± 21,1
Evaporation d'essence	25,6 ± 4,9	7,9 ± 5,5	22,2 ± 5,0	14,3 ± 11,3	16,4 ± 7,3	14,6 ± 8,7
Fuites de gaz	9,2 ± 4,3	13,5 ± 8,3	16,6 ± 1,6	16,7 ± 10,1	15,9 ± 5,6	34,3 ± 20,1
Bioïque	0,7 ± 0,7	6,2 ± 6,4	0,8 ± 0,5	2,7 ± 2,7	2,4 ± 2,6	5,7 ± 4,9
Usine de polymères					6,4 ± 6,6	4,6 ± 6,1
Usage solvants	20,0 ± 4,3	20,7 ± 14,0	13,1 ± 2,5	7,5 ± 7,1		
Imprimerie/encre	2,1 ± 1,6		1,4 ± 5,2			
Usine d'amine-acide	6,9 ± 1,6	10,1 ± 6,5				
Source lointaine				15,5 ± 6,7		
Source inconnue		2,9 ± 2,2				
Source inconnue 2				10,4 ± 8,6		
Source inconnue 3				10,6 ± 7,0		

Source	Marseille (hiver)		Strasbourg (hiver)		Grenoble (hiver)	
	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)
Echappement automobile	41,1 ± 2,5	36,9 ± 21,5	53,8 ± 6,9	30,2 ± 15,4	61,4 ± 7,5	32,9 ± 20,1
Evaporation d'essence	21,3 ± 3,8	18,9 ± 12,0	18,6 ± 4,4	9,7 ± 6,7	9,5 ± 1,0	19,8 ± 11,0
Fuites de gaz	14,6 ± 4,7	14,2 ± 9,5	18,7 ± 2,4	19,1 ± 11,0	17,4 ± 3,7	30,5 ± 22,1
Chauffage domestique	0,3 ± 1,2		3,3 ± 4,4		9,5 ± 4,8	11,1 ± 6,1
Usine de polymères					2,1 ± 1,6	5,8 ± 9,6
Usage solvants	9,3 ± 1,7	20,4 ± 9,6	5,2 ± 0,9	8,3 ± 6,3		
Imprimerie/encre	3,8 ± 1,0		0,5 ± 1,9	8,5 ± 9,3		
Usine d'amine-acide	9,6 ± 2,9	9,6 ± 7,6				
Usine de caoutchouc				3,4 ± 4,8		
Source lointaine				20,8 ± 13,0		

Pour le site de Strasbourg, la diminution peut s'expliquer par le fait que le modèle PMF a identifié plusieurs sources supplémentaires par rapport à celles utilisées lors des modélisations CMB. Ainsi deux sources inconnues (21% des contributions totales en parts cumulées) et une source ayant été identifiée comme la représentation des sources lointaines (présence de composés à durée de vie longue dans le profil) ont été discernées par le PMF. Il est probable que l'émergence de ces trois sources s'est faite au détriment de la source "échappement automobile".

Pour le site de Grenoble, la diminution de la part de la source "échappement automobile" s'est faite en faveur de la source relative aux fuites de gaz et dans une moindre mesure de la source "évaporation d'essence". En effet, il semble que la part due aux fuites de gaz et notamment aux fuites de gaz de ville soit particulièrement forte (Hellén et al., 2003 ; Jorquera et Rappenglück, 2004). La valeur trouvée pour la source "évaporation d'essence" est due à la présence de composés lourds dans le profil modélisé par le PMF (cf. paragraphe 5.3.2.1.1.).

□ La source "évaporation d'essence"

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative plus faible lorsque celle-ci est modélisée par le PMF, à l'exception de la modélisation hivernale de Grenoble. Il est possible qu'une partie de la contribution modélisée par le CMB puisse être imputée aux sources lointaines (identifiées par le PMF, cf. paragraphe suivant) et dont le profil n'a pas été inséré lors des modélisations faites à l'aide de ce modèle.

□ la source "fuite de gaz"

Si l'on excepte le site de Grenoble, pour la source "fuite de gaz", les contributions calculées par les modèles CMB et PMF sont, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur. Ainsi, nous avons vérifié si le profil qui avait été attribué au gaz de ville pour le site de Grenoble n'était pas en réalité un profil relatif aux sources distantes. Pour cela, nous avons déterminé un profil "source distante" à partir d'observations horaires pour des conditions extrêmes : observations nocturnes (week-end de préférence) avec des vents forts et des concentrations les plus basses possible. La figure 5.17 montre le comparatif entre les profils établis à partir des données de concentrations pour les observations avec conditions extrêmes et les profils qui ont été attribués dans un premier temps aux fuites de gaz de ville.

Comme il est possible de le constater sur la figure 5.17, les profils issus des observations avec conditions extrêmes sont très proches de ceux fournis par le modèle PMF. Par conséquent les contributions relatives à ces derniers (20,9 et 21,9%, cf. paragraphes 5.3.2.1.1. et 5.3.2.1.2.) peuvent être attribuées en partie aux sources distantes. Il semble donc que les teneurs en COV des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources lointaines. Compte tenu de la différence entre les valeurs calculées par les deux modèles pour les contributions de la source "échappement automobile" et de l'émergence des sources distantes dans des proportions équivalentes à cette différence pour les modélisations PMF, il est donc probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée.

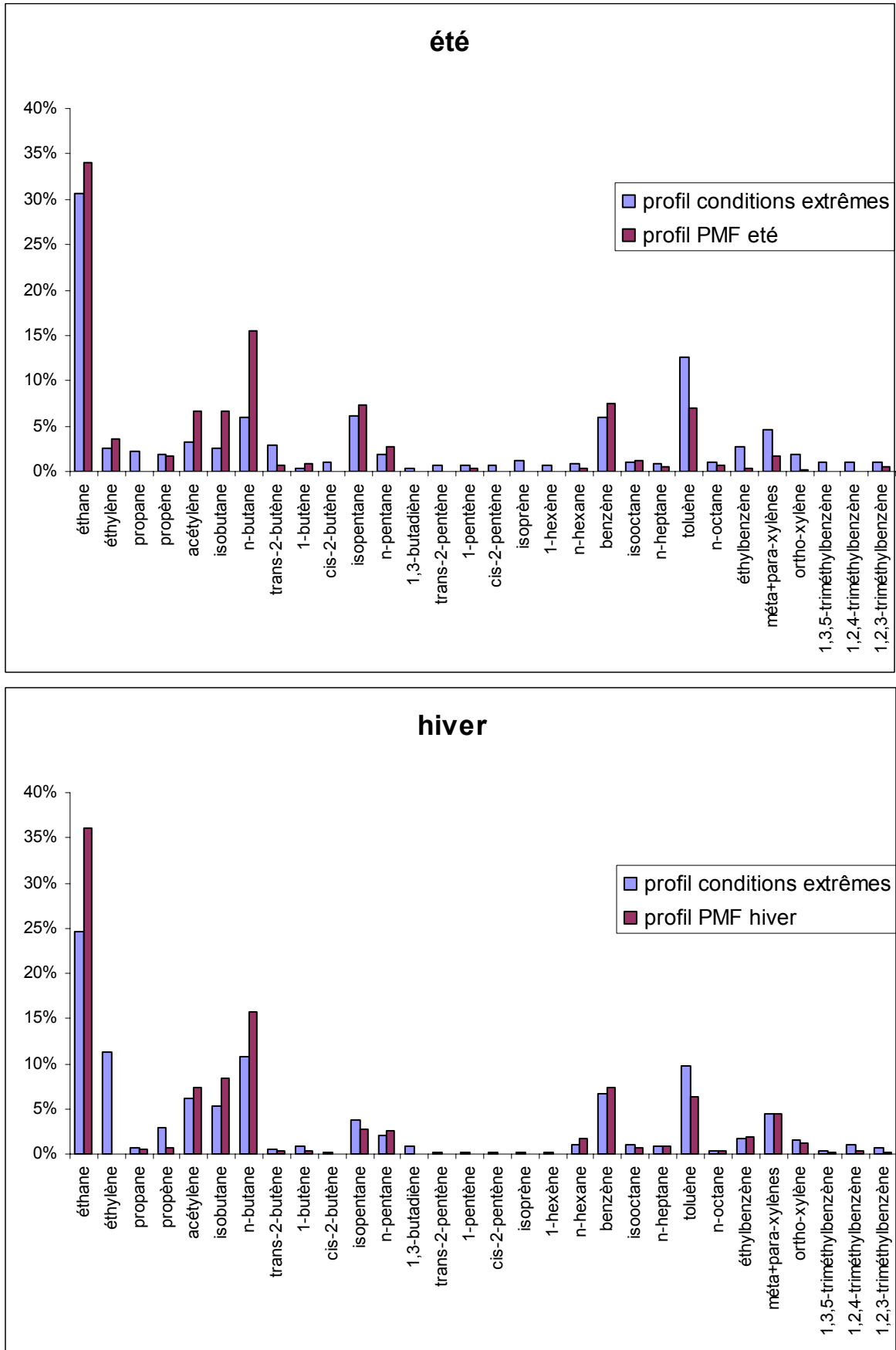


Figure 5.17 : Comparatif entre les profils issus des observations avec conditions extrêmes et les profils PMF

□ La source biotique

Pour la source biotique, les modélisations PMF montrent des contributions trois à neuf fois plus élevées que celles effectuées avec le modèle CMB. Ces pourcentages restent toute fois relativement modérés et la présence d'alcane (notamment d'iso-pentane) dans les profils relatifs aux sources biotiques explique cette surévaluation.

□ La source "chauffage domestique"

Pour la source "chauffage domestique", le modèle PMF n'a pu modéliser cette source que sur le site de Grenoble. A l'opposé, le modèle CMB a pu modéliser une contribution pour les trois sites de mesure en période hivernale. Pour les sites de Marseille et de Strasbourg, le pourcentage modélisé est faible voir très faible. Ces valeurs sont dues notamment au fait que cette source n'a pu être quantifiée seulement pendant les heures creuses (heures où l'activité anthropique est la plus faible ; cf. paragraphe 5.2.3.1.2.). Au contraire, sur le site de Grenoble, compte tenu de la densité urbaine plus faible (limitation du nombre de sources influençant le site) et de la température hivernale moyenne très basse (entre 0 et 2°C, la plus basse des trois sites), le CMB et le PMF ont pu chacun calculer une contribution quasi identique d'environ 10%.

□ La source "usage de solvants",

Pour la source "usage de solvants", aux incertitudes près, les contributions calculées par les deux modèles se recoupent. Cependant, la contribution calculée pour cette source l'hiver sur le site de Marseille avec le modèle PMF semble particulièrement forte. En effet, le chiffre de cette contribution devrait être plus faible l'hiver (comparativement à l'été) lorsque l'évaporation des solvants est rendue plus difficile par les températures plus basses. Compte tenu, de la présence d'une large majorité de composés lourds dans les sources "échappement automobile" et "usage de solvants", il est possible que le modèle PMF ait sous-évalué la première source citée au profit de la seconde.

□ La source "encre/imprimerie"

La contribution de la source "encre/imprimerie" a été difficilement calculée par les deux modèles. Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le modèle CMB a calculé une contribution faible associée à une forte incertitude Ceci peut s'expliquer par la rareté des épisodes de forte pollution dus aux deux imprimeries à proximité du site récepteur.

□ Les sources d'origines industrielles

Pour la plus importante source d'origine industrielle des sites de Marseille (usine d'acide aminé) et Grenoble (usine de polychloroprène), les deux contributions saisonnières calculées par les modèles CMB et PMF sont, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur. A l'opposé, seul le modèle PMF a été capable de discerner un profil relatif à l'usine de caoutchouc synthétique se trouvant au nord du site de Strasbourg. Compte tenu de la forte propension du modèle PMF à augmenter la contribution des sources mineures (cf. explications relatives à la source biotique), il est probable que la contribution réelle de cette source soit en réalité très faible.

□ Les sources distantes

Une part non négligeable (entre 15 et 20%) des teneurs mesurées a été imputée aux masses d'air transportées sur de longues distances grâce aux modélisations PMF. Ces sources distantes ont pu être discernées sur les deux analyses saisonnières de Grenoble (voir l'explication du paragraphe relatif à la source "échappement automobile"), et de Strasbourg. Il semble donc que le caractère moins urbanisé de ces deux sites implique une plus forte influence des sources lointaines et une contribution relative moins forte pour la source "échappement automobile" que celle prédite par le modèle CMB. A noter, que ces sources sont rarement recensées dans les différentes études de calcul de la contribution des sources. Seule Hellèn (2003, 2006) intègre ces sources dans ses travaux sur le calcul de la contribution des sources.

□ Les sources qui n'ont pas été attribuées

Enfin, pour les modélisations estivales, le modèle PMF a discerné une et deux sources inconnues respectivement pour les sites de Marseille et de Strasbourg. Si celle trouvée pour le site de Marseille peut être négligée au vu de sa contribution minimale (2,9%), celles du site de Strasbourg possèdent une contribution cumulée de 21%. Il est difficile d'expliquer ce phénomène ciblé à la modélisation estivale de Strasbourg. Cependant, ceci montre la difficulté que peut avoir l'utilisateur du modèle PMF à affecter une source aux différents facteurs trouvés par ce modèle.

□ Discussion

La bibliographie montre que seules deux études comparent des résultats issus des modèles CMB et PMF : l'étude de Latella et al. (2005) et celle de Miller et al. (2002). Cette dernière montre des différences significatives en termes d'évaluation des sources (contributions calculées parfois très différentes et nombres de sources différents). Au final, l'auteur concluait par le fait que le modèle PMF était le meilleur car celui-ci a été capable à partir d'un jeu de données simulées de retrouver les 3 principales sources de COV et de calculer avec une grande justesse leur contribution (à 2% près). Pour l'étude de Latella et al. (2005), les contributions calculées par les deux modèles sont relativement proches. En effet, les différences maximales sont de seulement 8% pour la contribution de la source "échappement véhicules essence" et 9% pour celle de la source "évaporation d'essence". La différence plus importante observée pour les trois sites français peut s'expliquer par une plus grande complexité des environnements de ces sites entraînant l'apparition d'un plus grand nombre de sources contribuant significativement aux teneurs.

5.5. Conclusion sur le calcul de la contribution des sources aux teneurs en COV

Dans ce chapitre, nous avons pu quantifier les contributions des sources influençant les sites récepteurs. Pour cela nous avons utilisé deux modèles : le CMB et le PMF.

L'utilisation de ces deux modèles est relativement différente. En effet, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de l'aire d'étude et des sources susceptibles d'influencer les teneurs sur cette aire (obtention de l'ensemble de profils des sources influençant les sites récepteurs) avant de pouvoir réaliser une modélisation CMB. A l'opposé, le modèle PMF demande un travail préparatoire

réduit, mais impose une optimisation rigoureuse des paramètres de modélisation afin d'avoir une solution optimale et ainsi de permettre une attribution plus facile d'une source aux différents facteurs.

En ce qui concerne les résultats, l'adéquation entre les contributions calculées par les deux modèles est très variable selon les sources. Ainsi les sources "usage de solvants, "chauffage domestique", "fuite de gaz" et les sources d'origines industrielles possèdent, aux incertitudes près, pour les deux modèles, des valeurs de contribution cohérentes. A l'opposé, les contributions de la source "échappement automobile" ont été celles qui ont présenté les plus importantes différences. Les valeurs calculées par le CMB, ont, ainsi, semblé particulièrement très fortes. Il semble que les teneurs des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources lointaines. Il est donc probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée de 10 à 15% pour le site de Strasbourg et de 15 à 20% pour le site de Grenoble. Après "correction", pour l'ensemble des sites et pour l'ensemble des saisons, la part réelle de la source "échappement automobile" se situe vraisemblablement entre 35 et 40% pour tous les sites. Pour la source biotique, les deux modèles ont confirmé une contribution significative pour la période estivale de chaque site. Cependant, de part le mode de fonctionnement du modèle PMF, il semble que les contributions de la source biotique soient surévaluées.

Globalement, l'ensemble des résultats et des hypothèses de la partie 4 a été vérifié. Ainsi, l'important travail effectué au travers des analyses descriptives, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer dans le modèle CMB) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats de la partie 5 (attribution des facteurs évalués par le modèle PMF à des sources).

En conclusion, l'utilisation des deux modèles parallèlement sur des jeux de données équivalents s'est révélée être positive. En effet, chacun de ces deux modèles possède des défauts qu'il est possible de corriger par l'utilisation de l'autre modèle. Par exemple, certains facteurs évalués par le PMF sont "parasités" par des composés majoritairement quantifiés. Ceci peut générer une déformation importante du facteur et aura pour conséquence une surévaluation de la contribution de la source associée à ce facteur. Pour ce genre de source, le modèle CMB calculera des contributions certainement plus proches de la réalité. A l'opposé, l'utilisation du modèle PMF permettra de s'assurer que toutes les sources majeures sont prises en compte lors des modélisations CMB. En outre le PMF permettra d'identifier ces sources. Compte tenu des explications avancées pour expliquer les différences observées, il conviendra de favoriser les résultats de l'un ou l'autre des modèles à partir de l'expérience acquise par l'utilisateur.

6. ANALYSES COMPLÉMENTAIRES ET PERSPECTIVES

6.1. Introduction

Après avoir évalué la contribution des différentes sources sur les différents sites de mesure dans la précédente partie, cette cinquième partie est consacrée à deux analyses complémentaires. Dans un premier temps, nous allons étudier l'impact de la fermeture d'une usine fortement émettrice de COV sur les concentrations ambiantes en COV. Puis, dans un deuxième temps, nous comparerons sur différents exemples, les données des inventaires d'émission et les données des contributions des sources évaluées à partir des données horaires de concentration qui nous ont été fournies par le réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Alsace (ASPA).

6.2. Etude de l'impact de la fermeture de l'usine de polychloroprène sur les concentrations en 1,3-butadiène du site de Grenoble

A l'exception de Paris (données obtenues tardivement), nous avons exploité les données de concentrations mesurées sur la période 2001-2003. Ce choix se justifiait par le fait que seules ces trois années étaient validées au démarrage de l'étude. Durant l'année 2005, l'usine de polychloroprène située à proximité du site de Grenoble a cessé toute activité. Dès lors, compte tenu de l'importance des émissions de cette usine sur les concentrations ambiantes mesurées sur ce site (cf. résultats des parties 4 et 5), il nous a paru important de confronter les teneurs de la période 2002-2003 à celles des années 2004 et surtout 2005. Pour cela, de manière analogue à la période 2002-2003, l'ensemble des données horaires (concentrations en COV et données météorologiques) nous ont été fournies par le réseau ASCOPARG. Compte tenu de la large prépondérance du 1,3-butadiène dans les émissions de l'usine de polychloroprène par rapport aux autres COV mesurés sur le site de Grenoble, nous ne nous intéresserons qu'à l'évolution des concentrations de ce composé.

□ Chronologie des événements

Afin de mieux appréhender les résultats de cette comparaison, il est nécessaire en premier lieu de décrire succinctement la chronologie des événements qui ont conduit à la fermeture de l'usine de polychloroprène. Cette usine, filiale d'un groupe pétrolier italien ayant accumulé un important déficit, la direction n'a pas entrepris les travaux de maintenance nécessaires. Ainsi de nombreux incidents ont eu lieu : pannes diverses, fuites, explosion du pipeline reliant l'usine au pôle industriel de Pont de Claix... A la suite d'une défection de la chaudière, la production de l'usine de polychloroprène (environ 25.000 tonnes de polychloroprène par an), a été interrompue le 10 septembre 2005. Puis, la production a repris pendant trois semaines, pour transformer le 1,3-butadiène restant dans la cuve de stockage en dichlorobutène. Depuis le 30 septembre 2005 et la fermeture définitive de l'usine, aucun produit n'est sorti des chaînes de production. Seule la maintenance (petits travaux) est assurée. Par conséquent, il est possible d'affirmer qu'à priori la totalité du 1,3-butadiène présent initialement sur le site industriel a disparu au 1^{er} octobre 2005.

□ Analyse des données

Dans un premier temps, les niveaux moyens de concentrations annuels du 1,3-butadiène (cf. tableau 6.1) ont été évalués. A titre de comparaison, la moyenne obtenue pour la fin de l'année 2005 (octobre, novembre et décembre) a été ajoutée.

Tableau 6.1 : Evolution de la concentration moyenne en 1,3-butadiène entre 2002 et 2005 pour le site de Grenoble

Période	2002-2003	2004	2005	Fin 2005
Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2,23	2,80	1,24	0,27

Comme il est possible de le constater dans le tableau 6.1, la valeur de la concentration moyenne du 1,3-butadiène pour l'année 2004 est du même ordre que celle qui avait été trouvée pour la période 2002-2003. A contrario, la valeur pour l'année 2005, bien qu'encore largement supérieure à celles trouvées sur les sites de Marseille, Paris et Strasbourg, est inférieure de moitié. Ainsi, l'arrêt de l'usine de polychloroprène a eu un impact direct et immédiat sur les teneurs en 1,3-butadiène. Ceci est confirmé par la valeur obtenue pour la fin de l'année 2005 ($0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$) lorsque l'usine avait cessé toutes ses activités. Ainsi les niveaux de teneurs ont été réduits par 10 après la fermeture de l'usine et sont maintenant du même ordre que ceux des sites de Marseille, Paris et Strasbourg (entre $0,17$ et $0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Par conséquent, il est possible d'affirmer que les émissions de l'usine de polychloroprène comptaient pour environ 90% des teneurs mesurées pour le 1,3-butadiène jusqu'à l'année 2004. Cependant, cette valeur est supérieure à celle trouvée lors des modélisations CMB (57% en hiver et 80% en été). Cet écart peut s'expliquer par la convergence de deux phénomènes :

- le caractère approximatif avec lequel a été calculée la valeur 90% (simple observation des valeurs du tableau 6.1)
- la surévaluation probable de la part relative (environ 60%) associée à la source "échappement automobile" (dont le profil contient environ 2,5% de 1,3-butadiène) par le modèle CMB diminuant ainsi la part relative à l'usine de polychloroprène

Quelle que soit la valeur retenue (entre 60 et 90%), une nouvelle fois, la prépondérance des émissions de l'usine de polychloroprène dans les concentrations de 1,3-butadiène est avérée jusqu'à l'année 2004.

Pour vérifier les conclusions précédentes, nous avons tracé les roses de pollution du 1,3-butadiène pour les années 2004 et 2005 (global et après fermeture pour 2005) et nous les avons comparées avec celle de la période 2002-2003 (cf. figure 6.1).

Ainsi il est possible de constater que les roses de pollution ont un profil identique si la comparaison est faite sur une base annuelle. L'intensité de la pointe qui se trouve en direction de l'usine de polychloroprène (direction 200°) est identique pour les années 2002-2003 et 2004. Pour l'année 2005, comme pour les valeurs des concentrations moyennes annuelles, l'intensité de la pointe est

réduite d'un facteur deux approximativement. Ainsi, la diminution des concentrations peut une nouvelle fois être directement imputée à la fermeture de l'usine. La rose relative à la fin de l'année 2005 présente, quant à elle, un profil très différent avec des concentrations relativement faibles. La pointe indiquant l'usine de polychloroprène a totalement disparu et la rose de pollution obtenue ressemble à l'empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble (cf. paragraphe 4.4.2.1.). Ainsi, pour la fin de l'année 2005, en l'absence de source industrielle, la source principale pour les concentrations en 1,3-butadiène semble être devenue celle de la majorité des composés mesurés sur le site de Grenoble : le trafic automobile.

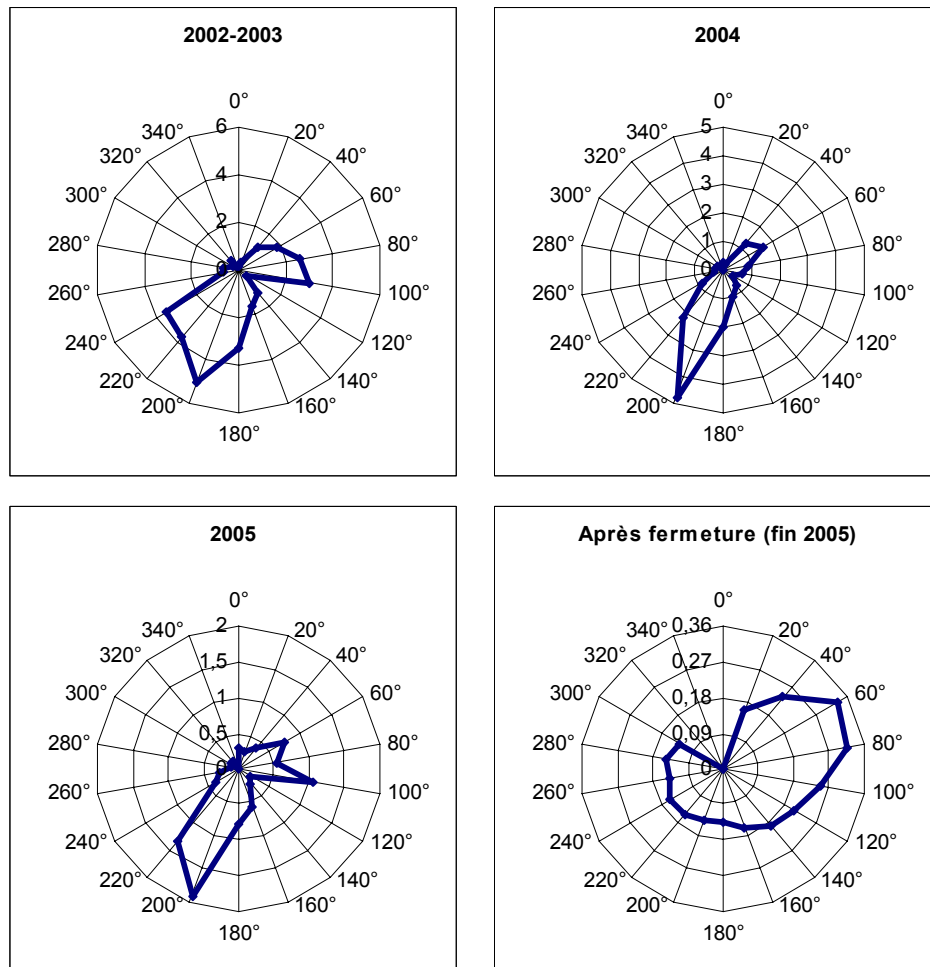


Figure 6.1 : Evolution de la rose de pollution du 1,3-butadiène sur la période 2002-2005 pour le site de Grenoble (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Afin de conclure cette étude, nous avons déterminé la diminution relative de la concentration en 1,3-butadiène en comparant les niveaux de concentration avant et après fermeture pour chaque direction de vent (cf. figure 6.2).

La figure 6.2 montre, en l'absence des émissions industrielles dues à l'usine de polychloroprène la forte diminution des concentrations en 1,3-butadiène, quelle que soit la direction de vent. Cette diminution est relativement hétérogène car elle varie de -97% pour la direction où se trouve l'usine à -50% pour les directions de plus faibles concentrations (20° , 120° , ...). De plus, les fortes

concentrations venant de la direction Est (60°-100°) dont la source n'avait pas pu être identifiée lors des analyses de la partie 5 ont diminué dans des proportions proches de celles provenant de la direction où se trouve l'usine de polychloroprène. Compte tenu de ces observations, il est probable que la source n'ayant pas pu être identifiée soit, elle aussi, l'usine de polychloroprène : les émissions étant ramenées par un régime de vent différent (vent d'Est).

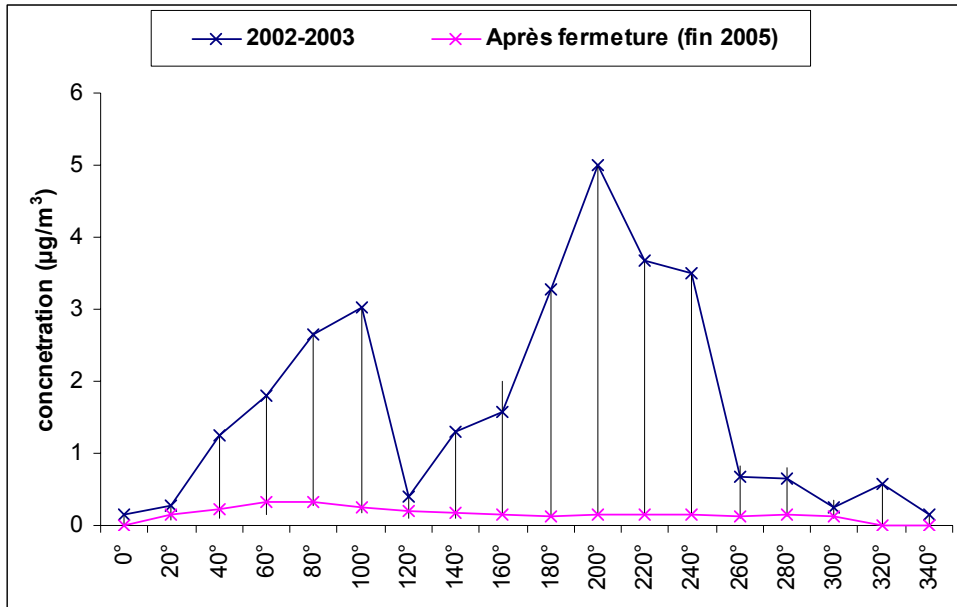


Figure 6.2 : Comparaison des concentrations moyennes du 1,3-butadiène avant et après fermeture par directions de vent (barres noires=étendue entre le percentile 25 et le percentile 75 des données pour les années 2002-2003)

□ Conclusion

L'étude de la fermeture de l'usine de polychloroprène nous a permis de mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Dans ce cas, grâce au suivi sur plusieurs années des concentrations en 1,3-butadiène, la contribution de l'usine de polychloroprène pour ce composé a pu être évaluée à 90%. Cependant, la fermeture d'une usine telle que celle-ci est un fait exceptionnel et le calcul des contributions tel que réalisé dans ce chapitre ne peut se faire qu'après l'arrêt total des émissions. De manière plus générale, pour le calcul des contributions, la méthodologie et les outils décrits dans la partie 5 restent les moyens les plus efficaces. A noter, enfin, qu'une des imprimeries proche du site de Strasbourg et fortement émettrice en COV (notamment en toluène) a arrêté définitivement ses activités durant le mois de juin 2006 et qu'une étude d'un même type que celle qui vient d'être pratiquée pourrait être envisagée.

6.3. Comparaison des résultats des contributions des sources aux inventaires d'émissions pour le site de Strasbourg

Dans cette dernière partie, les données des inventaires d'émission et les données des contributions évaluées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur ont été comparées. Pour cela, parmi les 4 réseaux de surveillance de la qualité de l'air dont nous avons étudié les teneurs au cours de cette étude, nous avons choisi de travailler en partenariat avec le réseau de surveillance de la qualité de l'air de l'ASPA. Ce choix s'est imposé compte tenu d'avantages inhérents à l'utilisation des données de ce réseau :

- taux de fonctionnement important pour le site de prélèvement des 31 COV
- inventaire d'émission de l'année 2001 partiellement complété en 2003 (d'après la base EMISSAIR_A2001_V2003) avec spéciation des COV selon les types d'activités disponibles avec une résolution spatiale pouvant atteindre 1 km²
- outil facilitant les requêtes à partir des tables des inventaires d'émission (MANAG'AIR)

A noter qu'il a été nécessaire à l'ASPA d'intégrer dans son outil les profils IER pour disposer en données de sortie de l'ensemble des 31 COV et que l'année relative aux émissions de l'inventaire est cohérente avec la période de mesure des COV (2002-2003).

6.3.1. Objectifs de la comparaison

L'ensemble des travaux conduits au cours de cette étude ont visé à caractériser le comportement spatio-temporel des COV sur différents sites de l'espace urbain et péri-urbain au travers de l'étude de quatre sites de mesure différents. La cinquième partie a permis d'évaluer les contributions des différentes sources sur trois des quatre sites étudiés avec la mise en œuvre de deux modèles différents. Cependant, comme cela a été évoqué dans le paragraphe 2.2, une autre approche peut être envisagée au travers de l'estimation de la contribution des différentes sources à la somme des COV ou à un seul COV spécifiquement à partir des données des inventaires d'émissions.

En effet, ces inventaires d'émission permettent d'établir sur une zone géographique donnée la liste de l'ensemble des émissions de cette zone au travers d'une part de la spatialisation de ces sources au sein d'un cadastre et d'autre part de l'attribution à chacune des sources inventoriées d'un profil spécifique à l'activité considérée. Chaque source peut ainsi être qualifiée en termes d'émissions et les niveaux émis seront modélisés en multipliant les profils d'émissions spécifiquement associés à une source par les quantités émises par cette source.

Compte tenu de ces éléments, il a été jugé intéressant de comparer les données des inventaires d'émission et les données des contributions évaluées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur et pour ce faire deux actions successives ont été engagées :

- déterminer la représentativité du site de mesure vis-à-vis des mailles situées à proximité,
- comparer les contributions issues de l'inventaire à celles calculées au travers de la mise en œuvre des modèles de type sources-récepteurs.

6.3.2. Etude de la représentativité du site de mesure

Pour étudier la représentativité du site de mesure vis à vis des mailles environnantes, plusieurs étapes ont été nécessaires :

- dans un premier temps, la zone d'étude a été choisie compte tenu des éléments recueillis au cours des précédentes analyses du jeu de données,
- puis le calcul de la part des différentes familles de composés a été réalisé à partir des données issues de l'inventaire d'émission,
- en dernier lieu cette part des différentes familles a été comparée à ce qui a été mesuré sur le site de mesure au cours de la période d'observation étudiée. A noter qu'une discrimination saisonnière des données a été réalisée compte tenu de la sensibilité importante du jeu de données de concentrations qui a été démontrée dans les parties 4 et 5.

6.3.2.1. Présentation des données des inventaires et de la zone d'étude

Comme cela a été démontré par les résultats des analyses des parties 4 et 5, le site de mesure de Strasbourg semble peu ou pas influencé par les sources situées à plus de 20 km. Nous avons donc décidé de nous limiter aux émissions des sources situées sur les communes se trouvant dans un rayon de 20 km (en France seulement) autour du site de mesure des COV de Strasbourg. Cette zone d'étude a été divisée en 2380 mailles distinctes (cf. figure 6.3) correspondant à la mise en place d'un maillage fin (1km x 1km).

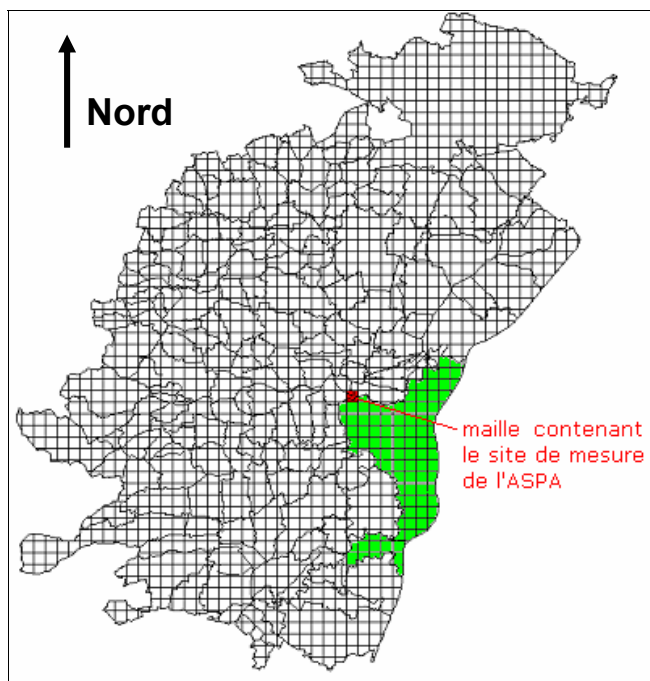


Figure 6.3 : Carte comportant les contours des communes se trouvant à moins de 20 km du site de mesure de l'ASPA (communauté urbaine de Strasbourg en vert) et un maillage kilométrique (1km x 1km)

Pour ce travail, l'ASPA nous a fourni pour l'ensemble des mailles et pour chaque code SNAP relatif aux activités recensées dans la maille, la masse émise

(en kilogrammes) de chacun des 31 COV (cf. figure 6.4). En outre, plusieurs clés de répartition temporelle sont disponibles pour permettre de pondérer les émissions des différentes activités :

- une clé de répartition mensuelle
- une clé de répartition journalière (jours de la semaine, samedis, dimanches et jours fériés)
- une clé de répartition horaire

Nous avons décidé d'axer notre travail de comparaison sur les données des mois de décembre, janvier, février, juin, juillet et août. Ainsi, des jeux de données hivernaux et estivaux sont disponibles et nous pourrions plus facilement comparer nos résultats à ceux des parties 4 et 5.

maille	type jour	heure	SNAP	COV totaux (kg)	éthane (kg)	éthylène (kg)	propane (kg)
241	1	8	0701	0,032807779	0,001337135	0,003664227	0,000214409
241	1	8	0702	0,002390127	4,9458E-05	0,000730491	5,53313E-06
241	1	8	0703	0,001520381	3,48167E-05	0,000563909	4,10503E-06
241	1	8	0704	0,009617013	8,84765E-05	0,000718391	4,23149E-05
241	1	8	0706	0,012585709	0,000294506	0,004048823	4,02743E-05
241	1	8	0803	0	0	0	0
241	1	8	0806	0,039499455	9,24E-04	0,012706975	0,000126398
241	1	8	1001	0	0	0	0
241	1	8	1002	0	0	0	0
241	1	8	1004	0	0	0	0
241	1	8	1005	0	0	0	0
241	1	8	1006	0,007157497	0	0	0
241	1	8	1009	0	0	0	0
241	1	9	0701	0,029600315	0,001206409	0,003305993	0,000193447
241	1	9	0702	0,002156455	4,46227E-05	0,000659075	4,99218E-06
241	1	9	0703	0,001371741	3,14129E-05	0,000508779	3,7037E-06
241	1	9	0704	0,008676802	7,98266E-05	0,000648157	3,81779E-05
241	1	9	0706	0,011355262	0,000265713	0,003652988	3,63368E-05
241	1	9	0803	0	0	0	0
241	1	9	0806	0,060006547	0,001404153	0,019304106	0,000192021
241	1	9	1001	0	0	0	0
241	1	9	1002	0	0	0	0
241	1	9	1004	0	0	0	0
241	1	9	1005	0	0	0	0
241	1	9	1006	0,007157497	0	0	0
241	1	9	1009	0	0	0	0
241	2	1	0701	0,004975517	0,000202785	0,000555704	3,25165E-05
241	2	1	0702	0,000376278	7,78619E-06	0,000115001	8,71082E-07
241	2	1	0703	0,000105304	2,41147E-06	3,90574E-05	2,84322E-07
241	2	1	0704	0,001458484	1,34181E-05	0,000108949	6,41733E-06
241	2	1	0706	0,001908706	4,46637E-05	0,000614031	6,10786E-06
241	2	1	0803	0	0	0	0
241	2	1	0806	0,017729036	0,000414859	0,005703431	5,67329E-05
241	2	1	1001	0	0	0	0
241	2	1	1002	0	0	0	0
241	2	1	1004	0	0	0	0
241	2	1	1005	0	0	0	0
241	2	1	1006	0,007157497	0	0	0
241	2	1	1009	0	0	0	0

Figure 6.4 : Extrait de l'inventaire fourni par l'ASPA

Le site de mesure des COV de Strasbourg est implanté au poste central de l'ASPA qui se trouve à l'extrême Nord-Est de la maille 2087 (indiquée en jaune sur la figure 6.5) à proximité immédiate des mailles 270, 882 et 1475. Ainsi, par la suite, pour les analyses, nous prendrons en compte les mailles 270, 882, 1475 et

2087 afin d'étudier la représentativité du site de mesure. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer sur la figure 6.5 que le lieu d'implantation du site de mesure peut se caractériser comme étant à la jonction d'une zone plutôt urbanisée située à l'est et au sud du site d'implantation et d'une zone plutôt peu urbanisée située au nord ouest du site de mesure. Afin d'évaluer ultérieurement l'importance de la source liée au trafic automobile, nous avons également choisi de travailler avec la maille 908 (maille se trouvant à l'extrême Sud-Est sur figure 6.5) qui est représentative d'une zone urbanisée fortement influencée par le trafic et avec une super maille mesurant 6km x 6km (intégralité de la figure 6.5) centrée sur le site de mesure de l'ASPA.

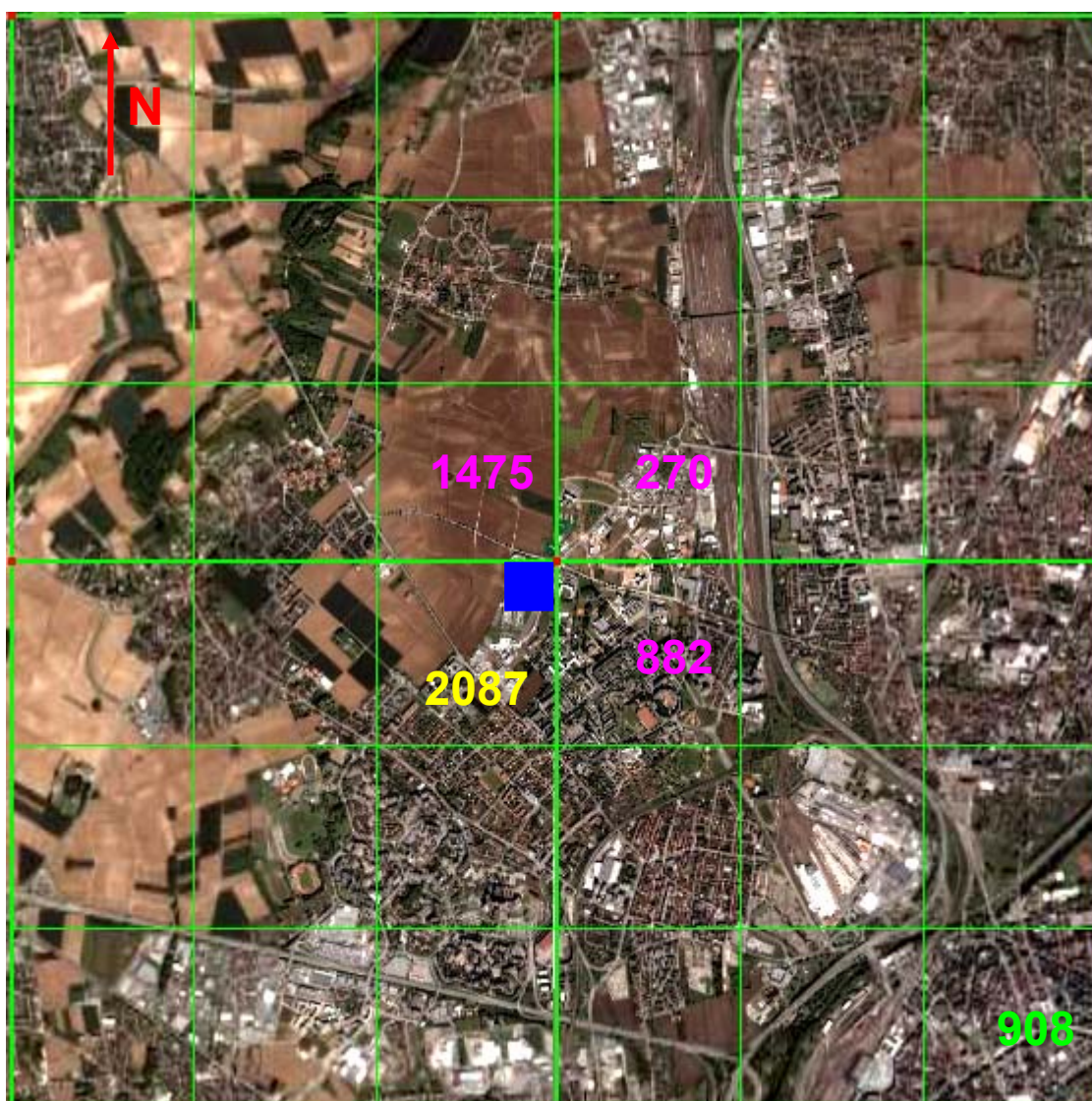


Figure 6.5 : Situation exacte du site de mesure de l'ASPA (carré bleu) par rapport au maillage 1km x 1km

Parmi l'ensemble des activités recensées par l'ASPA et incluses dans l'inventaire d'émission, certaines n'ont cependant pas contribué aux émissions des 31 COV lors des diverses analyses que nous avons menées sur la zone d'étude choisie. Le tableau 6.2 récapitule les activités (par code SNAP) ayant

contribuées au moins une fois aux résultats sur au moins une maille et une analyse.

Tableau 6.2 : Récapitulatif des activités (code SNAP) contribuant aux émissions de COV sur l'aire d'étude

Activité	code SNAP	Description
combustion industrie de l'énergie	102	chauffage urbain
	201	commercial et institutionnel
combustion hors industrie	202	résidentiel
	203	agriculture, sylviculture et aquaculture
combustion industrie manufacturière	301	chaudières, turbines çà gaz et moteurs fixes
	303	procédés énergétiques avec contact
	402	procédés de la sidérurgie et des houillères
procédés de production	403	procédés de l'industrie des métaux non-ferreux
	405	procédés de l'industrie chimique organique
	406	autres procédés des industries
	504	distribution de combustibles liquides (hors essence)
extraction et distribution de combustibles fossiles/énergie géothermique	505	distribution d'essence
	506	réseaux de distribution de gaz
	601	application de peinture
utilisation de solvants et autres produits	602	dégraissage nettoyage à sec et électronique
	603	fabrication et mise en œuvre de produits chimiques
	604	Autres utilisations de solvants
	701	voitures particulières
transport routier	702	véhicules utilitaires légers
	703	poids lourds
	704	motocyclettes et motos
	706	évaporation d'essence des véhicules
autres sources mobiles et machines	802	trafic ferroviaire
	806	engins spéciaux - agriculture
	808	engins spéciaux - sylviculture
	809	engins spéciaux - loisirs jardinage
traitement et élimination des déchets	902	incinération des déchets
	909	crémation
	910	autres traitements des déchets
Agriculture et sylviculture	1001	culture avec engrais
	1002	culture sans engrais
	1006	utilisation de pesticides

6.3.2.2. Etude de la part relative des différentes familles de composés

Afin d'avoir une première idée de la représentativité du site de mesure, nous avons étudié l'évolution saisonnière de la part de chaque famille de COV.

L'idée est donc ici de calculer pour chacune des mailles précédemment choisies (cf § 6.3.2.1.), les émissions totales (en kg/jour) pour une journée type et ensuite la part de chacune des familles composant ces émissions totales. Les familles étant les mêmes que celles renseignées précédemment lors de l'étude des concentrations ambiantes (cf § 4.4.1.1).

Pour cela, nous avons, dans un premier temps, calculé pour une journée type d'hiver et d'été, les émissions de chaque activité de la façon suivante :

- addition des émissions des mois d'hiver ou d'été de chaque activité pour chaque type de jour
- addition des émissions obtenues pour chaque activité au prorata de l'occurrence de chaque jour (5/7 pour les jours de semaine, 1/7 pour les samedis et les dimanches et prise en compte des jours fériés)

Ainsi, à partir de l'inventaire pour une maille donnée et pour une journée type, la somme des émissions horaires pour un composé i pour toutes les sources répertoriées dans la maille considérée : E_i , a été faite. Ensuite pour chacune des familles de composés (alcanes, alcènes, aromatiques) la somme des E_i a été calculée et il a ainsi été possible d'évaluer E_f qui représente la somme des émissions d'une famille de composés pour toutes les sources présentes dans une maille donnée. Au final, pour évaluer la part relative de chacune des familles a été calculée P_{inv} qui représente pour une maille donnée la part relative de chacune des familles de composés à partir des données de l'inventaire d'émissions:

$$P_{inv} = \frac{E_f}{\sum_{k=1}^3 E_f}$$

A noter que ce calcul a été réalisé en période hivernale (décembre-février) et en période estivale (juin-août) pour les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908, et la super maille 6km x 6km.

Les répartitions de chacune des familles de COV obtenues à partir des données d'inventaire d'émissions sont récapitulées sur la figure 6.6 où sont également indiquées les émissions totales (en kg/jour) pour une journée type. Elles sont comparées aux répartitions établies à partir des teneurs ambiantes mesurées sur le site de Strasbourg.

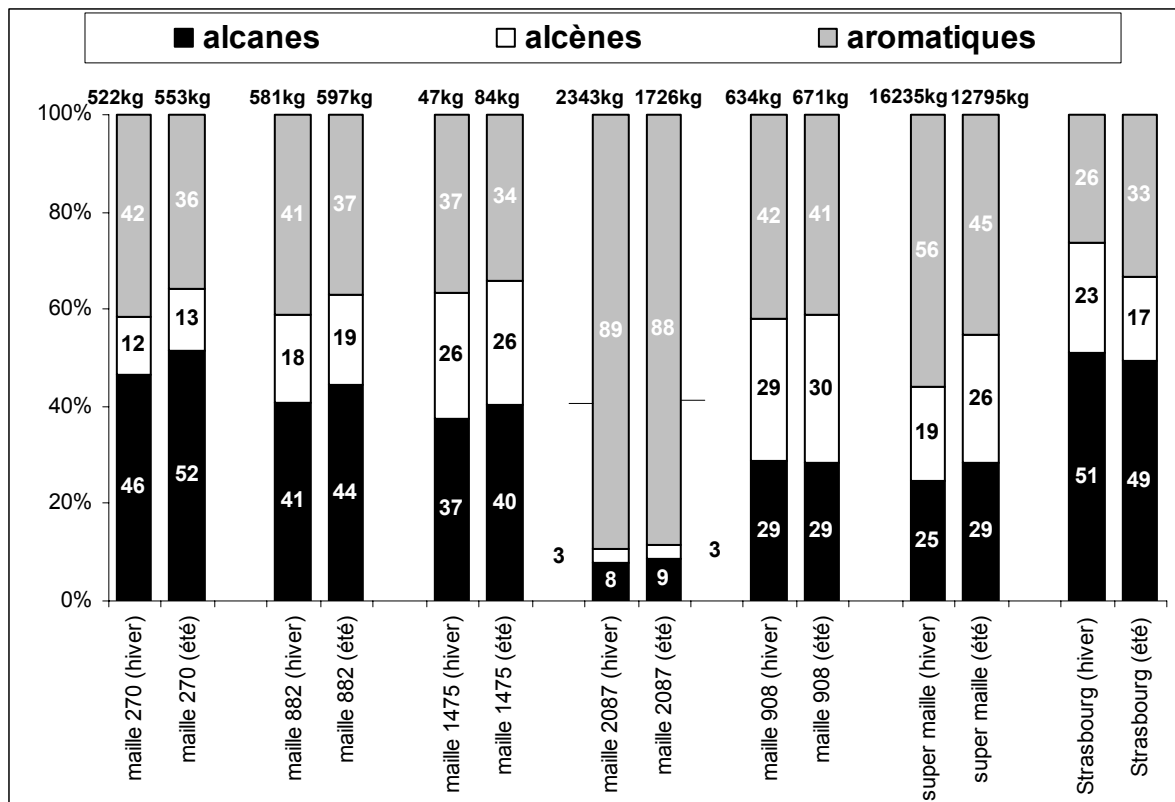


Figure 6.6 : Evolution saisonnière de la part relative de chaque famille de composés dans les émissions sur les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908, la super maille et le site de mesure horaire de Strasbourg

D'après la figure 6.6, deux mailles unitaires se distinguent au niveau de la masse de COV émise : la maille 1475 située dans une zone non urbanisée (cf. zoom de la zone d'étude sur la figure 6.7) et la maille 2087 dans laquelle les émissions de COV émises sont environ 4 fois plus importantes que dans les autres mailles unitaires correspondant à des zones urbanisées (mailles 270, 882 et 908). Une forte différence entre la répartition des différentes familles de COV est également observée entre la maille 2087 et les autres mailles. En effet, la part due aux composés aromatiques est très largement majoritaire pour la maille 2087.



Figure 6.7 : Vue aérienne du tissu urbain à proximité du site de mesure de l'ASPA (carré bleu)

La comparaison des répartitions des familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant, fait apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille 2087 dans laquelle il est implanté mais il est plus représentatif des autres mailles étudiées (mailles 270 et 882). La conjonction des deux observations (émission sur la maille et répartition des différentes familles) nous indique très certainement la présence d'une source industrielle dans la maille 2087. La faible influence observée en termes de répartition des différentes familles de cette maille sur les teneurs ambiantes peut s'expliquer par la faible occurrence des vents (20%) venant de la direction Sud-Ouest (180-240°).

Pour la maille 908, la répartition des différentes familles de composés, est relativement différente de celle observée pour le site de mesures horaires des COV. Il est donc possible de constater que le site de Strasbourg est plutôt représentatif d'une zone périurbaine (adéquation avec les résultats des mailles péri-urbaines 270 et 882) que d'une zone urbaine fortement influencée par le trafic (inadéquation avec les résultats de la maille très urbanisée 908).

La super maille (6kmx6km) possède, elle aussi, une répartition des différentes familles de composés, relativement différente de celle observée pour le site de mesures horaires des COV. En première approche, le site de mesure est donc peu représentatif de cette maille relativement étendue (36 km²).

Enfin, la figure 6.6 montre que les pourcentages d'émission des différentes familles dans les mailles évoluent selon la saison de manière contradictoire par rapport à ceux établis à partir des mesures de concentrations. En effet, pour les différentes mailles, durant le passage de l'hiver à l'été, les proportions des alcanes et des alcènes augmentent et celles des composés aromatiques

diminuent alors que le phénomène inverse se produit pour les proportions obtenues à partir des données de concentrations du site de Strasbourg. Cette évolution contraire est difficilement compréhensible compte tenu des hypothèses émises dans la partie 4 (cf. paragraphe 4.4.1.1.).

Pour essayer de comprendre les différences observées pour la part relative de chaque famille de composés dans les émissions des différentes mailles, nous avons discriminé les émissions de nos mailles d'étude par activités (code SNAP). L'ensemble des émissions par code SNAP est donné dans le tableau 6.3.

Le tableau 6.3 montre que la maille 2087 est principalement influencée par l'activité "application de peinture" (code SNAP 601, qui représente jusqu'à 80% des émissions totales en hiver). Cependant, en l'absence de cette activité fortement émettrice, les émissions totales de cette maille seraient du même ordre que celles des mailles 270 et 882. Ces deux dernières mailles sont, quant à elles, notamment fortement influencées par l'activité "autres procédés des industries".

Etant influencée globalement par les mêmes activités, il est normal que l'évolution saisonnière de la part relative de chaque famille de composés dans les émissions sur les mailles 270 et 882 soit relativement homogène. En accord avec son caractère rural, la maille 1475 est influencée à plus de 30% par l'activité "culture avec engrais" durant la période estivale. De même, l'influence du trafic automobile (ensemble des codes SNAP 700) est visible à travers les émissions de la maille 908. Enfin, les émissions de la super maille sont relativement équilibrées entre les émissions relatives aux solvants (codes 601 et 604), les émissions dues aux véhicules particuliers (code 701) et les sources relatives à l'évaporation d'essence (code 706).

Tableau 6.3 : Emissions par code SNAP pour une journée "type" estivale et hivernale pour les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908 et la super maille

SNAP	maille 270		maille 882		maille 1475		maille 2087		maille 908		super maille	
	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver
	31 COV (kg) 31	COV (kg) 31	31 COV (kg) 31	COV (kg) 31	31 COV (kg) 31	COV (kg) 31	31 COV (kg) 31	COV (kg) 31	31 COV (kg) 31	COV (kg) 31	31 COV (kg) 31	COV (kg) 31
102	0,0	0,0	0,4	0,6	0,0	0,0	0,3	0,3	0,8	1,0	12,0	20,4
201	0,4	3,1	0,4	3,5	0,0	0,1	0,4	3,6	0,2	1,9	4,6	53,7
202	0,0	0,3	0,9	7,5	0,0	0,3	0,5	3,9	1,2	9,4	16,0	163,4
203	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
301	3,9	3,9	2,6	2,6	0,2	0,2	2,0	2,0	0,0	0,0	33,3	43,6
303	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	9,1	10,2
401	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
402	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	4,8	6,2
403	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
405	0,7	0,7	0,4	0,4	0,0	0,0	1,3	1,3	0,0	0,0	20,4	26,6
406	234,5	171,9	158,3	132,8	9,5	6,9	92,2	71,0	0,0	0,0	691,2	780,3
504	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	2,1	2,1	0,0	0,0	169,9	222,4
505	35,3	35,3	44,0	44,0	1,8	1,8	45,8	45,8	31,7	31,7	559,6	727,8
506	2,4	2,4	2,9	2,9	0,1	0,1	2,4	2,4	1,9	1,9	30,7	40,1
601	43,3	64,9	22,4	27,1	1,2	1,9	1247,7	1871,6	0,0	0,0	1975,2	2958,9
602	7,1	10,7	4,6	8,6	0,3	0,4	2,9	4,4	0,0	0,0	130,6	198,6
603	39,9	48,3	21,4	31,0	1,1	1,4	61,5	74,4	0,0	0,0	781,6	1131,8
604	83,7	101,3	122,9	178,6	4,6	5,6	116,0	140,5	102,2	123,7	1785,9	2579,5
701	35,3	30,9	79,0	72,4	14,6	12,8	57,0	50,0	275,0	241,1	2836,1	3307,3
702	2,9	2,3	6,4	5,3	1,1	0,9	4,7	3,8	22,9	18,2	256,8	269,3
703	2,0	1,6	4,2	4,4	0,6	0,5	3,2	2,6	14,0	11,6	249,7	300,7
704	3,8	3,3	7,7	7,1	3,0	2,6	6,1	5,4	26,5	23,3	294,5	343,1
706	32,7	28,7	109,3	100,2	5,0	4,4	55,1	48,3	194,2	170,3	2439,1	2847,2
802	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	16,3	21,7
806	1,6	1,7	0,1	0,1	5,0	5,3	2,3	2,5	0,0	0,0	44,8	58,1
808	9,9	10,5	6,7	7,1	0,4	0,4	3,4	3,6	0,0	0,0	20,4	26,9
809	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	1,6	1,7	0,0	0,0	60,3	78,4
902	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	5,2	7,2
909	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
910	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,5	0,0	0,0	3,2	4,4
1001	8,8	0,0	0,7	0,0	27,2	0,0	13,0	0,0	0,0	0,0	266,0	0,0
1002	4,1	0,0	0,4	0,0	7,7	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	72,6	0,0
1006	0,1	0,1	0,0	0,0	0,7	0,7	0,4	0,4	0,0	0,0	5,3	6,8
Total	552,8	522,5	597,0	637,2	84,8	46,9	1725,7	2343,3	670,9	634,3	12795,4	16235,3

Compte tenu de la prépondérance de l'activité application de peinture dans les émissions relatives à la maille 2087 et de la part relative de chaque famille de composés très particulière obtenue pour cette maille, nous avons décidé d'étudier avec minutie le profil lié au code SNAP 601. Le tableau 6.4 montre le comparatif entre le profil relatif au code 601 et le profil équivalent utilisé lors des modélisations CMB.

Tableau 6.4 : Comparaison entre le profil relatif à l'activité "application de peinture" (code 601) et le profil équivalent utilisé lors des modélisations CMB

Composé	% massique		Composé	% massique	
	profil code 601	profil CMB		profil code 601	profil CMB
éthane	0,0	0,0	cis-2-pentène	0,0	0,0
éthylène	0,0	0,0	isoprène	0,0	0,0
propane	0,0	0,1	1-hexène	0,0	0,0
propène	0,0	0,0	n-hexane	0,0	3,8
acétylène	0,0	0,0	benzène	0,0	0,8
isobutane	0,0	0,3	isooctane	0,0	0,0
n-butane	0,0	2,2	n-heptane	0,1	0,7
trans-2-butène	0,0	0,0	toluène	5,0	78,9
1-butène	0,0	0,0	n-octane	1,0	0,4
cis-2-butène	0,0	0,0	éthylbenzène	0,7	0,7
isopentane	0,0	1,8	méta+para-xylènes	29,3	6,2
n-pentane	0,0	2,5	ortho-xylène	15,8	1,0
1,3-butadiène	0,0	0,0	1,3,5-triméthylbenzène	12,1	0,5
trans-2-pentène	0,0	0,0	1,2,4-triméthylbenzène	25,1	0,0
1-pentène	0,0	0,1	1,2,3-triméthylbenzène	10,9	0,0

Comme il est possible de le constater dans le tableau 6.4, les deux profils sont constitués très majoritairement par des composés aromatiques. Cependant, la composition des deux profils est sensiblement différente. Le profil CMB est composé à presque 80% de toluène alors que celui relatif au code 601 est composé à presque 50% des triméthylbenzènes. Par conséquent, bien que cela n'affecte pas la part relative des familles de composé décrite précédemment, la conjonction des fortes émissions relatives au code SNAP 601 et la part très importante des triméthylbenzènes dans le profil de ce code SNAP, pourra entraîner une surmodélisation des émissions en triméthylbenzènes.

Compte tenu de l'ensemble des observations et des premières conclusions obtenues, nous pouvons d'ores et déjà émettre quelques affirmations et hypothèses.

❶ Le site de mesure des COV de Strasbourg est assez peu représentatif de la maille 2087 qui est la maille de son implantation à cause de fortes émissions de solvants (code SNAP 601) inventoriées dans cette maille. En revanche, il est plus représentatif des trois autres mailles situées à sa proximité qui ont un comportement plus proche de celui mis en évidence lors des analyses de la partie 5.

❷ Pour les différentes mailles, les répartitions relatives de chacune des familles de COV établies à partir des données d'émissions estivales sont plus proches de

celle des concentrations mesurées que celles établies à partir des données d'émissions hivernales.

③ Compte tenu de l'importante prise par les triméthylbenzènes dans le profil relatif au code SNAP 601 (environ 48%) dans le tableau 6.4, il conviendrait d'analyser avec finesse les profils d'émission introduits dans l'inventaire.

Pour la suite de l'étude, le calcul des contributions de sources qui peut être réalisé à partir de l'inventaire des émissions est comparé à celui obtenu dans la partie 6 avec les modèles CMB et PMF. Cela nous permettra de confirmer ou d'infirmer les affirmations et les hypothèses qui viennent d'être avancées.

6.3.3. Comparaison des contributions de sources calculées à partir de l'inventaire d'émission et modélisées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur

Dans cette partie, nous nous proposons de calculer à l'aide des données de l'inventaire d'émissions les contributions hivernales et estivales des différentes sources pour les mailles 882, 2087, 908 et la super maille. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, déterminé, comme précédemment, pour une journée type d'hiver et d'été, les émissions de chaque activité de la façon suivante :

- addition des émissions des mois d'hiver ou d'été de chaque activité pour chaque type de jour,
- addition des émissions obtenues pour chaque activité au prorata de l'occurrence de chaque jour (5/7 pour les jours de semaine, 1/7 pour les samedis et les dimanches et prise en compte des jours fériés).

Il a ainsi été possible de calculer les valeurs de la somme des émissions horaires des 31 COV pour une source k , notée E_k . Dans un deuxième temps, ces émissions ont été judicieusement regroupées (cf. annexe 14) de manière à pouvoir comparer les contributions des sources calculées à partir de l'inventaire avec les contributions calculées par les modèles CMB et PMF. Il a ensuite été possible de calculer pour chacune des sources la contribution relative de cette source $S_{k,inv}$ qui représente cette contribution calculée à partir des données de l'inventaire d'émissions.

$$S_{k,inv} = \frac{E_k}{\sum_{k=1}^n E_k}, \text{ où } n \text{ est le nombre des sources}$$

Il s'agit ensuite de comparer les contributions calculées à partir des données de l'inventaire d'émissions ($S_{k,inv}$) aux données évaluées à partir des modèles CMB et PMF (cf partie 5).

L'ensemble des contributions des sources des mailles 882, 2087, 908 et de la super maille est fourni dans le tableau 6.5, à titre de comparaison les contributions des sources calculées par les deux modèles y ont été ajoutées.

Le résultat du calcul des différentes contributions de la maille 2087 montre que l'utilisation de solvants est la source largement prépondérante dans les concentrations totales. A contrario, la contribution des sources liées au trafic automobile (échappement automobile + évaporation d'essence) ne représente qu'une contribution relative de 6,6% en hiver et 9,9% en été. Comme pour les

analyses précédentes, ces résultats sont en profond désaccord avec les modélisations CMB et PMF. En outre, il est possible de constater que les fuites de gaz ne représentent qu'une faible partie des concentrations totales pour la maille 2087 alors que les modèles CMB et PMF avaient calculé une contribution oscillant entre 16 et 19% selon la saison pour cette source. La large prédominance de la source relative à l'utilisation de solvants ne suffit certainement pas à expliquer des contributions aussi faibles pour la source "fuite de gaz". Il est donc possible que l'inventaire d'émission sous-estime dans une certaine mesure les émissions relatives aux fuites de gaz.

Le tableau 6.5 montre également que pour la maille 882 qui être semblait en cohérence avec la représentativité du site de mesure, l'utilisation de solvants est, une nouvelle fois, la source prépondérante dans les concentrations totales (entre 28,7 et 38,5%). Ainsi les sources dites évaporables (utilisation de solvants + évaporation d'essence) contribuent entre 50 et 60% des contributions totales. Pour cette maille, les fuites de gaz continuent de ne représenter qu'une faible partie des concentrations totales (0,5%). Il est aussi possible de constater que la contribution du trafic automobile est beaucoup plus importante que celle trouvée pour la maille 2087. Cependant, les contributions trouvées pour la source "échappement automobile" restent très en retrait (valeurs divisées par 3 et 4) par rapport à celles calculées par les modèles CMB et PMF.

Tableau 6.5 : Contributions hivernales et estivales des sources pour la maille 2087, 882, 908 et la super maille + contributions calculées par les 2 modèles

Source	hiver %					
	maille 2087	maille 882	maille 908	super maille	PMF	CMB
échappement automobile	2,6	14	46,4	26	30,2 ± 15,4	53,8 ± 6,9
évaporation d'essence	4	22,6	31,8	22	9,7 ± 6,7	18,6 ± 4,4
fuites de gaz	0,1	0,5	0,3	0,2	19,1 ± 11,0	18,7 ± 2,4
utilisation de solvants	89,2	38,5	19,5	42,3	8,3 ± 6,3	5,2 ± 0,9
chauffage/combustion	0,4	2,2	1,9	1,8	-	3,3 ± 4,4
divers industries	3,1	20,9	0	5	3,4 ± 4,8	0,5 ± 1,9
divers	0,5	1,3	0	2,6	20,8 ± 13	-
masse totale (kg)	2343,3	581	634,3	16235,3		

Source	été %					
	maille 2087	maille 882	maille 908	super maille	PMF	CMB
échappement automobile	4,1	16,3	50,4	28,4	22,5 ± 11,8	46,0 ± 7,0
évaporation d'essence	5,8	25,7	33,7	23,4	14,3 ± 11,3	22,2 ± 5,0
fuites de gaz	0,1	0,5	0,3	0,2	16,7 ± 10,1	16,6 ± 1,6
utilisation de solvants	82,8	28,7	15,2	36,5	7,5 ± 7,1	13,1 ± 2,5
chauffage/combustion	0,2	0,7	0,3	0,6	-	-
divers industries	5,4	26,6	0	5,6	-	1,4 ± 5,2
divers	1,5	1,5	0	5,2	36,5 ± 22,3	-
masse totale (kg)	1725,7	597	670,9	12795,4	-	-

Il est également possible de constater que contrairement aux résultats précédents, la source "échappement automobile" est la source majeure pour la maille 908. Les fortes contributions ainsi calculées sont de l'ordre de celles auxquelles on peut s'attendre pour une maille très influencée par le trafic automobile. Cependant, les contributions relatives à la source "évaporation d'essence" semblent particulièrement fortes (supérieure à 30%) notamment vis à vis des contributions de la source "échappement automobile". Une nouvelle fois, les fuites de gaz ne représentent qu'une faible partie des concentrations totales (0,2%). Bien que la source relative à l'usage de solvants, ne soit plus majoritaire, celle-ci possède une contribution non négligeable oscillant entre 15 et 20%. Une nouvelle fois, malgré le caractère trafic très marqué de la maille 908, les sources évaporables contribuent à environ 50% des contributions totales. Les observations précédentes ne sont pas totalement en adéquation avec ce qui était attendu mais il est possible de constater une meilleure cohérence avec les résultats des modélisations CMB et PMF avec notamment une contribution due au trafic automobile largement prépondérante. Ainsi, les divergences entre les émissions dans la maille 2087 et les données de concentrations du site de mesure semblent donc plus liées à une singularité de cette maille plutôt qu'à une non-pertinence de l'inventaire d'émission. Cependant, compte tenu de la cohérence des résultats de contribution de la maille 908 avec les résultats des modélisations CMB et PMF et des nettes différences observées pour la part relative des différentes familles de composés, il est possible que les profils de sources utilisés dans l'inventaire ne soient pas très pertinents.

Le résultat du calcul des différentes contributions dans la super maille montre que l'utilisation de solvants reste la source prépondérante dans les concentrations totales. Par rapport à la maille 2087, il est cependant possible de constater une forte diminution du pourcentage de cette source au profit des sources liées au trafic automobile. Par conséquent, bien que réduite l'influence de la maille 2087 est toujours perceptible (14% des émissions totales et 30% des émissions relatives à la source "utilisation de solvants"). Les contributions relatives à la source "évaporation d'essence" semblent, une nouvelle fois, particulièrement fortes (supérieure à 20%) notamment vis à vis des contributions de la source "échappement automobile" et la différence saisonnière nous semble particulièrement peu marquée. Les fuites de gaz ne représentent toujours qu'une faible partie des concentrations totales. Quelle que soit la maille, il est donc probable que l'inventaire d'émission sous-estime les émissions relatives aux fuites de gaz.

Globalement, les résultats du calcul des différentes contributions de source dans la super maille et dans la maille 908 sont ceux qui se rapprochent le plus des résultats obtenus avec les modèles CMB et PMF. Compte tenu des résultats des calculs de contributions, il semble que le site de récepteur soit peu représentatif des mailles environnantes (882 et 2087). Cependant, il s'est avéré que l'extension du domaine pris en compte (super maille) permettait d'améliorer les résultats. Néanmoins, il faudrait compléter ce travail en élargissant la taille de la super maille pour conclure sur la représentativité du site de mesure.

6.3.4. Discussion

□ Bilan

Pour terminer cette étude, nous avons comparé sur différents exemples, les données des inventaires d'émission et les données de concentrations mesurées. Pour cela, nous avons choisi de travailler en partenariat avec l'ASPA car ce réseau possède notamment un inventaire d'émission très complet et un outil facilitant les requêtes pour son exploitation. Dès les premières analyses des différences sont apparues entre les résultats obtenus avec les données des inventaires d'émission et les données de concentrations mesurées. Premièrement, de fortes émissions de solvants sur la maille 2087 influent fortement sur les résultats des analyses de cette maille. Deuxièmement, le choix des profils utilisés dans les inventaires doit être analysé avec plus de précision et la représentativité relativement limitée du site de mesure de Strasbourg vis à vis des mailles 270, 882, 1475 et 2087 peut être évoquée. Troisièmement, les résultats du calcul des différentes contributions de source sur la super maille et sur la maille 908 sont ceux qui se rapprochent le plus des résultats obtenus avec les modèles CMB et PMF.

□ Perspectives et suggestions d'améliorations

Pour les inventaires d'émissions, plusieurs améliorations pourraient être envisagées :

❶ **Une modification des clés de répartition temporelle afin de mieux rendre compte de l'évolution saisonnière des sources dont les émissions sont corrélées à la température.** En effet, les analyses des contributions de source ont montré, par exemple, peu de changements pour la source "évaporation d'essence" entre la période estivale et la période hivernale.

❷ **Une réévaluation des émissions relatives aux fuites de gaz et à l'utilisation de solvants.** Lors des diverses analyses, quelle que soit la maille, par comparaison aux résultats des modélisations CMB et PMF et à ceux de littérature (Hellén et al., 2003), les émissions relatives aux fuites de gaz ont semblé dans une certaine mesure être sous-estimées alors que celles relatives à l'utilisation de solvants sont apparues être relativement fortes.

❸ **Une étude de la pertinence de certains profils utilisés.** Certains profils tels que ceux relatifs aux activités "application de peinture" (code SNAP 601) et "dégraissage et nettoyage à sec" (code SNAP 602) présentent d'étonnants et très forts pourcentages pour les triméthylbenzènes, composés pourtant souvent considérés très minoritaires dans ce genre de profil (Passant, 2002). Ceci peut paraître étonnant étant donné que les profils relatifs aux activités "fabrication et mise en œuvre de produits chimiques" (code SNAP 603) et "autres utilisations de solvants" (code SNAP 604) sont eux en adéquation avec la bibliographie (Passant, 2002).

Au niveau de l'établissement des contributions de sources à partir de l'inventaire, d'autres voies de recherches peuvent être envisagées :

❹ **Augmenter l'aire d'étude et pondérer les émissions en fonction de leur provenance et de leur éloignement.** Les travaux sur les contributions des sources du paragraphe 5.3.3. ont montré qu'au plus l'aire d'étude était grande au plus les résultats issus des données des inventaires d'émission et des données

de concentration mesurées étaient proches. Par conséquent, il serait intéressant d'augmenter le nombre de mailles prises en compte pour les différents calculs. En outre, pour tenir compte de la dilution, une pondération des émissions des mailles pourrait être réalisée en fonction de l'éloignement de la source et surtout en fonction de l'occurrence des vents pouvant ramener les émissions de ces mailles vers le site récepteur. Cette pondération pourrait être effectuée manuellement ou grâce à l'utilisation d'un modèle de dispersion de type Gaussien, Langrangien ou Eulérien.

❶ **Tenir compte de la photochimie.** Lors de nos analyses, nous avons comparé des émissions d'un inventaire d'émission à des données mesurées. Or, avant d'être mesurés, durant leur transport la concentration de certains composés réactifs (notamment les alcènes) diminue sous l'action de la photochimie. Bien que limité, ce phénomène pourrait être compensé en intégrant un facteur correctif (Junninen et al., 2005).

6.4. Conclusion sur les analyses complémentaires

Dans une première partie, grâce au suivi sur plusieurs années des concentrations, nous avons pu mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Ainsi, la fermeture de l'usine de polychloroprène de Grenoble s'est traduite par une forte chute des concentrations en 1,3-butadiène. En comparant les concentrations avant et près fermeture, la contribution de l'usine de polychloroprène pour ce composé a pu être évaluée à environ 90%. Il a été aussi permis de confirmer les hypothèses et affirmations faites dans les parties 4 et 5.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé sur différents exemples les données des inventaires d'émission aux données mesurées sur le site de Strasbourg. La comparaison de la répartition des différentes familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant a fait apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille sur laquelle il est implanté (fortes émissions de solvants sur la maille 2087) mais est plus représentatif des autres mailles situées juste à proximité de son site d'implantation. Après l'étude des différences entre les contributions des différentes sources évaluées à partir des données des inventaires d'émissions ou à partir des données de concentrations mesurées sur le site récepteur, il est apparu que certains aspects des inventaires d'émission pouvaient expliquer les divergences constatées (évolution saisonnière peu marquée pour les sources de nature évaporable, émissions relatives aux fuites de gaz faibles, choix de certains profils utilisés discutable, ...). Cependant, pour mieux juger l'inventaire d'émission, il sera à terme nécessaire d'utiliser une méthodologie moins rudimentaire en traitant les émissions des mailles différemment selon leur éloignement et leur situation par rapport au site récepteur et en essayant de tenir compte de la photochimie. Ainsi, les émissions d'une maille susceptibles d'être ramenées vers le site récepteur par le régime de vent devront avoir un poids supérieur. Ce traitement pourra être effectué manuellement (pondération) ou grâce à l'utilisation d'un modèle de dispersion de type Gaussien, Langrangien ou Eulérien.

7. CONCLUSION

Ce rapport nous a permis d'exposer les travaux effectués sur les jeux de données de concentrations horaires en COV fournis par les AASQA. L'objectif est le développement des connaissances sur la pollution de l'air due au COV au travers de la prise en compte de la contribution des sources de ces COV aux concentrations ambiantes. Ce rapport s'inscrit dans la continuité de deux précédents rapports :

- le rapport LCSQA/EMD n°9, novembre 2004 essentiellement consacré à la description des sites de mesure, à l'inventaire de l'ensemble des sources de COV susceptibles de les influencer, à la présentation des jeux de données en termes de niveaux de concentrations mesurés et à la description des différents comportements spatio-temporels des COV à partir des premières analyses conduites sur les jeux de données,
- le rapport LCSQA/EMD, novembre 2005, « Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine » consacré à l'analyse complète des jeux de données de concentrations en COV en vue de l'identification de l'ensemble des sources à l'origine des teneurs mesurées et aux premières évaluations des contributions de ces différentes sources.

Ce rapport s'attache donc à terminer l'étude engagée et visant en particulier à évaluer les différentes contributions des sources à l'origine des teneurs ambiantes selon le site où la mesure des teneurs est réalisée.

La première partie a été dédiée à l'étude de la bibliographie des COV. Ainsi les composés organiques volatils ont été caractérisés en termes de sources, de dispersion, de réactions photochimiques et d'impacts notamment sur la santé de l'homme.

Le bilan concernant la mesure des COV dans le monde a mis en évidence l'utilisation de techniques analytiques variées notamment au niveau de l'échantillonnage (canisters, tubes contenant des adsorbants et la technique « on-line »). La solution technique employée sur les sites de mesure de Marseille, Strasbourg et Grenoble (préconcentration suivie d'une mesure on-line en chromatographie en phase gazeuse avec détection par FID) est généralement utilisée pour une surveillance en continu des teneurs horaires en COV sur de longues périodes.

Une large partie a ensuite été consacrée aux méthodes mathématiques et statistiques qui ont été ou seront utilisées au cours de ces travaux. Chaque méthode apporte une information particulière : les boîtes à moustaches permettront la visualisation de la variation journalière des teneurs de chaque composé, les moyennes mobiles sont utilisées afin de dégager une tendance à partir des évolutions saisonnières et les roses de pollutions indiquent les directions de vent pour lesquelles les teneurs sont maximales. Enfin, l'aspect mathématique de trois modèles type source-récepteur permettant d'évaluer les contributions des sources sur un site récepteur a été expliqué.

La deuxième partie a permis, dans un premier temps, de caractériser nos aires d'études. Le site de Marseille semble ainsi être celui qui est le plus proche

des sources habituellement reconnues pour être fortement émettrices de COV compte tenu de son caractère urbain.

Dans un deuxième temps, la chaîne analytique utilisée (préconcentration suivie d'une mesure on-line en chromatographie en phase gazeuse avec détection par FID) par les réseaux de mesure pour la surveillance en continu des teneurs horaires en COV a été décrite.

Dans un troisième temps, les bases de données ont été décrites : elles se composent de 5 tables différentes (reliées par une table dite table de liens) dont les principales sont les tables de concentrations et de données météo.

Enfin, une étude préliminaire des valeurs de chaque base de données nous a permis de caractériser les trois jeux de données. A ce jour, les quatre bases de données réunissent plus de 1 400 000 données de concentrations en COV.

La troisième partie a permis d'exposer les résultats des analyses descriptives qui ont été réalisées sur les données de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de ces trois sites de mesure et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France, des sites ruraux français et quelques sites internationaux a été effectuée. La relative homogénéité de l'importance relative des différents COV, quel que soit le site de mesure, peut nous laisser penser que les teneurs mesurées sur les trois sites de mesure sont caractéristiques de la qualité de l'air en France. De plus, le site de Marseille présente une exposition moyenne aux COV deux à trois fois plus importante que les sites de Grenoble et de Strasbourg.

Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution. Une grande majorité des composés semble être issue des sources liées au trafic automobile. Pour chaque site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Pour Marseille, l'origine des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont principalement aux émissions liées à l'usine ATOFINA située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et de Strasbourg. Les émissions à l'origine de ces dernières ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères. L'isoprène a présenté, pour l'ensemble des analyses et pour les trois sites, un comportement remarquable. Contrairement aux autres composés qui présentaient des profils saisonniers avec des maxima hivernaux, l'isoprène possède des maxima pendant la période estivale. Le caractère biogénique de ce composé avec une production accrue en présence de lumière et lorsque la température s'élève est ainsi, une nouvelle fois, démontrée. Cependant, pour le site de Strasbourg, compte tenu du profil à double vague, les teneurs en isoprène ne semblent pas issues majoritairement des sources biogéniques.

Enfin, deux analyses en composantes principales ont été effectuées sur les données du site de Champagnier. Des regroupements de composés (nuages de points) ayant des comportements similaires ont pu être effectués et le comportement singulier de certains composés déjà remarqué dans les analyses descriptives précédentes a pu être confirmé. D'autre part, certaines composantes principales ont pu être parfois associées à des profils de sources tels que

"échappement automobile", "évaporation d'essence", "fuites de gaz de ville", " fuite de GPL" ou "chauffage domestique".

La quatrième partie est consacrée à l'évaluation des contributions des différentes sources aux teneurs ambiantes au travers de modélisations effectuées à l'aide des modèles CMB et PMF. Il semble que quelle que soit la saison ou le site de mesure, très peu de sources semblent capables d'influencer les concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur cette source. Ainsi, la contribution estivale des sources de nature évaporable est accrue. A contrario, la contribution de la source "chauffage domestique" n'est quantifiable que pendant la période hivernale. En outre, la comparaison de la concentration modélisée pour la source biotique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les concentrations émises par certaines sources.

Lors de l'utilisation du modèle PMF, la plupart des résultats du modèle CMB ont été confirmés. Globalement, l'ensemble des facteurs modélisés par le PMF a pu être associé à des sources connues. Cependant, quelques facteurs pour les modélisations estivales sont restés inexplicables. De nouveau, la part relative de la source "échappement automobile" s'est révélée être prépondérante. La contribution de la source "évaporation d'essence" étant, elle aussi, significative, le trafic automobile dans sa globalité représente ainsi 40 à 55% des contributions totales. Seules les modélisations effectuées sur les jeux de données du site de Grenoble, ont permis de calculer une contribution pour la source "chauffage domestique". Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le PMF a modélisé un profil relatif aux sources lointaines.

Trois sources qui ont été recensées sont d'origines industrielles. Comme l'ensemble des sources leurs contributions présentent une variation saisonnière. La source "imprimerie" est présente sur le site de Strasbourg. Sa contribution est modeste. La source relative à l'usine de polychloroprène de Champagnier a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution saisonnière de cette source varie de 2,7 à 6,4% pour le CMB et de 4,6 à 5,8% pour le PMF. Enfin, la contribution de la source relative à l'usine d'acide aminé qui se trouve à l'Est de Marseille se situe entre 7 et 10% selon la saison et le modèle.

Puis, la comparaison des résultats des modélisations CMB et PMF a montré une certaine cohérence. Cependant, il semble que les teneurs des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources distantes et il est probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée de 10 à 15% pour le site de Strasbourg et de 15 à 20% pour le site de Grenoble.

Par conséquent, les résultats et les hypothèses conduites lors de l'analyse descriptive des données ont été vérifiés. Ainsi, l'important travail descriptif rapporté dans cette partie, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats de cette partie.

Enfin, une dernière partie de ce travail a été consacrée à la description des résultats de deux analyses complémentaires.

Dans une première partie, nous avons pu mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Ainsi, la fermeture de l'usine de polychloroprène de Grenoble s'est traduite par une forte chute des concentrations en 1,3-butadiène et la contribution de l'usine de polychloroprène (lorsque celle-ci était encore en activité) pour ce composé a pu être évaluée à 90%.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé les données issues des inventaires d'émission aux données de concentrations mesurées et de contributions évaluées sur le site de mesure de Strasbourg. La comparaison de la répartition des différentes familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant a fait apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille sur laquelle il est implanté (fortes émissions de solvants sur la maille 2087) mais est plus représentatif des autres mailles situées juste à proximité de son site d'implantation. Après l'étude des différences entre les contributions des différentes sources évaluées à partir des données des inventaires d'émissions ou à partir des données de concentrations mesurées sur le site récepteur, il est apparu que certains aspects des inventaires d'émission pouvaient expliquer les divergences constatées (évolution saisonnière peu marquée pour les sources de nature évaporable, émissions relatives aux fuites de gaz faibles, choix de certains profils utilisés discutable, ...).

RÉFÉRENCES

Anderson MJ, Daly EP; Miller SL et al. Source apportionment of exposures to volatile organic compounds : II. Application of receptor models to TEAM study data. *Atmos Environ*, 36, pp. 3643-3658, 2002.

Badol C. Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle: de l'identification à la contribution des sources. Thèse de doctorat, présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.

Barletta B, Meinardi S, Simpson IJ, Khwaja HA, Blake DR, Rowland FS. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmos Environ*, 36, pp. 3429-3443, 2002.

Batterman SA, Peng CY, Braun J. Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan. *Atmos Environ*, 36 (39-40), pp. 6015-6030, 2002.

Borbon A, Locoge N, Veillerot M, Galloo JC, Guillermo R. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *Sci Total Environ*, 292(3), pp.177-191, 2002.

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.

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

Buzcu B, Fraser MP. Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmos Environ*, 40, pp. 2385-2400, 2006.

Chan LY, Chu KW, Zou SC et al. Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial sub-urban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China. *J Geophys Res*, 111, D 11304, 2006.

Cheng L, Fu L, Angle RP et al. Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmos Environ*, 31, pp. 239-246, 1997.

CITEPA, Emissions dans l'air - Données annuelles nationales, COVNM disponible sur <http://www.citepa.org/>
(http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/aep_covnm.htm).

Colòn M, Pleil JD, Hartage TA, Guardani MC, Martins MH. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil, *Atmos Environ*, 35(23), pp. 4017-4031, 2001.

Derwent RG, Davies TJ, Delaney M et al. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmos Environ*, 34, pp. 297-312, 2000.

Ding WH, Wang JL. Spatial concentration profiles of C₂-C₆ hydrocarbons in the atmosphere of Tapei metropolitan area, *Chemosphere*, 37, 6, pp 1187-1195, 1998.

Directive Européenne 1999/13/CE relative aux « émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations ». Journal officiel des Communautés Européennes, L85/L188- L87, 1999.

Directive Européenne 2000/69/CE relative aux « valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant ». Journal officiel des Communautés Européennes, L313/12, 2000.

Directive Européenne 2002/3/CE. Journal officiel des Communautés Européennes, L67/14-L67/30, 2002.

DRIRE Alsace, (2003), Industrie et environnement en Alsace – Bilan 2003.

DRIRE PACA, La qualité de l'air en PACA, disponible sur <http://www.paca.drire.gouv.fr/> (http://www.paca.drire.gouv.fr/environnement/publications/Etat_2004/Version%20d%C3%A9finitive/EI04chair.pdf).

Duffy BL, Nelson PF, Ye Y, Weeks IA. Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmos Environ*, 33(2), pp. 291-307, 1999.

Durana N, Navazo M, Gomez MC, Alonso L et al. Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area : Main results and contribution of non-traffic sources. *Atmos Environ*, 40, pp. 2860-2872, 2006.

Fernandez-Villarrenaga V, Lopez-Mahia P, Muniategui-Lorenzo S; C₁ to C₉ volatile organic compound measurements in urban air. *Sci Total Environ*, vol.334-335, pp.167-176, 2004.

Field RA, Goldstone ME, Lester JN et al. The variation of volatile organic compound concentrations in Central London during the period of July 1991 to September 1992. *Environ Technol*, 15, pp. 931-944, 1994.

Fujita EM, Watson JG, Chow JC. Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area. *Atmos Environ*, 29(21), pp 3019-3035, 1995.

GENEMIS, (1994), Base de données, Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy, Université de Stuttgart, disponible sur <http://genemis.ier.uni-stuttgart.de/>

Grosjean E, Grosjean D et Rasmussen RA. Ambient concentrations, sources, emission rates, and photochemical reactivity of C₂-C₁₀ hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil. *Environ Sci Technol*, 32, pp. 2061-2069, 1998.

Guo H, Wang T, Simpson IJ et al. Source contribution to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. *Atmos Environ*, 38, pp. 4551-4560, 2004.

Hansen AB, Palmgren F. VOC air pollutants in Copenhagen. *Sci Total Environ*, 189/190, pp. 451-457, 1996.

Hellén H, Hakola H, Laurila T. Determination of source contributions of NMHCS in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the UNMIX multivariate receptor models. *Atmos Environ*, 37(11), pp 1413-1424, 2003.

Hellen H, Hakola H, Pirjola LL et al. Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C₂-C₁₀ Volatile Organic Compounds in urban and residential areas of Finland. *Environ Sci Technol*, 40, pp.103-108, 2006.

Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. *Atmos Environ*, 38, pp 4243-4263, 2004.

Junninen H, Borbon A, Astorga C, Locoge N and Larsen BR. Source Apportionment of Ozone Precursors in Urban Atmosphere by Receptor Modelling. Proc. of the fifth International Conference on Urban Air Quality (UAQ 2005), Valencia, Spain, 2005.

Kim E, Brown SG, Hafner HR, Hopke PK. Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization. *Atmos Environ*, 39(32), pp 5934-5946, 2005.

Klemp D, Mannschreck K, Patz HW, Habram M, Matuska P, Slemr F. Determination of anthropogenic emission ratios in the Augsburg area from concentration ratios: results from long-term measurements. *Atmos Environ*, 36(Supplement 1), pp. 61-80, 2002.

Latella A, Stani G, Cobelli L, Duane M, Junninen H, Astorga C, Larsen BR. Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *J Chromatogr A*, 1071(1-2), 29-39, 2005.

Lai CH, Chen KS, Ho YT, Chou MS. Characteristics of C₂-C₁₅ hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. *Atmos Environ*, 38, pp. 1997-2011, 2004.

Lee E, Chan CH, Paatero P. Application of positive matrix factorization in Source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmos Environ*, 33(19), pp 3201-3212, 1999.

Locoge N, Galloo JC. Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV. Rapport d'activités LCSQA n°3 de l'EMD, Décembre 2001, Etude n°10, convention n°43/2000, 2001.

Miller SL, Anderson MJ, Daly EP, Milford JB. Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmos Environ*, 36(22), pp 3629-3641, 2002.

Mohan Rao AM, Pandit GG, Sain P et al. Non-methane hydrocarbons in industrial locations of Bombay. *Atmos Environ*, 31, pp. 1077-1085, 1997.

Na K, Kim YP, Moon K, Moon I, Fung K. Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmos Environ*, 35(15), pp. 2747-2756, 2001a.

Na K, Kim YP. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmos Environ*, 35(15), pp. 2603-2614, 2001b.

Na K, Kim YP, Moon I, Moon KC. Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere. *Chemosphere*, 55(4), pp. 585-594, 2004

Passant NR. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, 2002.

Scheff PA., Wadden RA. Receptor modeling of volatile organic compounds: 1. Emission inventory and validation, *Environ Sci Technol*, 27(4), pp. 617-625, 1993.

Scheff PA, Wadden RA, Kenski DM et al. Receptor model evaluation of the Southwest Michigan Ozone Study ambient NMOC measurements. *J Air Waste Manage*, 46, 1048-1057, 1996.

Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1326p, 1997.

Sharma UK, Kajii Y, Akimoto H. Characterisation of NMHCs in downtown urban center Kathmandu and rural site Nagarkot in Nepal. *Atmos Environ*, 34, pp. 3297-3307, 2000a.

Sharma UK, Kajii Y, Akimoto H. Seasonal variation of C₂-C₆ NMHCs at Happo, a remote site in Japan. *Atmos Environ*, 34, pp. 4447-4458, 2000b.

Solberg S, Schmidbauer N, Pedersen U, Schaug J. VOC measurements August 1992 – June 1993. EMEP/CCC-Report 6/93, Norwegian Institute for Air Research, Lillestrom, Norway, 1993.

SPIRAL, Fiche de renseignements de l'entreprise Polimeri Europa Elastomères, disponible sur <http://www.lyon-spiral.org/> (http://www.lyon-piral.org/application/campagne_2003/b_grenoble/f_Polimeri_ptdeclair.html)

Troussier F, Locoge N. Caractérisation du comportement spatio temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine, Rapport d'activités LCSQA de l'EMD, Décembre 2004, Etude n°9.

Vega E, Mugica V, Carmona R, Valencia E. Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using chemical mass balance receptor model. *Atmos Environ*, 34(24), pp. 4121-4129, 2000.

Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, et al. Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. *Analisis magazine*, 26, pp. 38-43, 1998.

Zou SC, Lee SC, Chan CY, Ho KF, Wang XM, Chan LY, Zhang ZX. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere*, 51(9), pp. 1015-1022, 2003.

ANNEXES

ANNEXE I : Document de référence de l'étude

TRAITEMENTS NUMERIQUES

Etude 22: CARACTERISATION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS EN ATMOSPHERE URBAINE ET PERIURBAINE

EMD

Objectifs

Au cours de l'année 2001, le Ministère de l'Environnement et l'ADEME ont décidé d'initier un programme pilote national de surveillance des COV C₂-C₁₀. Cinq réseaux ont fait l'acquisition d'analyseurs automatiques et ont débuté, pour trois d'entre eux, la mesure automatique et continue des COV depuis mai 2001.

En réponse aux besoins des AASQA concernant l'exploitation de la base de données, le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai propose, en partenariat avec l'ensemble des AASQA concernées, un sujet de thèse concernant l'analyse des évolutions temporelles des COV par différentes approches afin de permettre de mieux comprendre le comportement temporel des COV sur plusieurs sites soumis à des influences différentes. Il s'agira de développer une méthodologie, facilement transposable à d'autres sites, permettant l'exploitation des bases de données importantes constituées par les différentes AASQA. Cette analyse permettra dans un premier temps d'identifier les principales sources de COV. L'utilisation de modèles d'évaluation des différentes sources aux teneurs ambiantes, dans un second temps, devrait permettre d'évaluer le poids des différentes sources de COV au site récepteur. Cette étude devrait permettre de mieux comprendre les évolutions à la fois temporelle et spatiale des différentes sources à l'origine de la présence des COV dans l'air ambiant.

Travaux antérieurs et en cours

La technique mise au point pour la mesure en continu des COV, a été appliquée dans un premier temps sur le site de Douai (pendant 17 mois) et dans un second temps sur deux sites de l'agglomération lilloise (mesure pendant 24 mois sur chacun des sites) afin de tester sur une période relativement longue la faisabilité du dosage en continu des COV.

Un travail d'exploitation des concentrations en COV recueillis au cours de quatre années de mesure des COV sur deux sites de l'agglomération lilloise a permis de mettre en évidence que les sources des HCNM sont animées de variations spatio-temporelles plus ou moins remarquables, comme le laissent entendre la multiplicité des facteurs techniques ou environnementaux qui déterminent leur émissions. Ainsi si la prédominance des émissions de gaz d'échappement automobile a été globalement confirmée, les résultats montrent que ces dernières ne sont pas la seule source significative des HCNM selon la saison, l'heure de la journée ou le site considéré.

Dans le cadre du programme de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés dans cinq réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Trois d'entre eux ont débuté la mesure automatique et continue des COV depuis le printemps 2001. L'EMD a mis son expérience au service des réseaux dans les domaines de l'assistance et de la formation, elle a assisté les réseaux, suite à l'installation du matériel par le fournisseur, pour la vérification du bon fonctionnement, dans la mise en place de la technique d'étalonnage et de la validation des données.

En 2003/2004, des circulations de canisters contenant de l'air zéro, un mélange gazeux étalon et de l'air ambiant à deux niveaux de concentration différents ont eu lieu afin

d'assurer une bonne qualité des mesures dans l'ensemble des réseaux équipés de tels analyseurs.

Cette étude a démarré en 2004 et s'est orientée principalement sur les axes suivants :

- Recherche bibliographique concernant les expériences comparables en terme de traitement de données
- Etablissement de la base de données d'exploitation globale comprenant les données de concentrations en COV et autres polluants mesurées sur le même site (NOx, SO2, CO, poussières..) et les données météorologiques en relation avec l'ADEME
- Visite de chacun des sites de mesure et identification des différentes sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes
- Début de 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.
- Début du 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.

Travaux proposés pour 2006

Au cours de cette dernière année, le travail portera essentiellement sur les points suivants :

- Terminer les recherches bibliographiques concernant les expériences comparables à celle de la France et les exploitations scientifiques réalisées sur ces données
- Terminer 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
- Poursuivre les différentes modélisations visant à évaluer la contribution des différentes sources influençant les teneurs ambiantes. Plusieurs modèles (modèle de régression linéaire simple, CMB, PMF) seront 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.

Collaborations

- Réseaux de surveillance de la qualité de l'air
- MEDD, ADEME
- ERLAP, Ispra

**ANNEXE 2 :Durée de vie et indices PCOP et MIR des 31 COVNM
communs aux trois sites de mesure**

Composés	temps de vie τ avec le radical OH (a)	temps de vie τ avec le radical NO ₃ (a)	temps de vie τ avec O ₃ (a)	PCOP (b)	MIR (c)
1,2,3-triméthylbenzène	4,2 h	12,2 j	4,5 a	117	8,9
1,2,4-triméthylbenzène	4,3 h	12,9 j	4,5 a	120	8,8
1,3,5-triméthylbenzène	2,4 h	26,3 j	4,5 a	115	10,1
1,3-butadiène	2,1 h	5,6 h	2,6 j	-	10,9
1-butène	4,4 h	1,7 j	1,7 j	95,9	8,9
1-hexène	3,8 h	1,3 j	1,5 j	-	4,4
1-pentène	4,4 h	1,5 j	1,6 j	105,9	6,2
acétylène	5,4 j	0,6 a	4,5 a	16,8	0,5
Benzène	4,7 j	2,1 a	4,5 a	18,9	0,42
cis-2-butène	2,5 h	1,6 h	3,2 h	99,2	10
cis-2-pentène	2,1 h	2,0 h	3,1 h	93	8,8
Ethane	23,3 j	6,3 a	4526,9 a	8,2	0,25
Ethylbenzène	19,8 h	38,6 j	4,5 a	59,3	2,7
Ethylène	16,3 h	112,9 j	10,4 j	100	7,4
iso-butane	2,7 j	0,6 a	4526,9 a	31,5	1,21
iso-octane	1,7 j	0,7 a	4526,9 a	-	0,93
iso-pentane	1,6 j	142,9 j	4526,9 a	29,6	1,38
Isoprène	1,4 h	47,6 m	1,3 j	-	9,1
méta-xylène	6,0 h	89,0 j	4,5 a	99,3	8,2
n-butane	2,5 j	1,4 a	4526,9 a	41,4	1,02
n-heptane	0,9 j	154,3 j	4526,9 a	52,9	0,81
n-hexane	1,1 j	0,6 a	4526,9 a	42,1	0,98
n-octane	0,7 j	121,8 j	4526,9 a	49,3	0,6
n-pentane	1,5 j	0,7 a	4526,9 a	40,8	1,04
ortho-xylène	10,2 h	56,5 j	4,5 a	66,6	6,5
para-xylène	9,7 h	46,3 j	4,5 a	88,8	6,6
Propane	5,3 j	0,9 a	4526,9 a	42,1	0,48
Propène	5,3 h	2,4 j	1,6 j	103	9,4
Toluène	1,0 j	0,9 a	4,5 a	56,3	2,7
trans-2-butène	2,2 h	1,4 h	2,1 h	99,2	10
trans-2-pentène	2,1 h	2,0 h	2,5 h	93	8,8

(a) pour $[OH] = 2 \times 10^6$ molécules/cm³, $[NO_3] = 5 \times 10^8$ molécules/cm³ et $[O_3] = 7 \times 10^{11}$ molécules/cm³ (Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson et al., 2005)

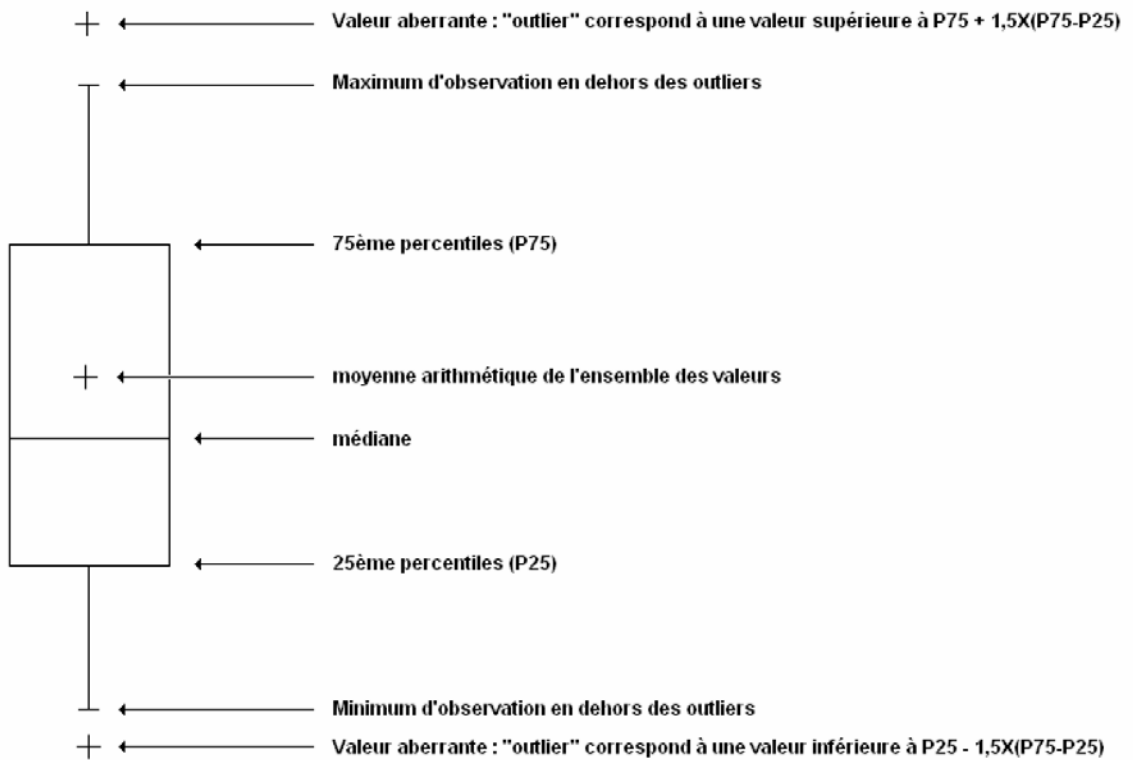
(b) valeurs issues du tableau présent en annexe 4 du décret n°98-373 du 11 mai 1998

(c) incrément d'activité en grammes d'ozone formée par gramme de COV émis ; valeurs issues du tableau p.888 et 889 d'AIR & WASTE, Carter W. P. L., Vol. 44, Juillet 1994

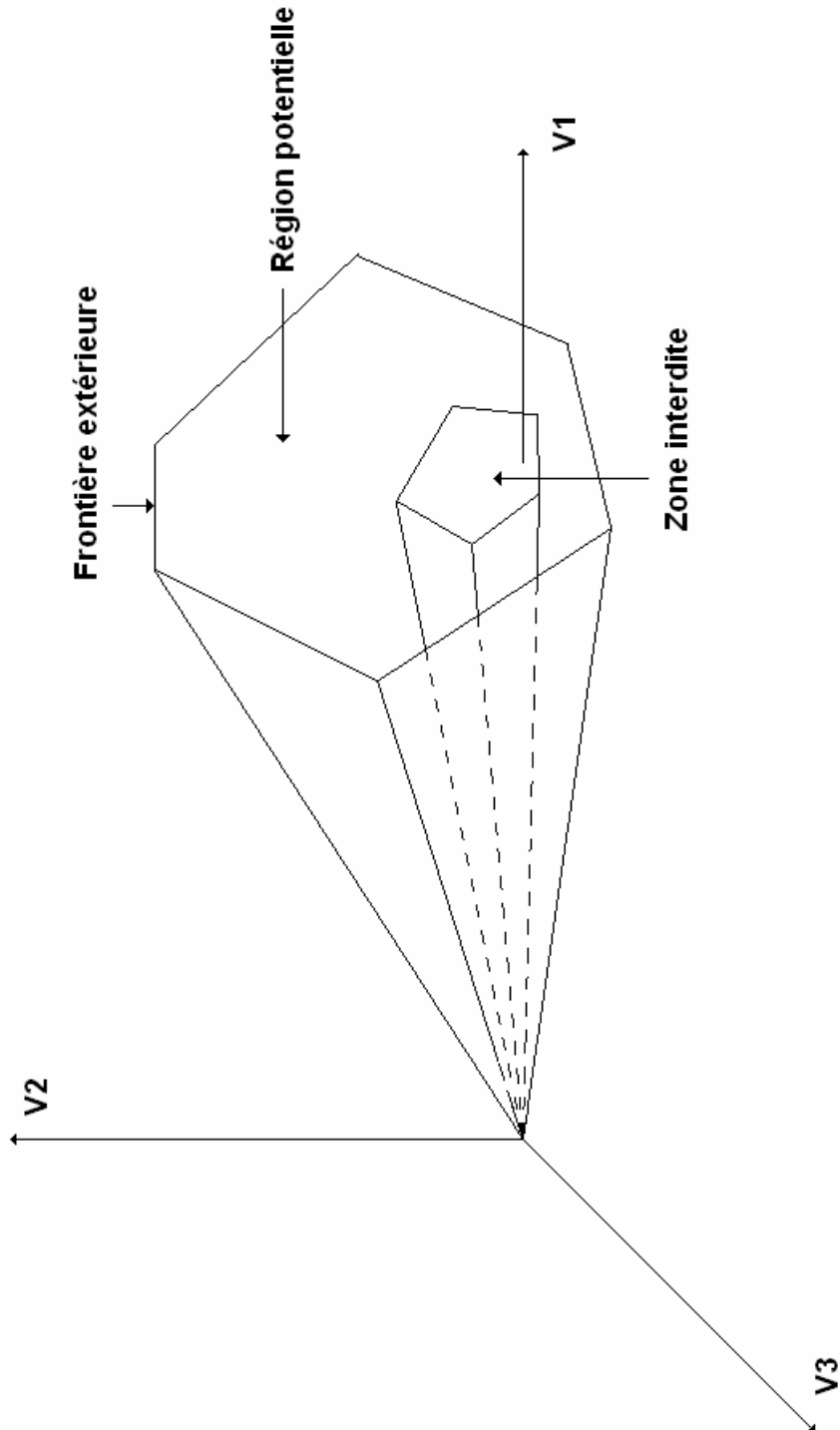
**ANNEXE 3 : Conséquences de l'exposition prolongée aux COV
et/ou aux fortes doses ponctuelles**

Troubles perceptibles	COV impliqués
Action cancérogène et mutagène	BTEX hydrocarbures insaturés (alcènes, oléfines...) hydrocarbures halogénés en C₂ et C₃ certains composés aromatiques (styrène)
Irritations cutanées	hydrocarbures halogénés ou aromatiques
Irritations des organes respiratoires	hydrocarbures aromatiques
Irritations des yeux	hydrocarbures aromatiques non substitués noyaux benzéniques substitués
Maux de tête	la plupart des COV
Troubles cardiaques	toluène chloroforme méthylchloroforme
Troubles digestifs	benzène toluène hydrocarbures halogénés (CH₃Cl, CCl₄, ...)
Troubles rénaux et hépatiques	les BTEX cumène hydrocarbures halogénés haliphatiques
Troubles du système nerveux	di et tri chlorométhane toluène benzène 1,1,1,-trichloroéthane

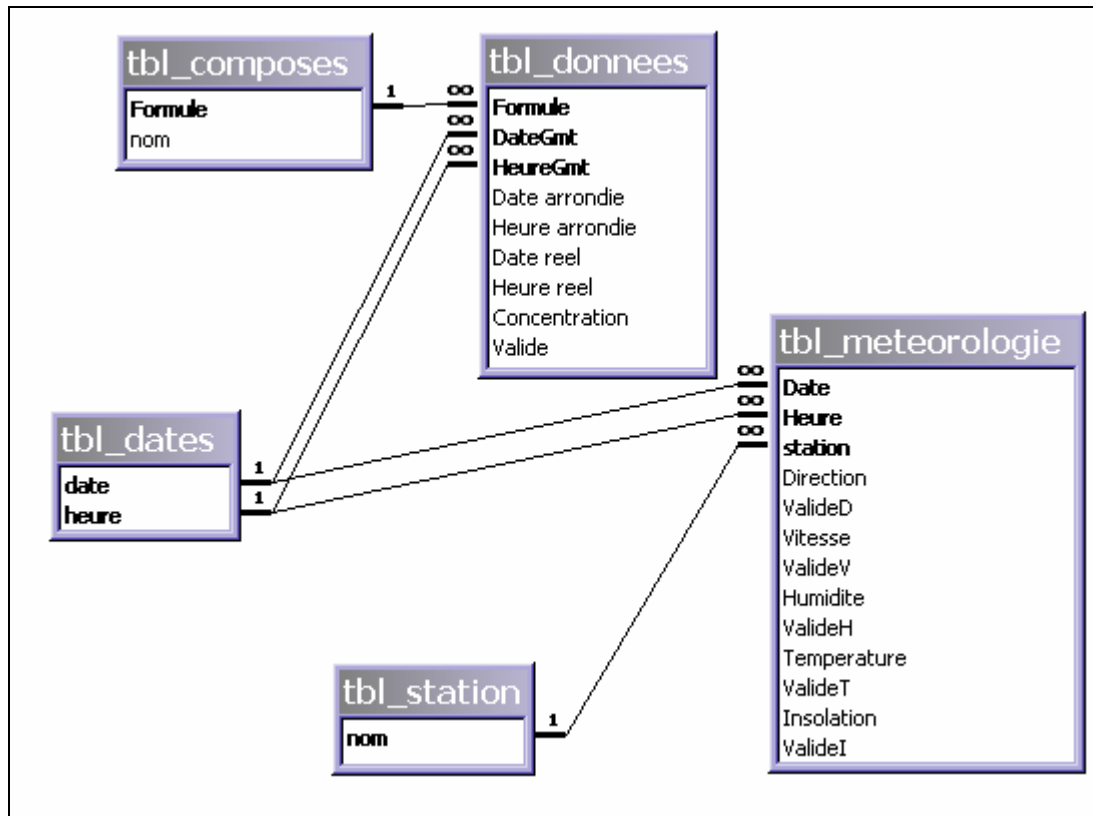
ANNEXE 4 : Schéma descriptif d'une boîte à moustache



ANNEXE 5 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques (d'après Henry)



ANNEXE 6 : Schéma de l'architecture type des bases de données COV



ANNEXE 7 : Abréviations et définitions des représentations graphiques des ACP

□ Abréviations

Le logiciel STATGRAPHICS n'acceptant pas les chiffres pour le nom des variables, il a été nécessaire d'employer des abréviations :

Nom commun	Abréviation	Nom commun	Abréviation
1,3-butadiène	butadiène	trans-2-pentène	t-pentène
1-butène	butène	1,2,3-triméthylbenzène	triméthylbenzène
1-pentène	pentène	1,2,4-triméthylbenzène	triméthylbenzène
cis-2-butène	c-butène	1,3,5-triméthylbenzène	triméthylbenzène
cis-2-pentène	c-pentène	1-hexène	hexène
iso-butane	i-butane	iso-octane	i-octane
iso-pentane	i-pentane	méta+para-xylène	m-p-xylène
trans-2-butène	t-butène	ortho-xylène	o-xylène

Tableau des abréviations

□ Tableaux de valeurs

Le tableau des valeurs propres est le tableau récapitulatif de l'ensemble des valeurs propres et des pourcentages de la variance expliquée de chaque composante principale ainsi que leur pourcentage d'information expliquée cumulé.

Le deuxième tableau est le tableau des poids des valeurs de chaque composé pour les premières composantes principales. Les valeurs remarquables ont été surlignées.

□ Représentations graphiques

Le graphique des valeurs propres indique la valeur propre de chaque composante principale. La ligne rouge symbolise le fait que 75% de l'information totale est atteinte. Dans notre cas, il est nécessaire d'observer les cinq premières composantes principales pour obtenir l'inertie suffisante.

Le graphique des poids des variables représenté en annexe est le plan représentant le maximum d'inertie c'est-à-dire le plan des deux premières composantes principales.

ANNEXE 8 : Tableaux récapitulatifs et représentations graphiques de l'ACP sur le jeu de données "été 2002" de Champagnier

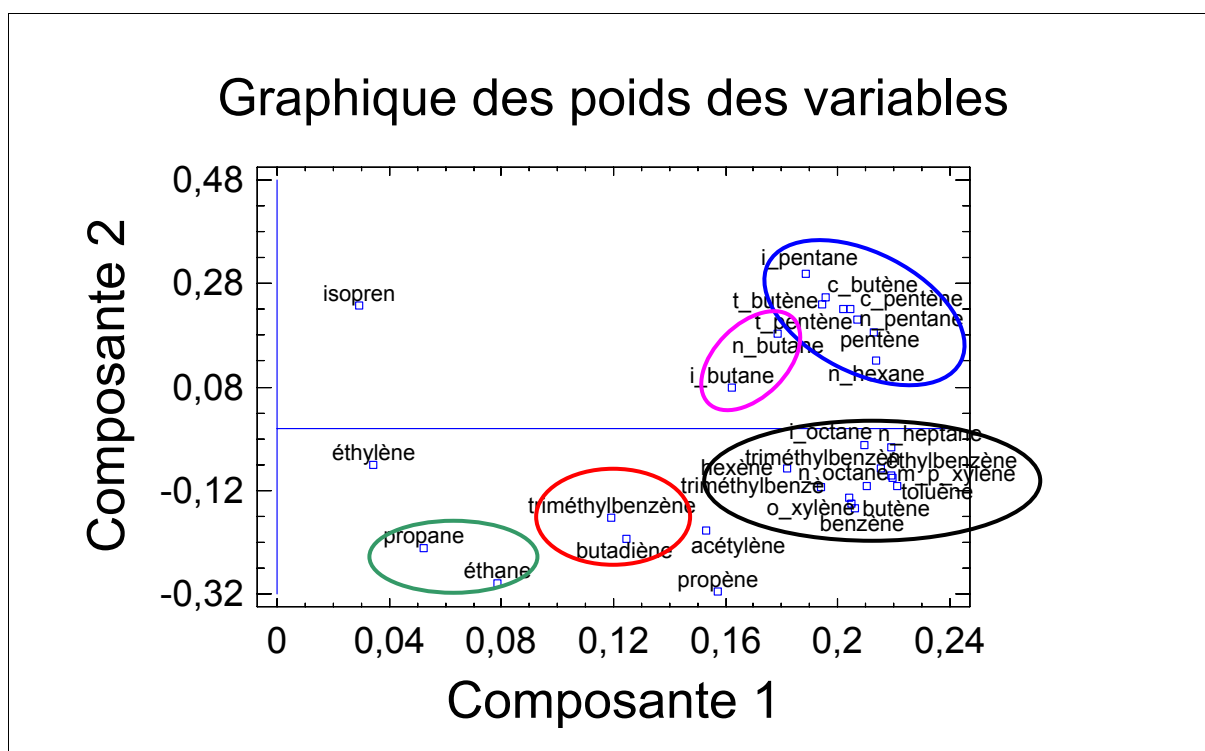
Composante	Valeur propre	Pourcentage de variance	Pourcentage cumulé
1	18,0988	60,33	60,33
2	3,45532	11,52	71,85
3	1,84188	6,14	77,99
4	1,20268	4,01	82,00
5	1,09943	3,67	85,66

Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée

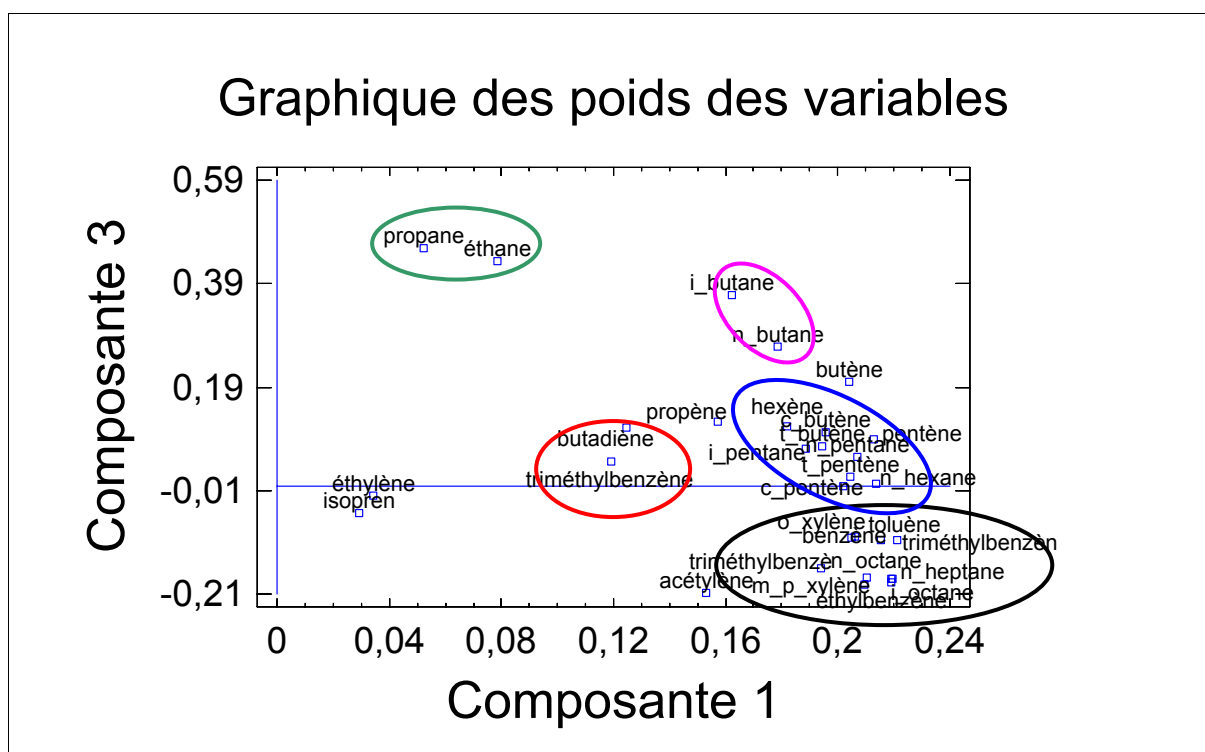
Composé	F1	F2	F3	F4	F5
1,3-butadiène	0,125	-0,213	0,111	-0,429	-0,089
1-butène	0,204	-0,133	0,200	-0,164	-0,009
1-pentène	0,213	0,185	0,089	-0,015	-0,075
acétylène	0,153	-0,198	-0,207	-0,147	-0,133
cis-2-butène	0,196	0,253	0,104	-0,068	-0,003
cis-2-pentène	0,202	0,231	-0,001	0,004	-0,083
éthane	0,079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

Poids des valeurs pour chaque composante principale

ANNEXE 8 : Tableaux récapitulatifs et représentations graphiques de l'ACP sur le jeu de données "été 2002" de Champagner (suite)



Plan constitué des deux premières composantes principales



Plan constitué de la première et de la troisième composante principale

ANNEXE 9 : Tableaux récapitulatifs et représentations graphiques de l'ACP sur le jeu de "hiver 2002-2003" de Champagner

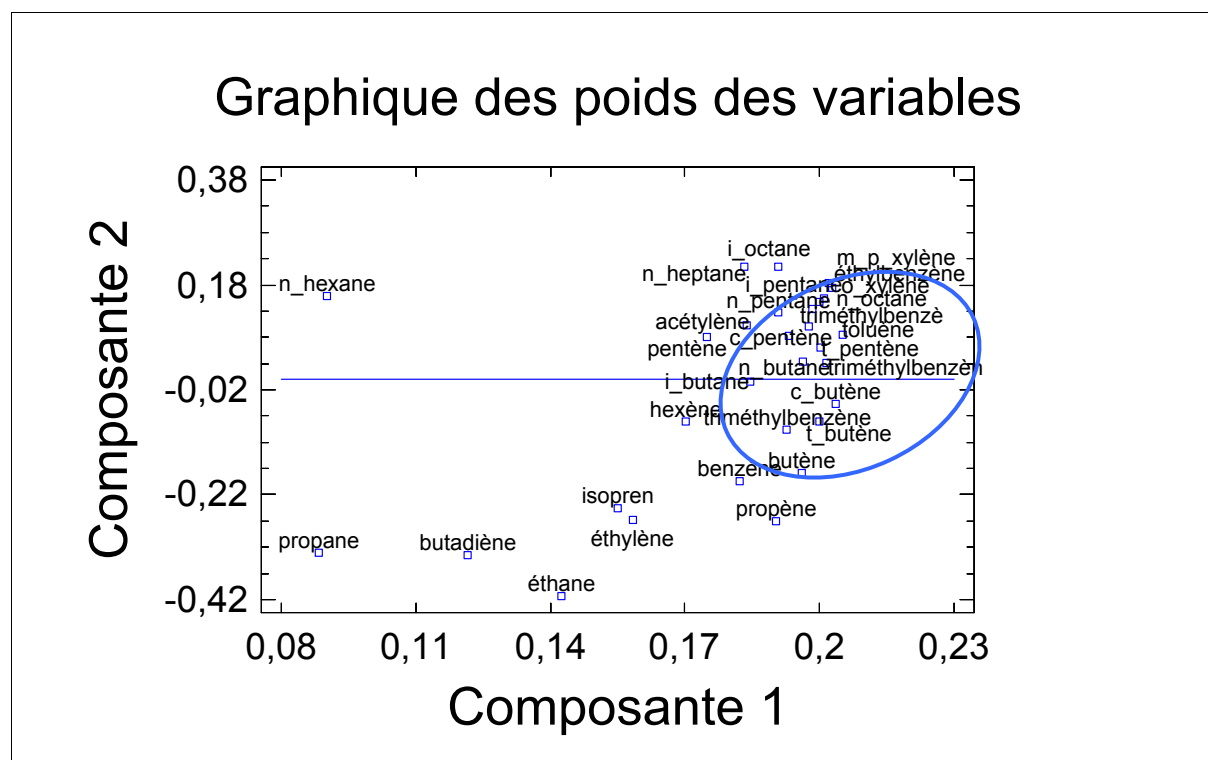
Composante	Valeur propre	Pourcentage de variance	Pourcentage cumulé
1	22,2815	74,27	74,27
2	1,71643	5,72	79,99
3	1,06246	3,54	83,54
4	0,747543	2,49	86,03
5	0,697895	2,33	88,35

Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée

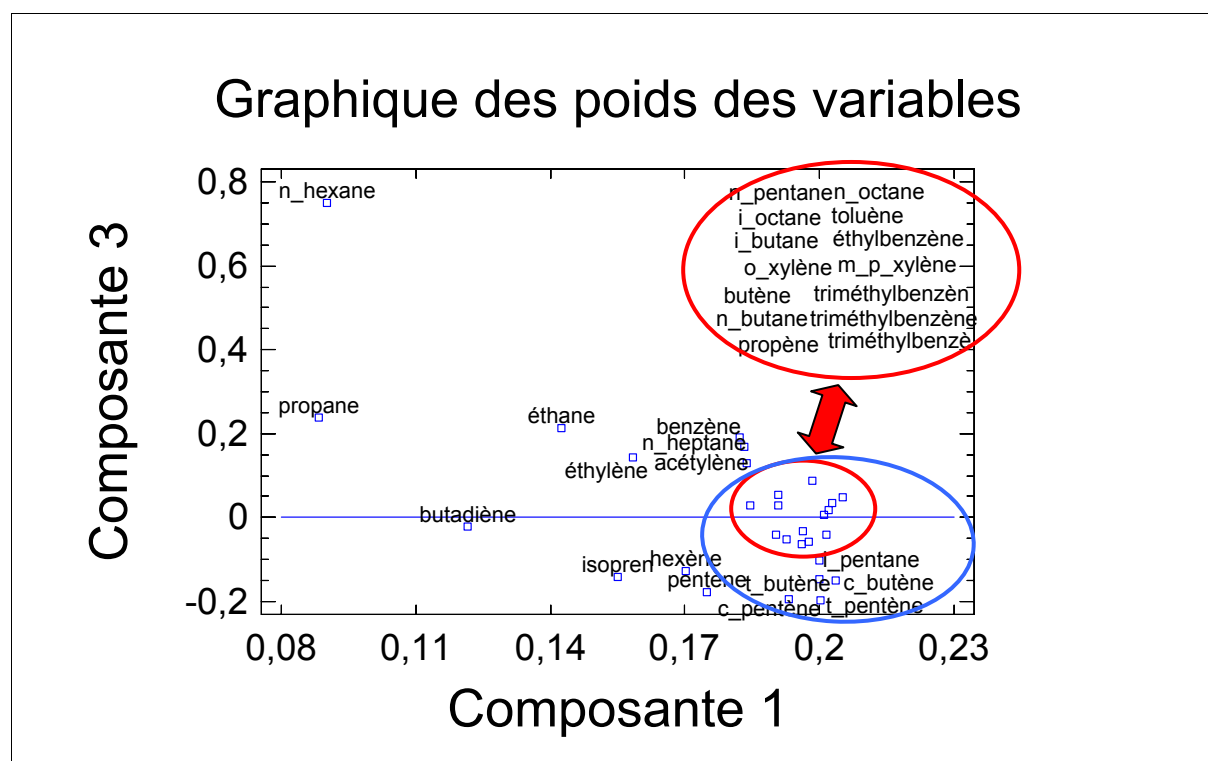
Composé	F1	F2	F3	F4	F5	F6
1,3-butadiène	0,122	-0,336	-0,022	0,134	-0,618	-0,338
1-butène	0,196	-0,179	-0,062	-0,069	0,145	-0,139
1-pentène	0,175	0,081	-0,178	-0,058	0,200	-0,266
acétylène	0,184	0,102	0,130	-0,065	-0,202	0,389
cis-2-butène	0,204	-0,048	-0,150	0,024	0,112	-0,128
cis-2-pentène	0,193	0,082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

Poids des valeurs pour chaque composante principale

ANNEXE 9 : Tableaux récapitulatifs et représentations graphiques de l'ACP sur le jeu de "hiver 2002-2003" de Champagnier (suite)



Plan constitué des deux premières composantes principales



Plan constitué de la première et de la troisième composante principale

ANNEXE 10 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude)

Composé	AUTO	EVAPES	FUITES	PROPA	USSOLV	CHAUF1
1,3-butadiène	0,02491	0,00039	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00465	0,00077	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1-butène	0,01598	0,00697	0,00000	0,00200	0,00000	0,00338
	0,00257	0,00602	0,01000	0,02000	0,01000	0,01699
1-pentène	0,00616	0,00551	0,00000	0,00000	0,00000	0,00093
	0,00135	0,01098	0,01000	0,02000	0,01000	0,00424
acétylène	0,06534	0,00013	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00902	0,00038	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
cis-2-butène	0,00619	0,00985	0,00000	0,00200	0,00000	0,00000
	0,00164	0,01403	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
cis-2-pentène	0,00459	0,00457	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00121	0,00926	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
éthane	0,01847	0,00212	0,69089	0,01000	0,00000	0,02275
	0,00292	0,00358	0,01000	0,02000	0,01000	0,09532
éthylène	0,16358	0,00038	0,00000	0,01000	0,00000	0,02097
	0,01953	0,00080	0,01000	0,02000	0,01000	0,10690
iso-butane	0,00651	0,12246	0,04017	0,01200	0,00000	0,00361
	0,00022	0,06006	0,01000	0,02000	0,01000	0,02941
iso-pentane	0,08072	0,26257	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00357	0,09210	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
isoprène	0,00415	0,00055	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00244	0,00094	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
n-butane	0,01788	0,35806	0,04973	0,01200	0,00000	0,30353
	0,00125	0,15018	0,01000	0,02000	0,01000	0,08403
n-pentane	0,01816	0,08573	0,01796	0,00000	0,00000	0,21269
	0,00074	0,04617	0,01000	0,02000	0,01000	0,06064
propane	0,00126	0,03390	0,17267	0,90000	0,00000	0,14015
	0,00034	0,03493	0,01000	0,18000	0,01000	0,03352
propène	0,06799	0,00026	0,00000	0,05000	0,00000	0,00188
	0,01081	0,00049	0,01000	0,02000	0,01000	0,01809
trans-2-butène	0,00787	0,01279	0,00000	0,00200	0,00000	0,00000
	0,00163	0,00872	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
trans-2-pentène	0,00812	0,00979	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00329	0,01684	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1,2,3-triméthylbenzène	0,01009	0,00029	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00283	0,00058	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1,2,4-triméthylbenzène	0,04077	0,00332	0,00011	0,00000	0,06035	0,00000
	0,00612	0,00600	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1,3,5-triméthylbenzène	0,01149	0,00075	0,00000	0,00000	0,02245	0,00000
	0,00198	0,00157	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1-hexène	0,00094	0,00008	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00078	0,00025	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
benzène	0,06904	0,01450	0,01179	0,00000	0,00117	0,15426
	0,00935	0,01660	0,01000	0,02000	0,01000	0,10522
éthylbenzène	0,03227	0,00225	0,00000	0,00000	0,04636	0,00027
	0,00531	0,00404	0,01000	0,02000	0,01000	0,00372
iso-octane	0,00644	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00030	0,00000	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
méta+para-xylène	0,09420	0,01120	0,00064	0,00000	0,11316	0,00177
	0,01132	0,01746	0,01000	0,02000	0,01000	0,01317
n-heptane	0,00905	0,00185	0,00457	0,00000	0,02055	0,01169
	0,00154	0,00217	0,01000	0,02000	0,01000	0,08961
n-hexane	0,00549	0,01800	0,00871	0,00000	0,12594	0,03016
	0,00035	0,00871	0,01000	0,02000	0,01000	0,00724
n-octane	0,00510	0,00044	0,00213	0,00000	0,01865	0,00021
	0,00063	0,00080	0,01000	0,02000	0,01000	0,00290
ortho-xylène	0,03710	0,00295	0,00032	0,00000	0,07519	0,00056
	0,00875	0,00594	0,01000	0,02000	0,01000	0,00418
toluène	0,16014	0,02835	0,00032	0,00000	0,51617	0,09116
	0,04468	0,03826	0,01000	0,02000	0,01000	0,08640

ANNEXE 10 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude) (suite)

Composé	CHAUF2	CHAUF3	CHAUF4	BIO	POLYCHLO	POLYCHLO2
1,3-butadiène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,95000 0,01000	1,00000 0,01000
1-butène	0,00000 0,01000	0,01759 0,01000	0,00596 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1-pentène	0,00000 0,01000	0,00628 0,01000	0,00116 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
acétylène	0,09731 0,01000	0,00000 0,01000	0,03320 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
cis-2-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
cis-2-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
éthane	0,19005 0,01000	0,14447 0,01000	0,01544 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
éthylène	0,37513 0,01000	0,09171 0,01000	0,07539 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
iso-butane	0,00076 0,01000	0,03518 0,01000	0,00112 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
iso-pentane	0,00000 0,01000	0,09296 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
isoprène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	1,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-butane	0,00286 0,01000	0,10050 0,01000	0,25059 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-pentane	0,00000 0,01000	0,17337 0,01000	0,18186 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
propane	0,07594 0,01000	0,07789 0,01000	0,11234 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
propène	0,07060 0,01000	0,04648 0,01000	0,00409 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
trans-2-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
trans-2-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1,2,3-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1,2,4-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1,3,5-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1-hexène	0,00000 0,01000	0,01884 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
benzène	0,13280 0,01000	0,08543 0,01000	0,15254 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
éthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
iso-octane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
méta+para-xylène	0,01370 0,01000	0,00000 0,01000	0,00573 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-heptane	0,00000 0,01000	0,03769 0,01000	0,02481 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-hexane	0,00000 0,01000	0,03392 0,01000	0,02495 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-octane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
ortho-xylène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00234 0,01000	0,00000 0,01000	0,05000 0,01000	0,00000 0,01000
toluène	0,04083 0,01000	0,03769 0,01000	0,10849 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000

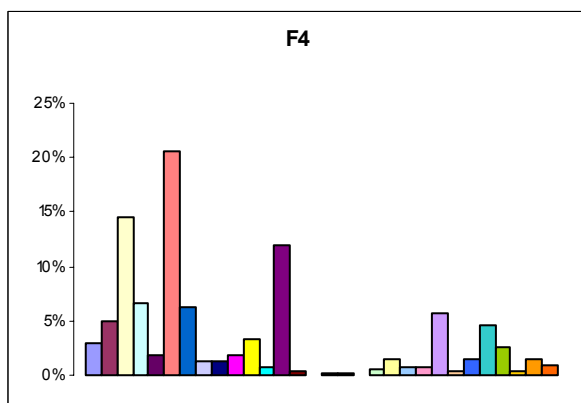
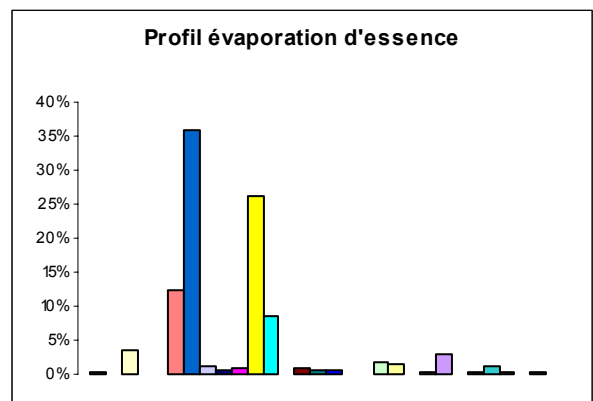
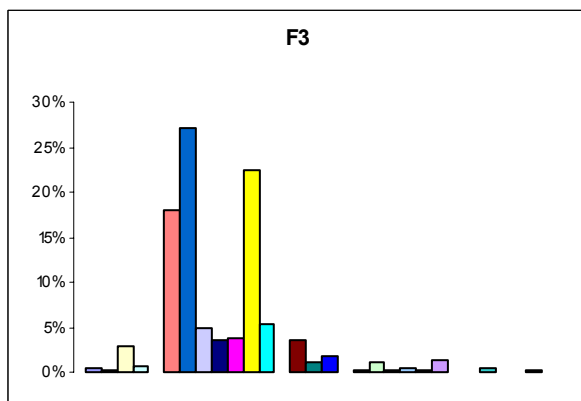
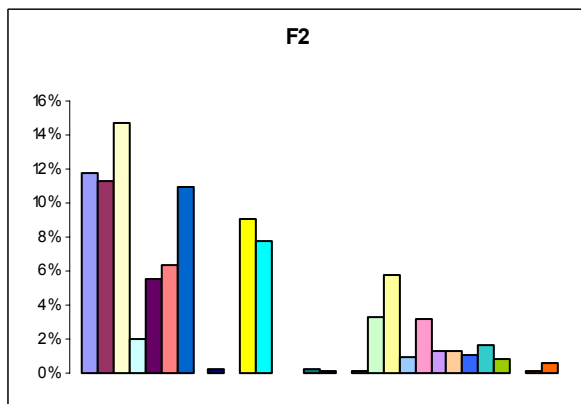
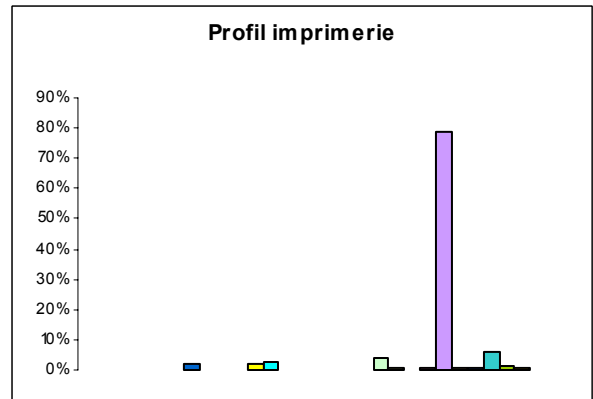
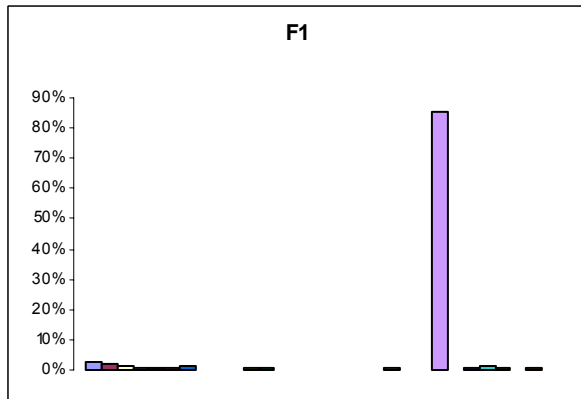
ANNEXE 10 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude) (suite)

Composé	AAMINE1	AAMINE2	IMPRIM	CAOUTCH1	CAOUTCH2	STOKHY
1,3-butadiène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	1,00000 0,01000	0,52500 0,01000	0,00102 0,00082
1-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,02412 0,03050
1-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00119 0,00169	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00381 0,00255
acétylène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00512 0,00752
cis-2-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,01367 0,01768
cis-2-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00278 0,00215
éthane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,01447 0,01175
éthylène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,02490 0,02106
iso-butane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00299 0,00422	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,06846 0,08659
iso-pentane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,01842 0,02604	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,26448 0,12600
isoprène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00093 0,00038
n-butane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,02160 0,03055	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,09485 0,02253
n-pentane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,02499 0,03533	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,20778 0,16476
propane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00090 0,00127	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,03559 0,03698
propène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,05271 0,07492
trans-2-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,01760 0,02364
trans-2-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00511 0,00415
1,2,3-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00145 0,00138
1,2,4-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00329 0,00193
1,3,5-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00488 0,00690	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00127 0,00108
1-hexène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00197 0,00167
benzène	1,00000 0,01000	0,44000 0,08800	0,00796 0,01126	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,03219 0,02638
éthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00727 0,01028	0,00000 0,01000	0,02820 0,01000	0,00589 0,00220
iso-octane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00290 0,00212
méta+para-xylène	0,00000 0,01000	0,56000 0,11200	0,06167 0,01036	0,00000 0,01000	0,09570 0,01000	0,01650 0,00919
n-heptane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00707 0,00999	0,00000 0,01000	0,05170 0,01000	0,00915 0,00839
n-hexane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,03812 0,05392	0,00000 0,01000	0,14160 0,01000	0,04281 0,03873
n-octane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00378 0,00535	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00434 0,00394
ortho-xylène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00995 0,01408	0,00000 0,01000	0,01690 0,01000	0,00670 0,00388
toluène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,78921 0,20052	0,00000 0,01000	0,14090 0,01000	0,03415 0,01794

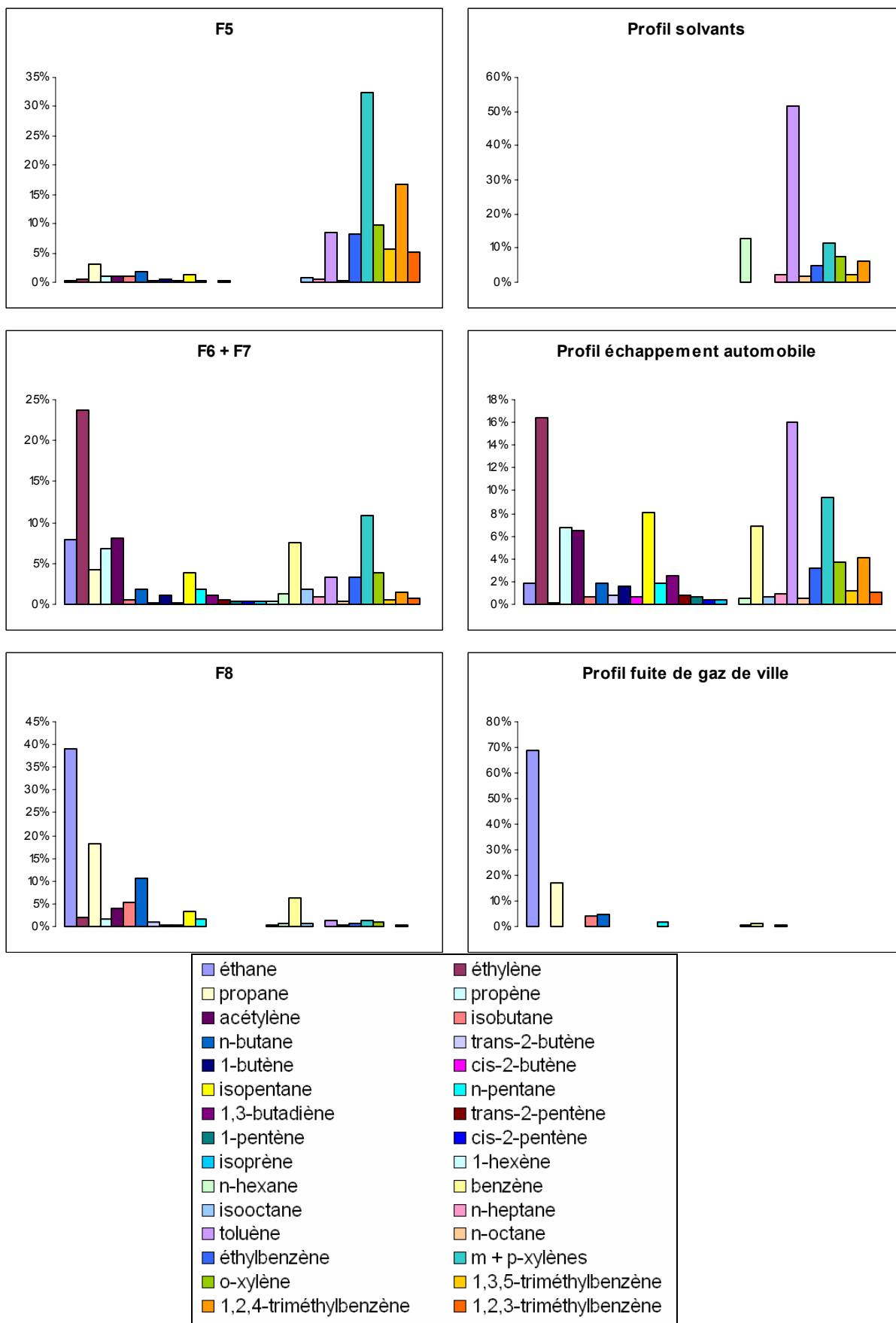
ANNEXE 11 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)	F8 (%)
éthane	2,4	11,8	0,4	3,0	0,2	4,4	11,2	39,0
éthylène	1,8	11,3	0,1	4,9	0,6	10,9	36,0	2,1
propane	1,1	14,7	2,9	14,5	3,0	0,0	8,3	18,1
propène	0,6	1,9	0,6	6,6	1,1	4,2	9,3	1,7
acétylène	0,6	5,5	0,1	1,9	1,0	7,0	9,1	3,9
isobutane	0,6	6,4	18,1	20,7	1,0	1,1	0,1	5,3
n-butane	1,3	11,0	27,1	6,3	1,9	2,6	1,2	10,4
trans-2-butène	0,0	0,0	5,0	1,2	0,4	0,5	0,1	1,1
1-butène	0,1	0,3	3,5	1,2	0,4	0,8	1,4	0,5
cis-2-butène	0,1	0,0	3,7	1,8	0,3	0,5	0,0	0,4
isopentane	0,8	9,1	22,3	3,4	1,3	6,2	1,7	3,2
n-pentane	0,4	7,7	5,3	0,8	0,4	1,7	1,9	1,5
1,3-butadiène	0,1	0,0	0,0	12,0	0,1	0,9	1,1	0,0
trans-2-pentène	0,0	0,0	3,5	0,3	0,3	1,0	0,2	0,0
1-pentène	0,0	0,2	1,1	0,1	0,0	0,5	0,3	0,1
cis-2-pentène	0,0	0,1	1,8	0,1	0,1	0,6	0,2	0,0
isoprène	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,0
1-hexène	0,0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2
n-hexane	0,1	3,3	1,2	0,5	0,0	1,9	0,7	0,5
benzène	0,5	5,8	0,2	1,5	0,1	5,7	9,3	6,4
isooctane	0,2	1,0	0,3	0,7	0,8	3,6	0,0	0,6
n-heptane	0,2	3,2	0,1	0,7	0,4	1,8	0,0	0,0
toluène	85,6	1,3	1,3	5,8	8,6	4,8	2,0	1,3
n-octane	0,1	1,3	0,0	0,3	0,2	0,7	0,1	0,2
éthylbenzène	0,5	1,0	0,1	1,5	8,1	5,9	0,9	0,6
m + p-xylènes	1,6	1,6	0,5	4,6	32,5	20,6	1,5	1,4
o-xylène	0,5	0,8	0,1	2,5	9,7	7,5	0,5	0,9
1,3,5-triméthylbenzène	0,1	0,0	0,1	0,5	5,7	1,0	0,3	0,0
1,2,4-triméthylbenzène	0,5	0,1	0,2	1,4	16,6	2,4	0,7	0,5
1,2,3-triméthylbenzène	0,3	0,6	0,1	1,0	5,1	0,4	1,2	0,1

ANNEXE 11 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg (suite)



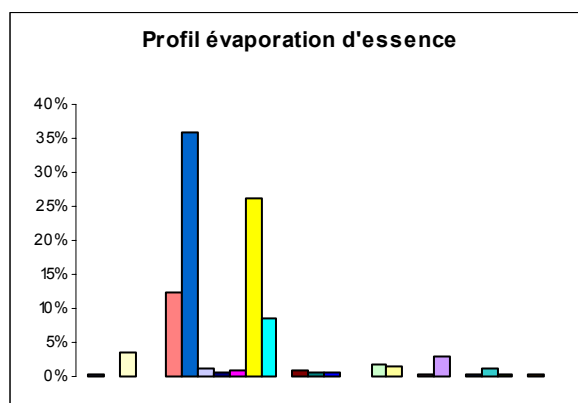
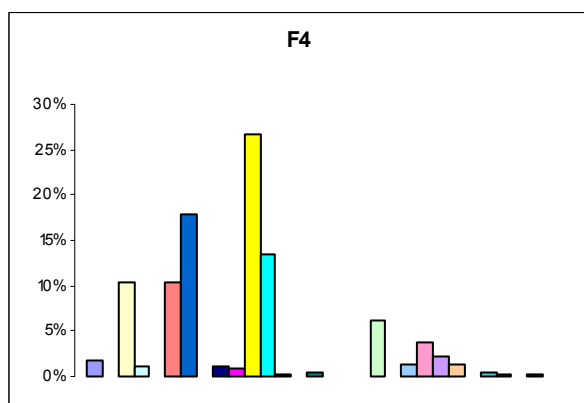
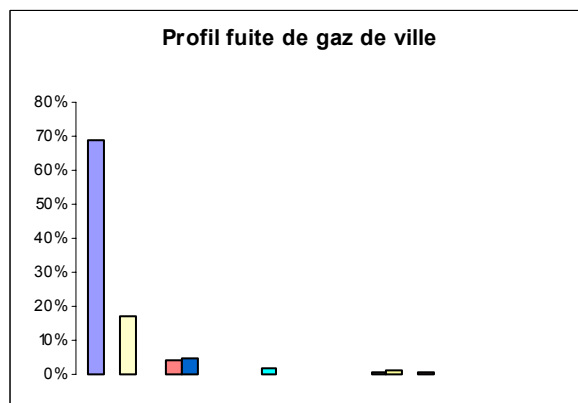
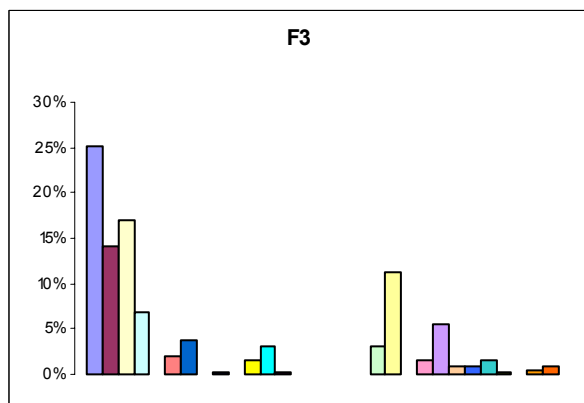
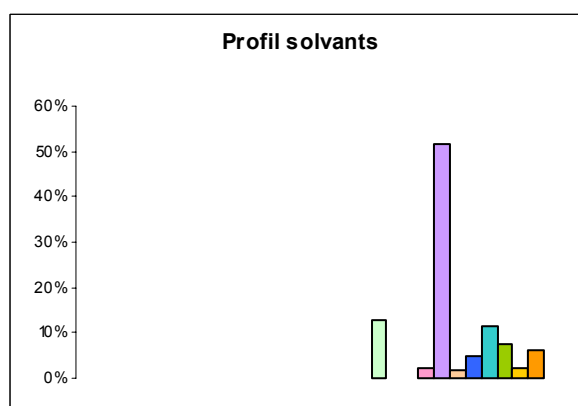
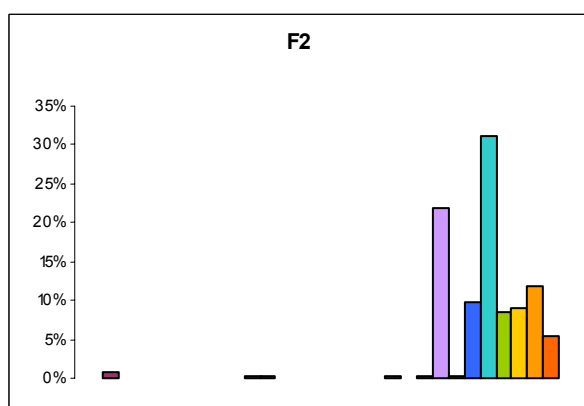
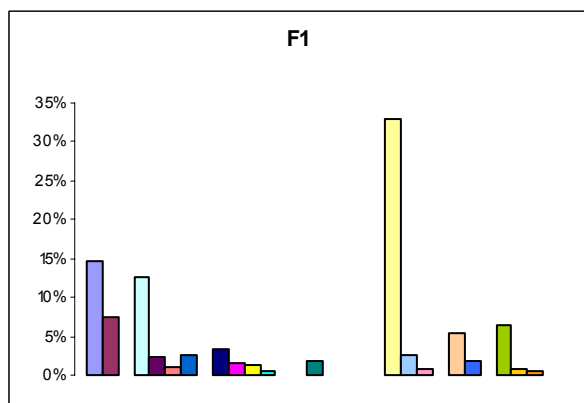
ANNEXE 11 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg (suite)



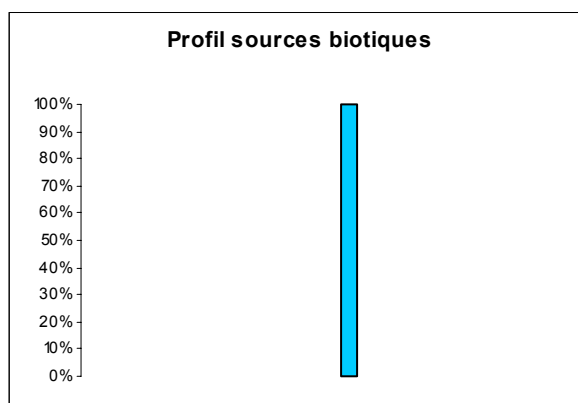
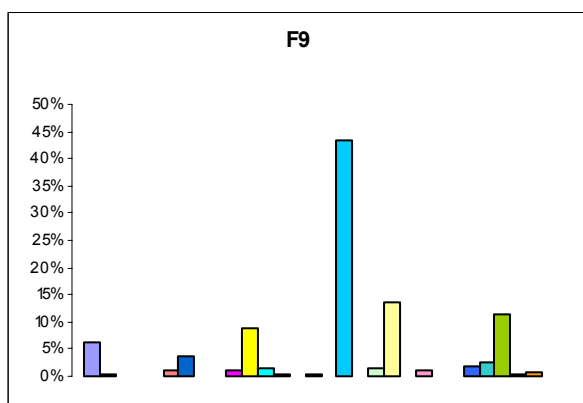
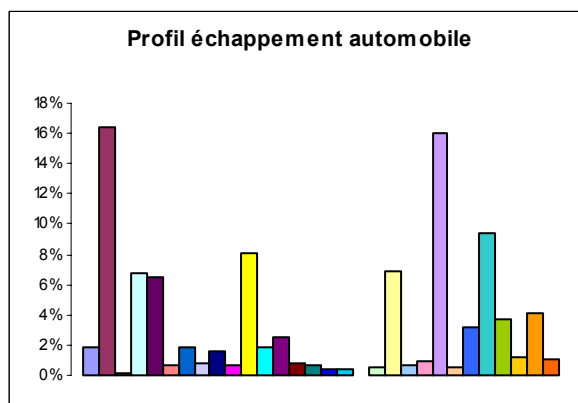
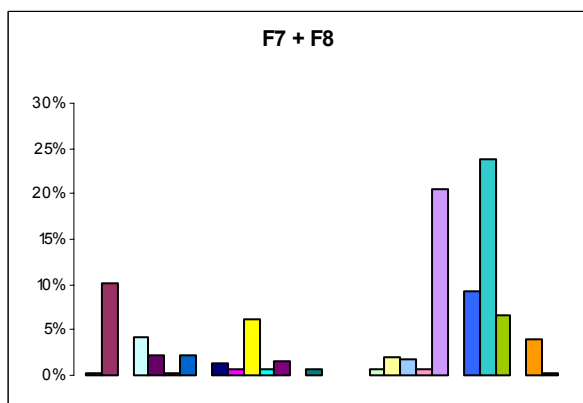
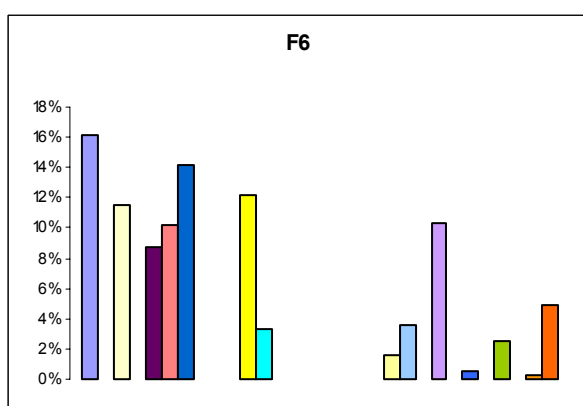
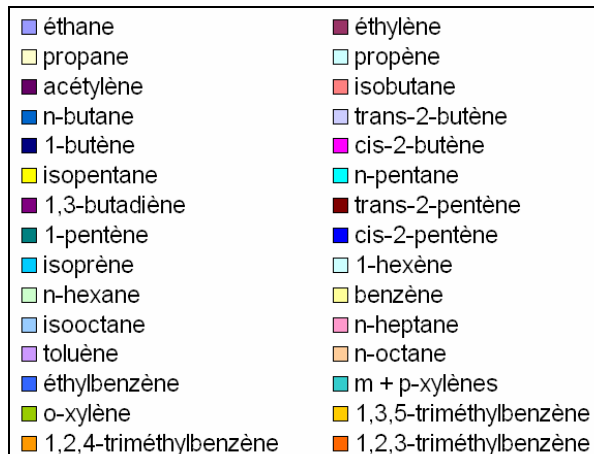
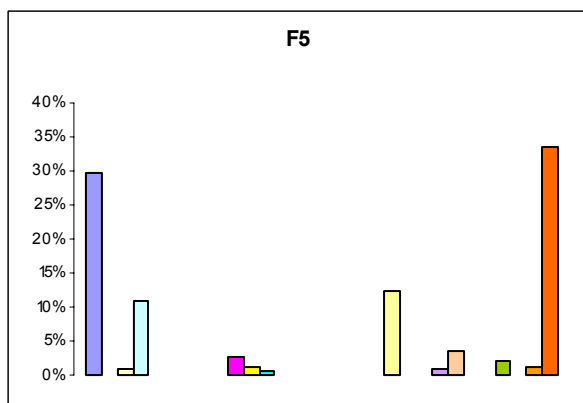
**ANNEXE 12 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant
les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival
de Strasbourg**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)	F8 (%)	F9 (%)
éthane	14,6	0,0	25,1	1,7	29,7	16,2	0,0	0,4	6,2
éthylène	7,4	0,7	14,2	0,0	0,0	0,0	0,6	35,4	0,3
propane	0,0	0,1	17,1	10,3	0,8	11,5	0,0	0,0	0,1
propène	12,6	0,0	6,8	1,1	10,9	0,0	0,0	15,4	0,1
acétylène	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7	0,0	8,4	0,0
isobutane	1,0	0,1	2,0	10,3	0,0	10,2	0,1	0,8	0,9
n-butane	2,5	0,1	3,7	17,9	0,0	14,2	3,0	0,1	3,7
trans-2-butène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-butène	3,3	0,0	0,3	1,2	0,0	0,0	0,3	3,9	0,0
cis-2-butène	1,4	0,1	0,0	0,9	2,8	0,0	0,6	1,3	1,0
isopentane	1,2	0,2	1,5	26,7	1,3	12,2	6,7	5,2	8,7
n-pentane	0,4	0,3	3,1	13,5	0,5	3,3	1,0	0,1	1,6
1,3-butadiène	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	5,8	0,5
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-pentène	1,8	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,6	0,4	0,2
cis-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
isoprène	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	43,5
n-hexane	0,0	0,1	3,1	6,2	0,0	0,0	0,0	2,7	1,3
benzène	33,1	0,3	11,2	0,0	12,2	1,6	0,0	7,3	13,7
isooctane	2,7	0,0	0,0	1,3	0,0	3,5	2,4	0,0	0,0
n-heptane	0,8	0,3	1,5	3,7	0,0	0,1	0,9	0,0	1,1
toluène	0,0	21,8	5,5	2,2	0,8	10,3	28,0	0,1	0,1
n-octane	5,3	0,2	1,0	1,3	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0
éthylbenzène	1,9	9,7	1,0	0,0	0,0	0,5	11,1	4,0	2,0
m + p-xylènes	0,1	31,2	1,5	0,5	0,1	0,0	29,8	7,9	2,4
o-xylène	6,5	8,4	0,2	0,2	2,1	2,5	9,0	0,0	11,2
1,3,5-triméthylbenzène	0,8	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5
1,2,4-triméthylbenzène	0,4	11,9	0,4	0,1	1,2	0,3	5,5	0,1	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	0,0	5,3	0,8	0,0	33,6	4,8	0,2	0,1	0,2

ANNEXE 12 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg (suite)



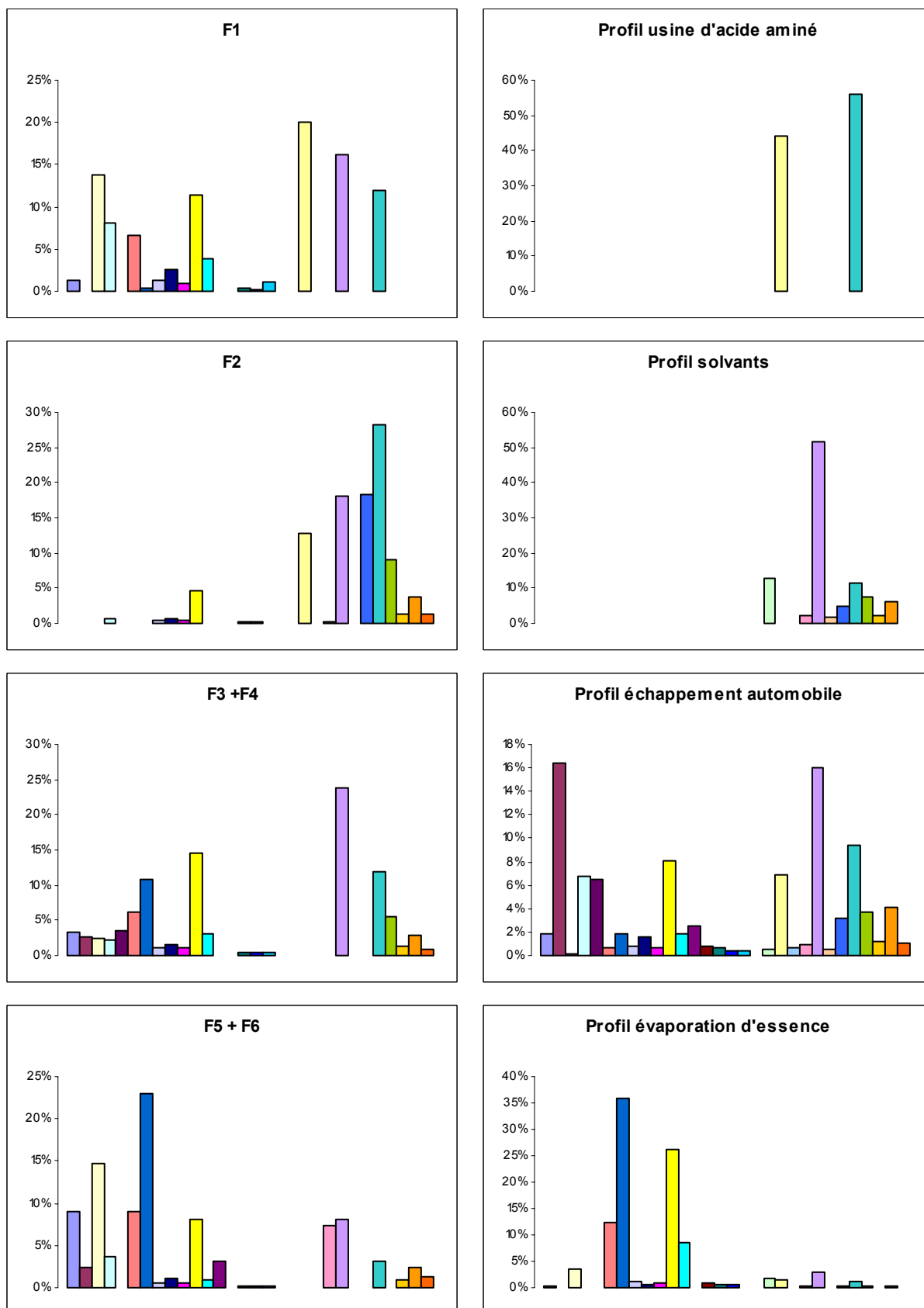
ANNEXE 12 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg (suite)



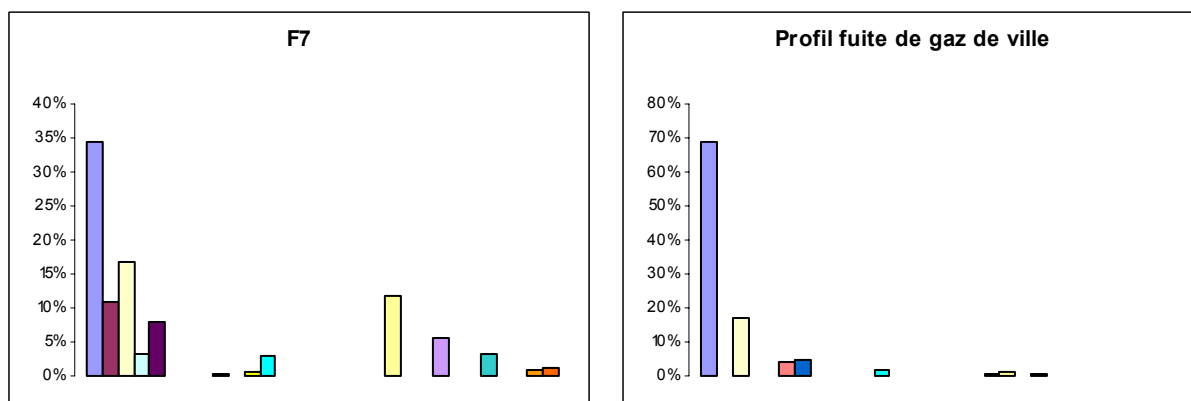
ANNEXE 13 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)
éthane	1,3	0,0	7,9	0,0	9,1	34,3	8,8
éthylène	0,1	0,0	2,0	3,3	0,0	10,9	7,6
propane	13,8	0,0	0,0	4,2	16,7	16,7	10,7
propène	8,1	0,6	0,0	3,7	0,0	3,2	11,6
acétylène	0,0	0,0	0,0	6,3	0,1	8,0	0,0
isobutane	6,6	0,0	4,2	7,4	10,3	0,1	6,1
n-butane	0,4	0,0	7,8	13,0	22,4	0,0	24,0
trans-2-butène	1,2	0,4	0,7	1,5	0,1	0,0	1,4
1-butène	2,6	0,6	0,8	1,9	0,3	0,2	2,7
cis-2-butène	0,9	0,3	0,6	1,3	0,3	0,0	1,2
isopentane	11,3	4,5	9,1	18,6	5,7	0,6	13,3
n-pentane	3,8	0,0	0,0	5,4	1,4	3,1	0,0
1,3-butadiène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	8,7
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-pentène	0,3	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1	0,5
cis-2-pentène	0,2	0,2	0,3	0,5	0,0	0,0	0,5
isoprène	1,1	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,4
1-hexène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-hexane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzène	20,0	12,7	0,0	0,0	0,0	11,7	0,0
isooctane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-heptane	0,0	0,2	0,0	0,0	10,8	0,0	0,3
toluène	16,1	18,2	29,4	19,8	11,9	5,7	0,0
n-octane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
éthylbenzène	0,0	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
m + p-xylènes	11,9	28,2	17,8	7,5	4,5	3,3	0,1
o-xylène	0,0	9,0	8,3	3,4	0,0	0,0	0,0
1,3,5-triméthylbenzène	0,0	1,4	2,2	0,6	1,1	0,1	0,4
1,2,4-triméthylbenzène	0,0	3,8	5,6	1,0	3,4	0,8	0,1
1,2,3-triméthylbenzène	0,0	1,4	1,9	0,0	1,4	1,0	1,3

ANNEXE 13 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille (suite)



ANNEXE 13 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille (suite)

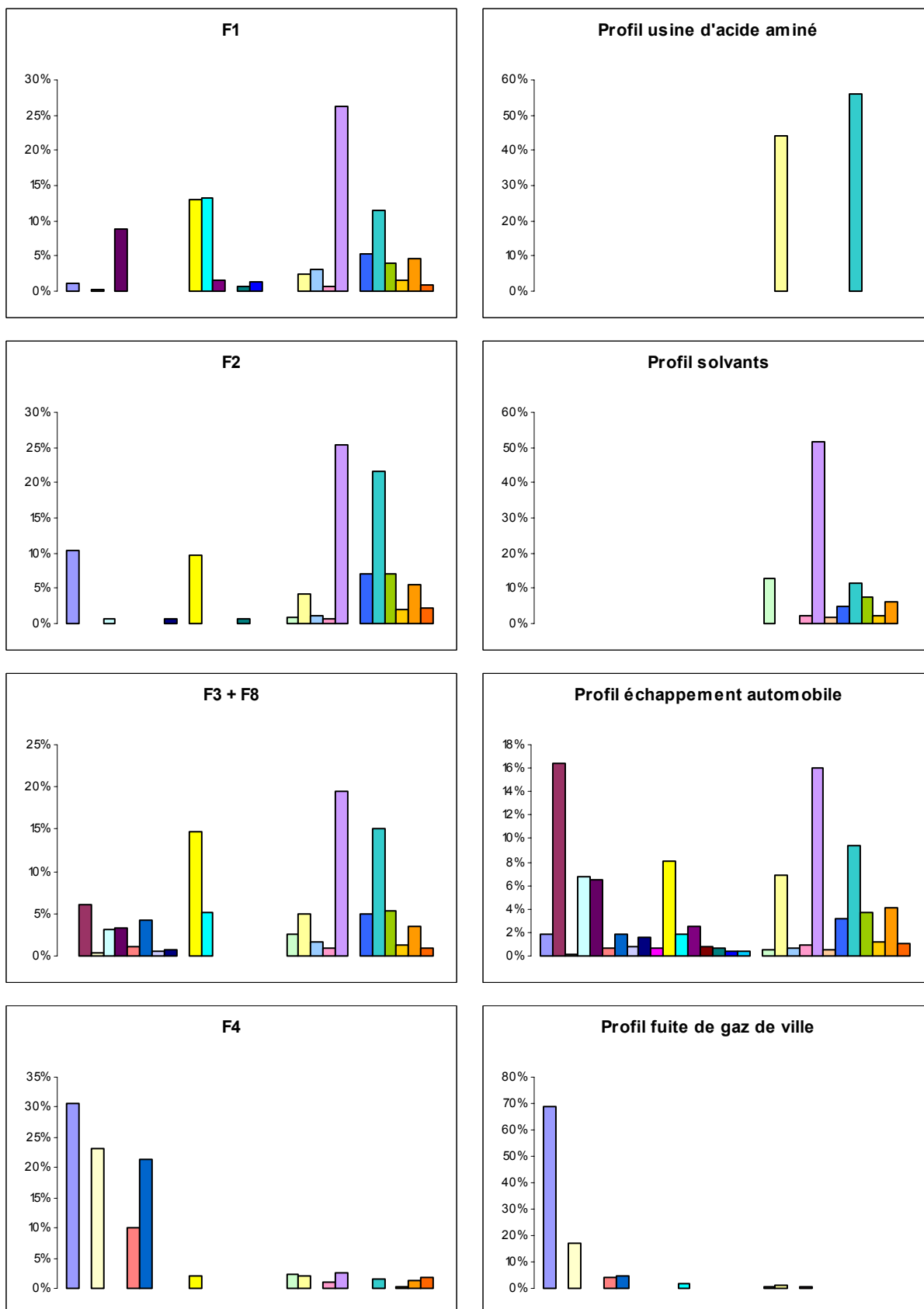


éthane	éthylène
propane	propène
acétylène	isobutane
n-butane	trans-2-butène
1-butène	cis-2-butène
isopentane	n-pentane
1,3-butadiène	trans-2-pentène
1-pentène	cis-2-pentène
isoprène	1-hexène
n-hexane	benzène
isooctane	n-heptane
toluène	n-octane
éthylbenzène	m + p-xylènes
o-xylène	1,3,5-triméthylbenzène
1,2,4-triméthylbenzène	1,2,3-triméthylbenzène

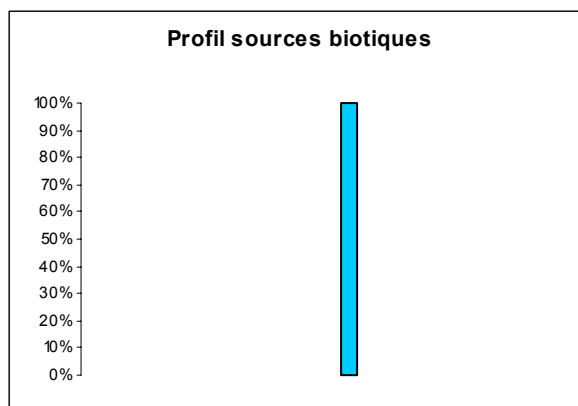
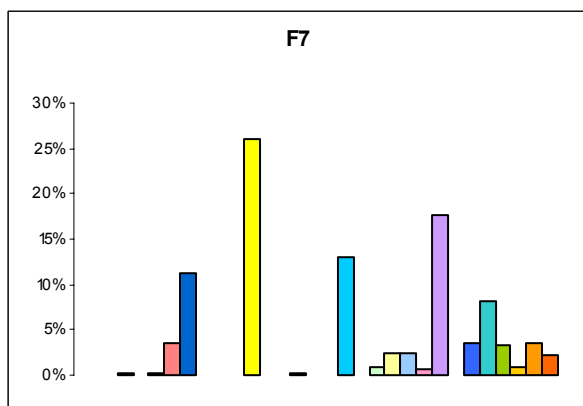
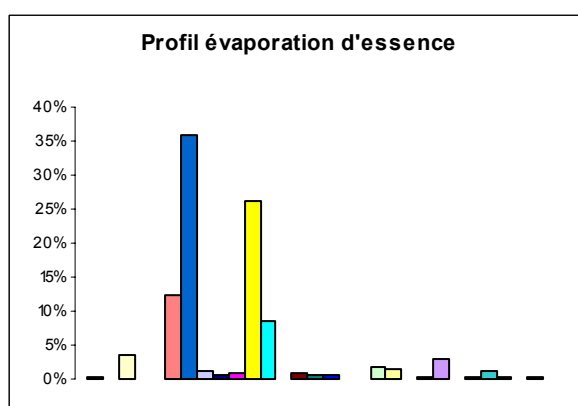
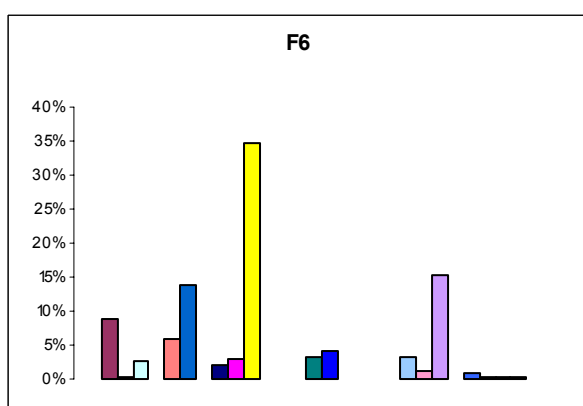
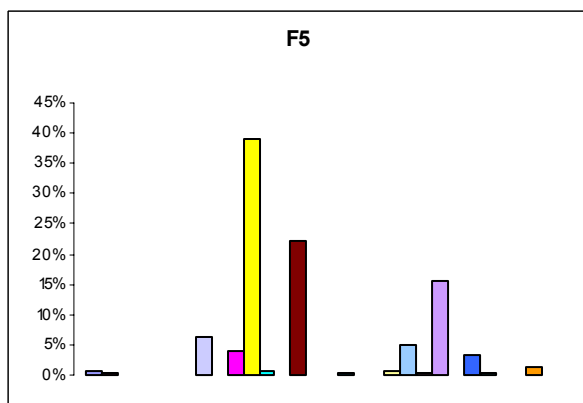
**ANNEXE 14 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant
les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival
de Marseille**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)	F8 (%)
éthane	1,0	10,4	0,0	30,6	0,8	0,0	0,0	0,0
éthylène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	8,7	0,0	11,1
propane	0,1	0,0	0,4	23,2	0,1	0,3	0,3	0,4
propène	0,0	0,7	1,6	0,0	0,0	2,7	0,0	4,5
acétylène	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	6,2
isobutane	0,0	0,0	0,0	10,1	0,0	5,8	3,5	2,0
n-butane	0,0	0,0	3,1	21,3	0,0	13,7	11,4	5,3
trans-2-butène	0,0	0,0	0,9	0,0	6,2	0,0	0,0	0,1
1-butène	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,3
cis-2-butène	0,0	0,0	0,0	0,1	3,9	2,8	0,0	0,0
isopentane	13,0	9,8	17,7	1,9	39,0	34,6	26,1	12,2
n-pentane	13,2	0,0	11,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
1,3-butadiène	1,6	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	22,1	0,0	0,1	0,0
1-pentène	0,7	0,6	0,0	0,0	0,0	3,4	0,1	0,0
cis-2-pentène	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0
isoprène	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	13,1	0,0
1-hexène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-hexane	0,0	0,9	3,8	2,3	0,0	0,0	0,8	1,5
benzène	2,4	4,1	4,6	2,0	0,6	0,1	2,3	5,2
isooctane	3,1	1,1	1,2	0,0	4,9	3,3	2,4	2,0
n-heptane	0,7	0,7	1,0	0,9	0,2	1,2	0,7	0,8
toluène	26,2	25,5	20,6	2,5	15,6	15,2	17,6	18,5
n-octane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
éthylbenzène	5,3	7,0	4,9	0,1	3,2	0,9	3,4	4,9
m + p-xylènes	11,4	21,7	16,4	1,7	0,3	0,2	8,1	14,1
o-xylène	3,9	7,0	5,7	0,1	0,1	0,4	3,2	4,9
1,3,5-triméthylbenzène	1,5	1,9	1,5	0,2	0,1	0,2	0,8	1,2
1,2,4-triméthylbenzène	4,6	5,6	4,0	1,2	1,4	0,1	3,6	3,0
1,2,3-triméthylbenzène	1,0	2,2	1,2	1,7	0,0	0,0	2,3	0,8

ANNEXE 14 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Marseille (suite)



ANNEXE 14 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Marseille (suite)



éthane	éthylène
propane	propène
acétylène	isobutane
n-butane	trans-2-butène
1-butène	cis-2-butène
isopentane	n-pentane
1,3-butadiène	trans-2-pentène
1-pentène	cis-2-pentène
isoprène	1-hexène
n-hexane	benzène
isooctane	n-heptane
toluène	n-octane
éthylbenzène	m + p-xylènes
o-xylène	1,3,5-triméthylbenzène
1,2,4-triméthylbenzène	1,2,3-triméthylbenzène

ANNEXE 15 : Tableau récapitulatif des activités regroupées pour modéliser les sources définies au § 6

Source modélisée	code SNAP	Description
échappement automobile	701	voitures particulières
	702	véhicules utilitaires légers
	703	poids lourds
	704	motocyclettes et motos
évaporation d'essence	505	distribution d'essence
	706	évaporation d'essence des véhicules
fuites de gaz	506	réseaux de distribution de gaz
utilisation de solvants	601	application de peinture
	602	dégraissage nettoyage à sec et électronique
	603	fabrication et mise en œuvre de produits chimiques
	604	Autres utilisations de solvants
chauffage/combustion	102	chauffage urbain
	201	commercial et institutionnel
	202	résidentiel
	203	agriculture, sylviculture et aquaculture
	301	chaudières, turbines çà gaz et moteurs fixes
	303	procédés énergétiques avec contact
divers industries	402	procédés de la sidérurgie et des houillères
	403	procédés de l'industrie des métaux non-ferreux
	405	procédés de l'industrie chimique organique
	406	autres procédés des industries
divers	504	distribution de combustibles liquides (hors essence)
	802	trafic ferroviaire
	806	engins spéciaux - agriculture
	808	engins spéciaux - sylviculture
	809	engins spéciaux - loisirs jardinage
	902	incinération des déchets
	909	crémation
	910	autres traitements des déchets
	1001	culture avec engrais
	1002	culture sans engrais
	1006	utilisation de pesticides