



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°4 - Caractérisation de l'aérosol atmosphérique

(Rapport 1/2)

Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain

Novembre 2004

Convention : 04000087

Olivier BLANCHARD





Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

NOVEMBRE 2004

CONVENTION 87/2004

FINANCEE PAR LA DIRECTION DES PREVENTIONS DES POLLUTIONS ET DES RISQUES (DPPR)

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

**C.AMPE - P.GARNOUSSI - H.MARFAING (AIRPARIF)
R.AUJAY - O.BLANCHARD (INERIS)**

Ce document comporte 38 pages

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	O.BLANCHARD	R. PERRET	M. RAMEL
Qualité	Direction des Risques Chroniques	Unité Qualité de l'Air	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME	3
2. INTRODUCTION	4
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	5
4. DESCRIPTION METHODOLOGIQUE - CAMPAGNE 2004 -	7
4.1 nature des essais	7
4.2 description des échantillonneurs	8
4.3 assurance et contrôle qualité	8
5. RESULTATS	10
5.1 station de Gennevilliers	10
5.2 station de Cergy-Pontoise	12
5.3 station de Nogent sur Marne	12
6. DISCUSSION	21
6.1 recherche d'une solution instrumentale	21
6.2 correction régionale des données TEOM	24
7. CONCLUSION	36
8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38
9. LISTE DES ANNEXES	39

1. RESUME

L'étude menée en 2004 sur trois sites en Ile de France a permis de confirmer les premières observations réalisées avec le FDMS et d'évaluer l'hypothèse d'une correction régionale des données du TEOM à partir d'un FDMS instrumenté sur un site de référence.

Les mesures effectuées sur le site de Gennevilliers, comparant les concentrations particulières PM_{10} du Partisol-Plus à celles du FDMS, confirment une nouvelle fois l'intérêt de l'échantillonneur FDMS pour la mesure de la concentration des PM_{10} dans l'air ambiant. En conséquence, un travail d'évaluation de l'échantillonneur FDMS en tant que « méthode équivalente » devra être mené afin de répondre aux exigences de la directive pour la mesure des PM_{10} . De ce fait, la comparaison entre deux FDMS sur un même site, prévue à l'automne 2004, a été remplacée par une procédure de comparaison pleine et entière, constituant une part importante du programme 2005.

La mise en œuvre de FDMS sur les trois stations d'AIRPARIF a permis également de tester techniquement la faisabilité d'une adaptation du système à la surveillance des PM_{10} au sein des AASQA. Hormis le problème rencontré sur la station de Gennevilliers en début de campagne, l'utilisation du FDMS en station a présenté un taux de fonctionnement satisfaisant et comparable à celui des TEOM.

L'hypothèse d'une correction régionale des TEOM à partir d'un FDMS instrumenté sur un site de référence a été étudiée au cours de cette campagne. Les observations témoignent une nouvelle fois, sur la zone géographique instrumentée, du caractère homogène des concentrations particulières PM_{10} mesurées par les TEOM et dans une moindre mesure par les FDMS. La correction des données du TEOM à partir des écarts observés entre le FDMS et le TEOM sur un site de référence a été estimée selon les critères de comparaison définis dans la norme EN 12341. Les résultats obtenus à partir des sites de Cergy-Pontoise et de Nogent-sur-Marne montrent que la démarche proposée ouvre des perspectives intéressantes. Toutefois, avant d'adopter une telle solution des mesures complémentaires devront être réalisées sur différents sites.

2. INTRODUCTION

Le programme pilote national sur les particules en suspension a été lancé par l'ADEME en 2000. Les objectifs ont été définis de manière à appliquer les exigences décrites dans la directive 1999/30/CE et qui nécessitent la mise en œuvre de mesures PM_{10} et $PM_{2.5}$. Au-delà de cet objectif, des mesures comparatives ont été menées sur la fraction PM_{10} entre mesures gravimétriques (mesure de référence) et mesures automatiques (TEOM) afin de répondre à l'engagement des Etats membres sur l'application d'un facteur correctif éventuel. Les premiers résultats de ces essais témoignent de la difficulté à quantifier l'aérosol ambiant et à fixer un facteur correctif aux données du TEOM.

Dans ce contexte, nous avons concentré nos travaux sur la recherche d'une solution instrumentale plutôt que de tenter de valider un facteur correctif propre à chaque site. Les résultats obtenus en 2003 avec le TEOM équipé du système FDMS R&P 8500 (Filter Dynamics Measurement System) ont montré l'intérêt d'étendre ce type de mesures à plusieurs sites.

En 2004, les objectifs proposés étaient d'une part, de valider les premiers résultats obtenus en 2003 par des mesures complémentaires et d'autre part, d'observer les ratios FDMS/TEOM ($50^{\circ}C$) sur plusieurs sites communs à une même région. Dans la mesure où ces ratios sont équivalents, la solution de corriger les données des TEOM répartis sur une région à partir d'un FDMS disposé sur un site de référence peut être envisagée. Pour valider cette hypothèse, nous avons, en collaboration avec AIRPARIF, instrumenté trois sites en région parisienne (Gennevilliers, Nogent sur Marne, Cergy-Pontoise). L'étude s'est déroulée sur une période de 9 mois (de février à octobre 2004) afin de prendre en compte l'effet saisonnier et notamment les épisodes de pollution hivernaux riches en aérosols secondaires. Chaque site était équipé d'un TEOM ($50^{\circ}C$), d'un FDMS et sur un des sites (Gennevilliers) nous avons disposé un Partisol-Plus comme méthode de référence. Par ailleurs, la comparaison entre deux FDMS sur un même site, prévue initialement à l'automne 2004, a été intégrée dans le programme des essais d'équivalence démarrant début 2005.

Les parties relatives à la validation de modèles d'aérosols et aux travaux de granulométrie, initiées en 2003, sont traitées respectivement dans les rapports de Bertrand Bessagnet et d'Olivier le Bihan.

3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Travaux 2000-2001 : l'étude menée par AIRPARIF et l'INERIS a permis de mesurer les concentrations particulières PM₁₀ et PM_{2,5} sur quatre sites situés en région parisienne (trois sites urbains de fond et un site de type trafic).

Sur chaque site les concentrations mesurées par un TEOM et celles obtenues à partir d'un Partisol ont été comparées. D'une manière générale, les données du TEOM étaient plus faibles que celles du Partisol-Plus. En hiver, les résultats étaient moins bien corrélés et les ratios Partisol / TEOM étaient les plus forts, supérieurs à 1,3 sur les trois sites urbains de fond. En été les ratios étaient plus faibles, inférieurs à 1,1, sur les quatre sites, (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-01-27588– convention LCSQA 41/2000*).

Travaux 2002 : les corrélations entre les mesures du TEOM et celles du Partisol ont été explorées par de nombreuses études qui attribuent, principalement, la divergence des résultats aux conditions d'échantillonnage du TEOM (Green, 2001 ; Muir, 2000 ; APEG, 1999 ; Allen, 1997).

En effet, dans sa configuration standard, le TEOM collecte un aérosol sur un filtre chauffé à 50°C, ce qui peut expliquer en partie la perte, par évaporation, des composés les plus volatils, comme le nitrate d'ammonium et d'autres composés organiques.

L'influence du nitrate d'ammonium sur les mesures du TEOM a été confirmée sur les sites parisiens et notamment sur le site de Quillebeuf en Normandie (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-02-39274 - convention LCSQA 31/2001*).

Travaux 2003 : nos travaux ont été basés sur la définition d'un facteur correctif mais également sur une meilleure connaissance de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain. Les travaux ont été menés sur trois axes :

- Les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers, au cours d'une année, ont montré que les écarts entre le TEOM 50°C et la méthode gravimétrique de référence peuvent être très variables. En outre, les ratios Partisol/TEOM les plus forts ont été observés en hiver lors d'épisodes très particuliers et sont principalement conditionnés par la composition chimique de l'aérosol. Ces observations témoignent que **l'application d'un facteur correctif défini de manière empirique ne peut pas être scientifiquement défendue**. Dans ce contexte, nous avons donc privilégié **la recherche d'une solution instrumentale**. Les mesures réalisées avec un TEOM équipé du système FDMS ont mis en évidence une très bonne équivalence avec la méthode de référence gravimétrique et ceci indépendamment de la période des mesures (été ou hiver), des concentrations observées (faibles ou élevées) ou de la composition chimique de l'aérosol (présence ou non des composés volatils). Enfin, l'homogénéité relative des concentrations PM₁₀ sur les sites de fond de la région Ile de France permet d'envisager une **correction régionale à partir d'un site témoin** disposant d'un TEOM équipé du système FDMS (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003*).
- Une étude particulière des épisodes hivernaux de pollution particulaire a été mise en œuvre en instrumentant trois sites répartis sur une échelle géographique suffisamment large pour quantifier l'impact spatial du phénomène. Au cours de cette campagne, deux épisodes, avec des concentrations particulières élevées, ont été observés le 22 février et le 21 mars 2003, (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003*). Ces épisodes ont fait l'objet d'une étude prospective particulière dans le cadre de l'exploitation des données par un modèle de Chimie-Transport à l'échelle continentale et régionale. L'objectif était de démontrer la pertinence de tels outils dans la prévision et la compréhension des épisodes de pollution de cette nature. Le traitement des données issues des deux épisodes a permis une première validation à l'échelle régionale des composés formant l'aérosol (*B.Bessagnet, INERIS DRC-BBe-03-45600 - convention LCSQA 115/2003*).

- Enfin, une étude granulométrique de l'aérosol dans la gamme 10 nm – 500 nm a été effectuée durant 5 semaines, sur la station de fond de Gennevilliers. L'étendue de la concentration en nombre (10 nm – 500 nm) va essentiellement de 5.000 à 35.000 p.cm⁻³. Un cycle journalier est observé, suggérant un impact fort des activités anthropiques, et probablement, du trafic. On observe par ailleurs la dissociation, au sein de la classe des particules submicroniques, entre d'une part les particules ultrafines (10 – 100 nm), dominant la concentration en nombre et douées d'une certaine « autonomie », et d'autre part les particules « fines » (100 – 500 nm) étant à même de jouer un rôle non-négligeable en terme massique, et de ce fait présentant un lien net avec la fraction PM_{2.5}. (*O.Le Bihan, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003*).

4. DESCRIPTION METHODOLOGIQUE - CAMPAGNE 2004 -

4.1 NATURE DES ESSAIS

Les essais ont été réalisés, en collaboration avec AIRPARIF, sur trois stations situées en Ile de France (Gennevilliers, Nogent sur Marne et Cergy-Pontoise).

Chaque station a été équipée d'un TEOM PM₁₀ (AIRPARIF) et d'un FDMS PM₁₀ (INERIS). La station de Gennevilliers a également été équipée d'un Partisol-Plus PM₁₀ (Méthode de référence).

La durée d'échantillonnage du Partisol-Plus a été fixée à 24 heures ; ce dernier a été installé à l'intérieur de la station afin de limiter les pertes éventuelles des composés volatils sur le filtre de collection lors des phases d'échantillonnage et de stockage des filtres dans l'échantillonneur (14 jours). Des filtres en Téflon (R2PJ047, Gelman Sciences) d'un diamètre de 47 mm et d'une porosité de 2µm ont été utilisés pour les essais.

Les analyses gravimétriques ont été effectuées à l'INERIS dans une chambre de pesée contrôlée en température (20 ± 1)°C et en humidité relative de (50 ± 3)%. Les filtres ont été pesés sur une microbalance METTLER Toledo, modèle MT5 (précision d'affichage ± 1 µg).

Les mesures ont consisté à comparer les concentrations gravimétriques obtenues à partir des différents échantillonneurs sur les trois sites. Elles se sont déroulées sur une période de neuf mois, de février à octobre 2004. Elles couvrent une période suffisamment longue de manière à prendre en compte l'influence saisonnière et cerner notamment les épisodes de forte pollution particulaire marqués par les concentrations importantes en nitrate d'ammonium. En effet, ces épisodes sont généralement observés au cours de la période hivernale et peuvent influencer fortement la mesure du TEOM et celle du Partisol.

4.2 DESCRIPTION DES ECHANTILLONNEURS

Les échantillonneurs utilisés au cours des essais ont été précédemment décrits dans le rapport INERIS (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBl-03-45581- convention LCSQA 115/2003*).

4.3 ASSURANCE ET CONTROLE QUALITE

Tous les échantillonneurs TEOM, FDMS et Partisol-Plus ont été contrôlés et vérifiés (débit test de fuite et étalonnage) par le constructeur (ECOMESURE) lors de leur mise en service sur les différentes stations. Un contrôle mensuel a ensuite été réalisé lors de notre passage sur chaque station.

Pour l'analyse gravimétrique, différents filtres correspondant à des « blancs de terrain », ont été déterminés pour le Partisol. Ces derniers ont été préparés de la même manière que les filtres servant à l'échantillonnage sur site. Les filtres « blancs de terrain », ont été transportés sur site ; ils ont séjourné à l'intérieur de l'échantillonneur, puis ils ont été rapportés au laboratoire et traités de la même façon que les filtres échantillonnés. Le tableau I donne une information sur les résultats de ces mesures.

<i>N</i>	16
<i>Moyenne des écarts (µg)</i>	0,3
<i>Ecart type (µg)</i>	5,9
<i>Limite de détection (µg/m³)</i>	0,6
<i>Limite de quantification (µg/m³)</i>	1,9

Tableau I : seuils de détection du Partisol-Plus

La limite de détection (LD) a été définie de la façon suivante : $LD = T \times S$.

T = paramètre de Student égal à 2,602 au niveau de confiance de 99 % pour un degré de liberté de 15 (nombre de témoin – 1).

S = écart type des concentrations en µg/m³ mesurées sur la série des 16 témoins (en prenant la moyenne du volume d'air filtré suivante : 24 m³).

La limite de quantification est égale à 3 x LD.

Les concentrations observées durant les mesures étaient toutes supérieures aux limites de détection du Partisol-Plus.

5. RESULTATS

Les résultats des différentes mesures réalisées sur les trois stations sont donnés en annexe 1. Ils couvrent une période comprise entre le 5 mars et le 26 octobre 2004. Les valeurs manquantes correspondent, soit à l'absence d'échantillonnage, soit à des problèmes liés au fonctionnement des échantillonneurs (blocage des supports dans le magasin d'approvisionnement pour le Partisol-Plus, invalidité de certaines données pour le TEOM et le FDMS). Cependant, il faut noter un dysfonctionnement plus important du FDMS sur les stations de Gennevilliers et de Nogent sur Marne.

Sur la station de Gennevilliers, l'absence de données correspond à une instabilité de la microbalance lors de la connection du système FDMS au TEOM ; ceci a entraîné une invalidité importante des mesures, principalement lors des quatre premiers mois de la campagne. Le FDMS « 1^{ère} génération », pourtant utilisé en 2003 sur le site de Gennevilliers, a présenté un fonctionnement anormal dès sa mise en œuvre. Plusieurs essais infructueux de recherche de panne nous ont conduit à remplacer les différentes parties de l'échantillonneur (microbalance et système FDMS) par un FDMS « 2^{ème} génération », matériel équipant déjà les deux autres stations. Malheureusement, cette opération n'a pas pu être effective avant le mois de juin. Cette nouvelle version n'a ensuite présenté aucun défaut particulier.

Sur la station de Nogent sur Marne, le problème est dû également à une instabilité de la microbalance mais, suite à un changement défectueux du filtre de collection, le problème n'a été constaté que lors de la visite d'entretien mensuelle d'où l'invalidité des données sur un mois complet.

5.1 STATION DE GENNEVILLIERS

5.1.1 comparaison Partisol / FDMS

Les résultats sont illustrés par le tableau II et les figures 1 et 4.

La méthode mettant en œuvre le TEOM équipé du système FDMS montre une très bonne équivalence avec la méthode gravimétrique (Partisol-Plus) : $FDMS = 1,09 \text{ Partisol} - 1,30$, avec un $R^2 = 0,97$. Ces résultats sont d'ailleurs très comparables à ceux obtenus lors des essais menés sur la période septembre 2002 à août 2003, $FDMS = 1,054 \text{ Partisol} - 0,724$, avec $R^2 = 0,97$ (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003*).

Lors de cette nouvelle campagne, le ratio moyen $\frac{Partisol}{FDMS}$ est égal à $1,00 \pm 0,10$.

Ces différents résultats confirment bien que le TEOM équipé du système FDMS donne des résultats équivalents à ceux obtenus par la méthode gravimétrique de référence.

5.1.2 comparaison Partisol / TEOM (50°C)

Les résultats sont illustrés par le tableau III et les figures 2 et 4.

Les mesures réalisées au cours de cette campagne confirment, une nouvelle fois, les écarts que nous avons observés entre le TEOM (50°C) et la mesure gravimétrique (Partisol) lors des différents essais réalisés sur les stations d'AIRPARIF, confirmant une sous estimation des concentrations par le TEOM, $TEOM = 0,71 \text{ Partisol} + 5,04$ avec $R^2 = 0,80$. Des écarts importants entre les deux méthodes sont observés, avec des ratios $\frac{Partisol}{TEOM}$ proches de 2, notamment lors d'épisodes de forte pollution en période hivernale.

La figure 2 montre d'ailleurs clairement l'incidence saisonnière sur les écarts observés entre les deux méthodes.

5.1.3 comparaison FDMS / TEOM (50°C)

Les résultats sont illustrés par le tableau IV et les figures 3 et 4.

Dans la mesure où le FDMS est équivalent au Partisol-Plus, la comparaison FDMS / TEOM donne des résultats sensiblement équivalents à la comparaison Partisol-Plus / TEOM, $TEOM = 0,71 \text{ FDMS} + 4,91$ avec $R^2 = 0,82$.

Toutefois, la figure 3 montre que lors de la période été-automne, les écarts entre le FDMS et le TEOM peuvent être plus forts qu'entre le Partisol-Plus et le TEOM.

5.2 STATION DE CERGY-PONTOISE

Les résultats sont illustrés par le tableau V et les figures 5 et 6.

Comme observé sur le site de Gennevilliers, on constate une sous-estimation des concentrations par le TEOM, $TEOM = 0,48 FDMS + 7,11$ avec $R^2 = 0,61$. Par rapport à Gennevilliers, on peut noter que la différence entre les deux méthodes est accentuée en raison du plus grand nombre de données validées sur le site au cours de la période hiver-printemps.

Des ratios $\frac{FDMS}{TEOM}$ de 2,8 ont été observés au cours des mesures.

La figure 5 montre également l'incidence saisonnière sur les écarts observés entre les deux méthodes.

5.3 STATION DE NOGENT SUR MARNE

Les résultats sont illustrés par le tableau VI et les figures 7 et 8.

Les observations recueillies sur le site de Nogent sur Marne sont comparables à celles enregistrées sur le site de Cergy-Pontoise, $TEOM = 0,51 FDMS + 7,45$ avec $R^2 = 0,65$ et confirment bien l'écart entre les deux méthodes lors de cette campagne.

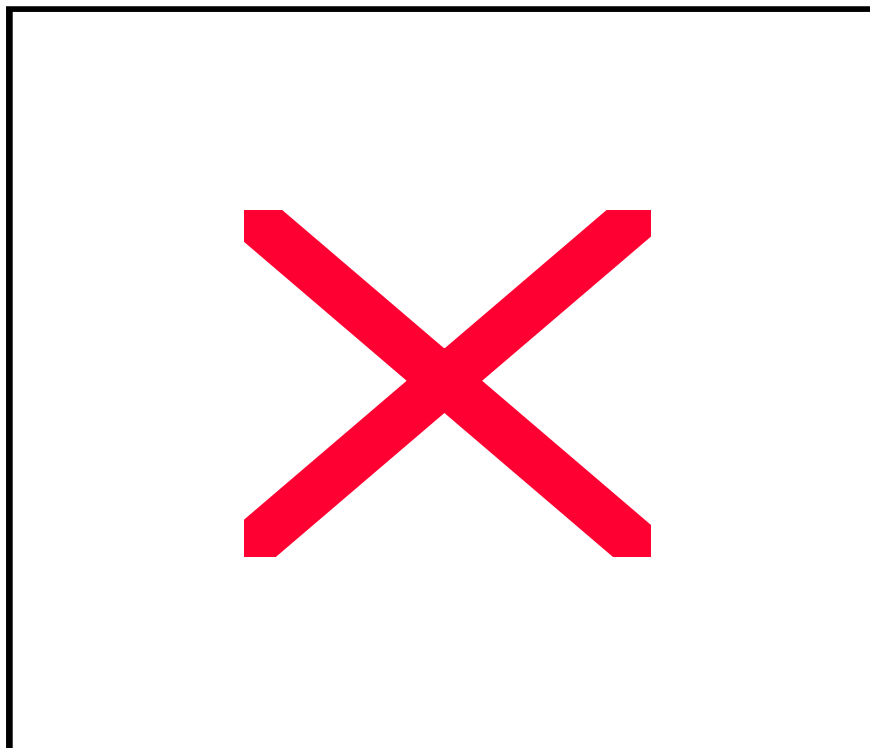
Des ratios $\frac{FDMS}{TEOM}$ de 2,2 ont été observés sur le site au cours des mesures.

La figure 7 montre une nouvelle fois l'incidence saisonnière sur les écarts observés entre les deux méthodes.

**Comparaison Partisol-Plus versus FDMS - PM₁₀ en µg/m³
- Gennevilliers -**

<i>Station de Gennevilliers</i>	<i>Partisol-Plus</i>	<i>FDMS</i>
<i>Moyenne</i>	21,6	22,2
<i>Min</i>	7,4	6,3
<i>Max</i>	59,1	59,8
<i>N</i>		119
<i>Régression linéaire</i>	FDMS = 1,09 Partisol – 1,30	
<i>R²</i>		0,97
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{FDMS}{TEOM}$		0,97
<i>Rapport moyen</i> $\frac{FDMS}{TEOM} \pm \text{écart-type}$		1,00 ± 0,10

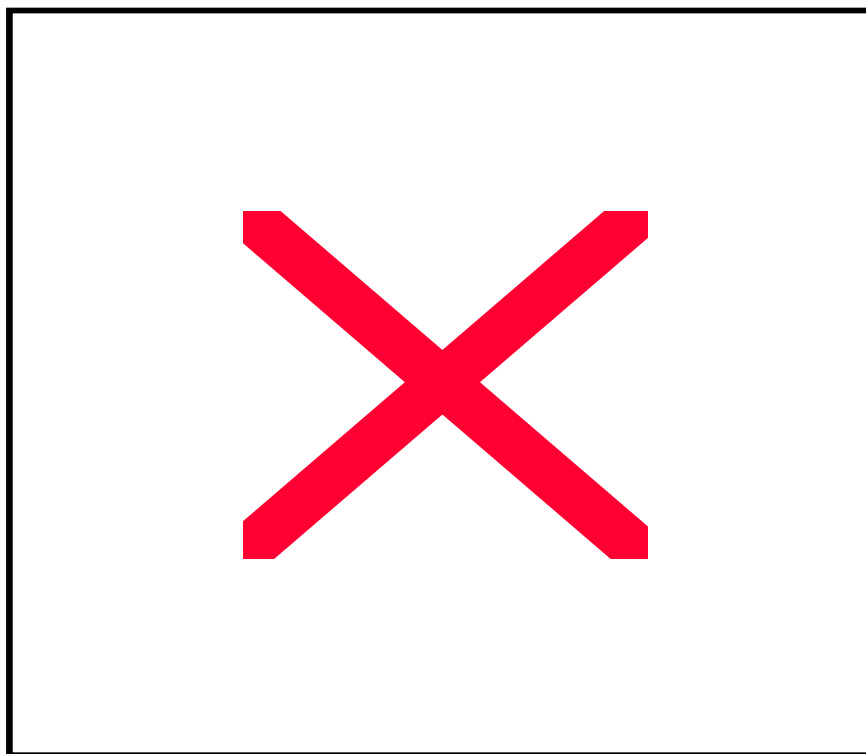
Tableau II



Comparaison Partisol-Plus versus TEOM 50°C - PM10 en µg/m³
- Gennevilliers -

<i>Station de Gennevilliers</i>	<i>Partisol-Plus</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	22,6	21,1
<i>Min</i>	7,4	6,0
<i>Max</i>	60,9	54,7
<i>N</i>		159
<i>Régression linéaire</i>	TEOM = 0,71 Partisol + 5,04	
<i>R²</i>	0,80	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{\text{Partisol}}{\text{TEOM}}$	1,07	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{\text{Partisol}}{\text{TEOM}} \pm \text{écart-type}$	1,06 ± 0,19	

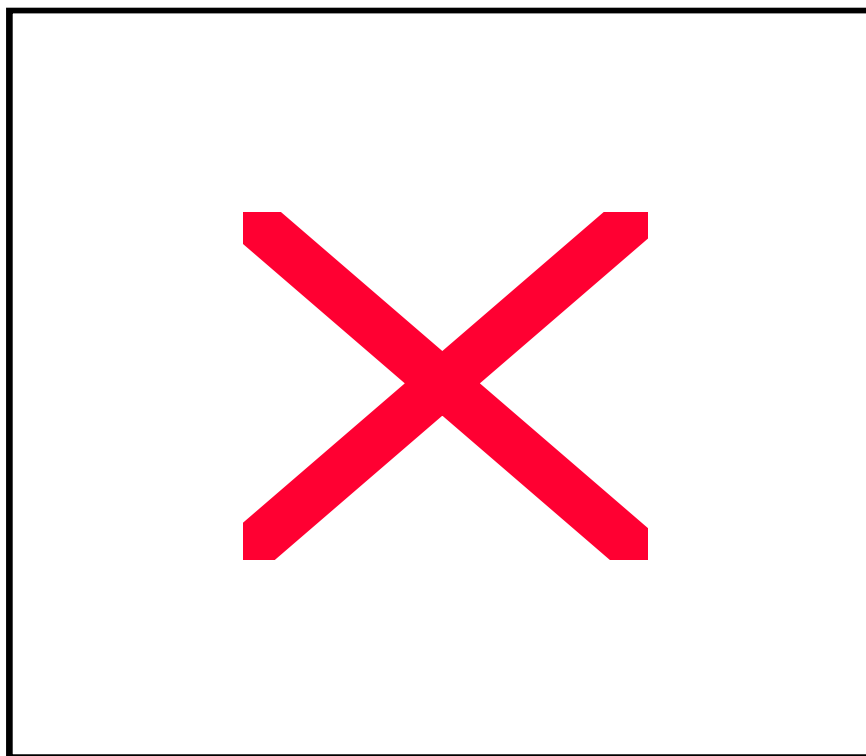
Tableau III

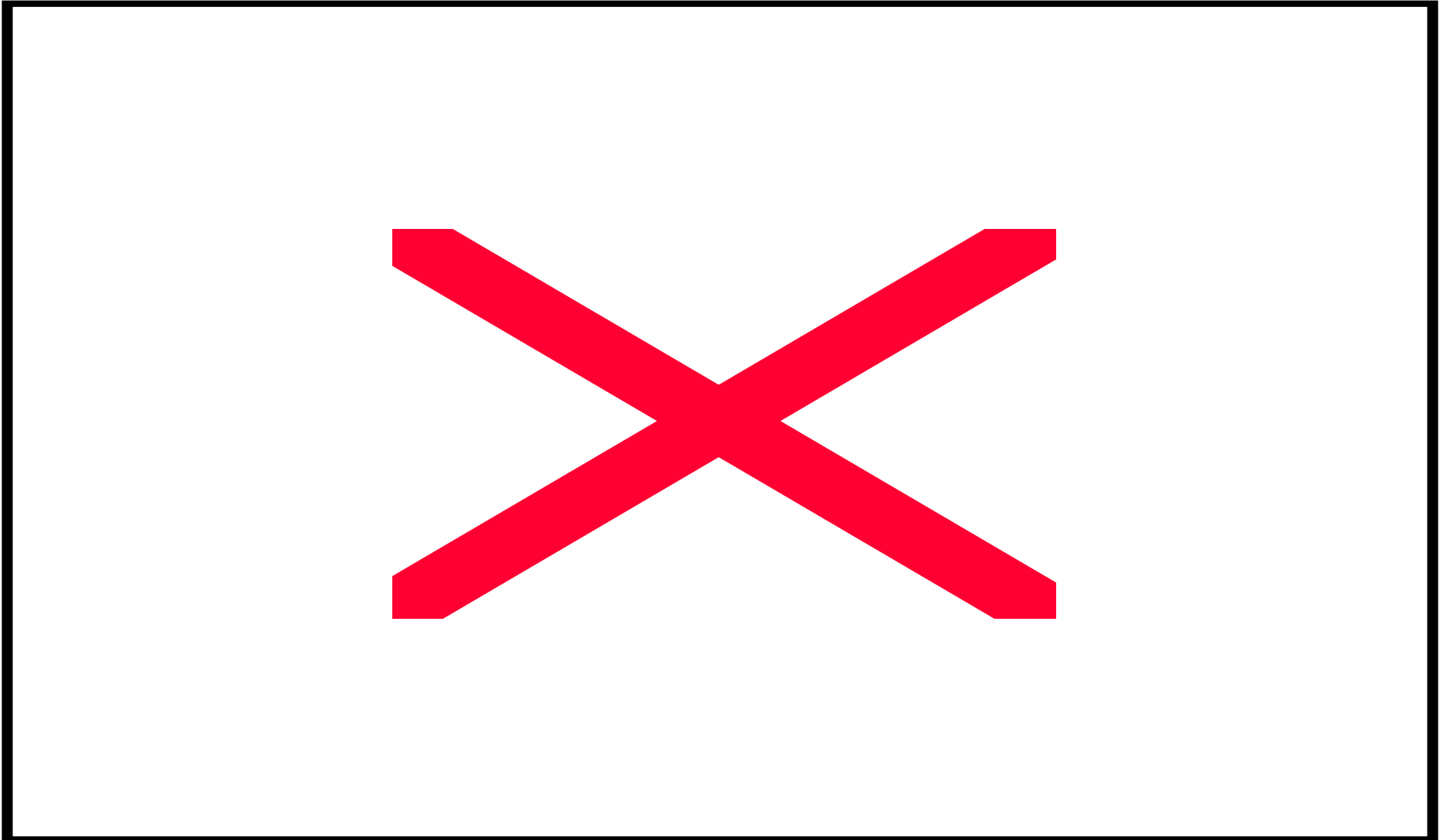


Comparaison FDMS versus TEOM 50°C - PM10 en µg/m³
- Gennevilliers -

<i>Station de Gennevilliers</i>	<i>FDMS</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	22,3	20,8
<i>Min</i>	6,3	7,6
<i>Max</i>	59,2	54,7
<i>N</i>		126
<i>Régression linéaire</i>	TEOM = 0,71 FDMS + 4,91	
<i>R²</i>		0,84
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{FDMS}{TEOM}$		1,07
<i>Rapport moyen</i> $\frac{FDMS}{TEOM} \pm \text{écart-type}$		1,06 ± 0,20

Tableau IV

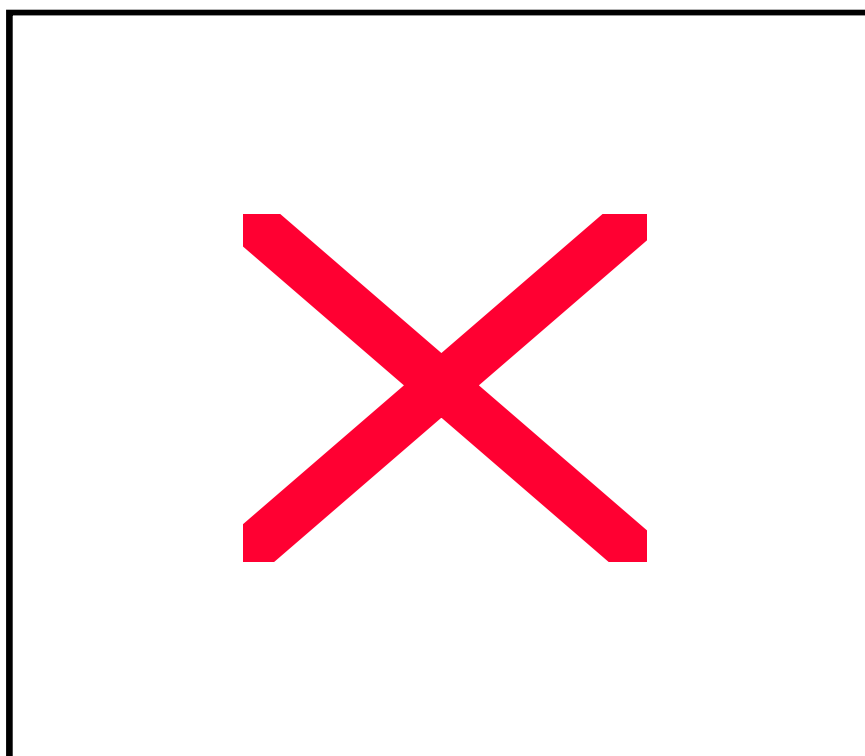


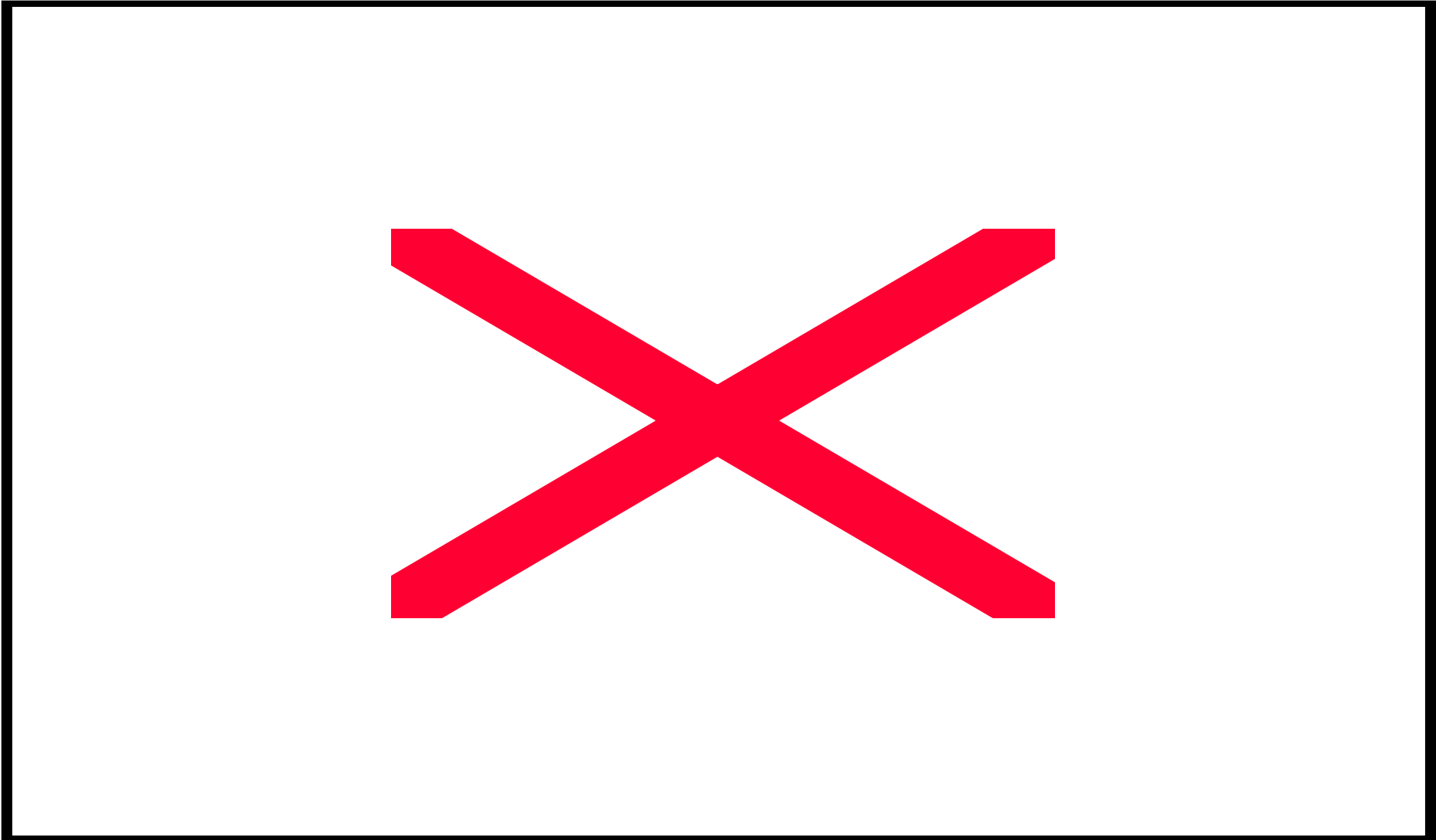


Comparaison FDMS versus TEOM 50°C - PM10 en µg/m³
- Cergy-Pontoise -

<i>Station de Cergy-Pontoise</i>	<i>FDMS</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	21,2	17,3
<i>Min</i>	4,6	4,0
<i>Max</i>	60,7	44,2
<i>N</i>		208
<i>Régression linéaire</i>	TEOM = 0,48 FDMS + 7,11	
<i>R²</i>		0,61
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{FDMS}{TEOM}$		1,22
<i>Rapport moyen</i> $\frac{FDMS}{TEOM} \pm \text{écart-type}$		1,22 ± 0,35

Tableau V

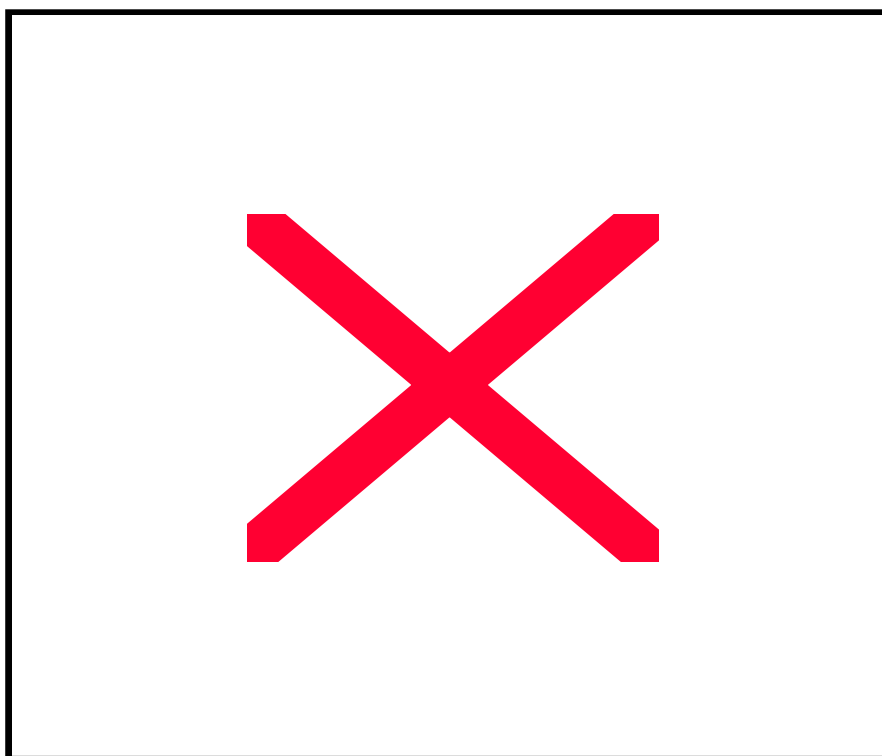


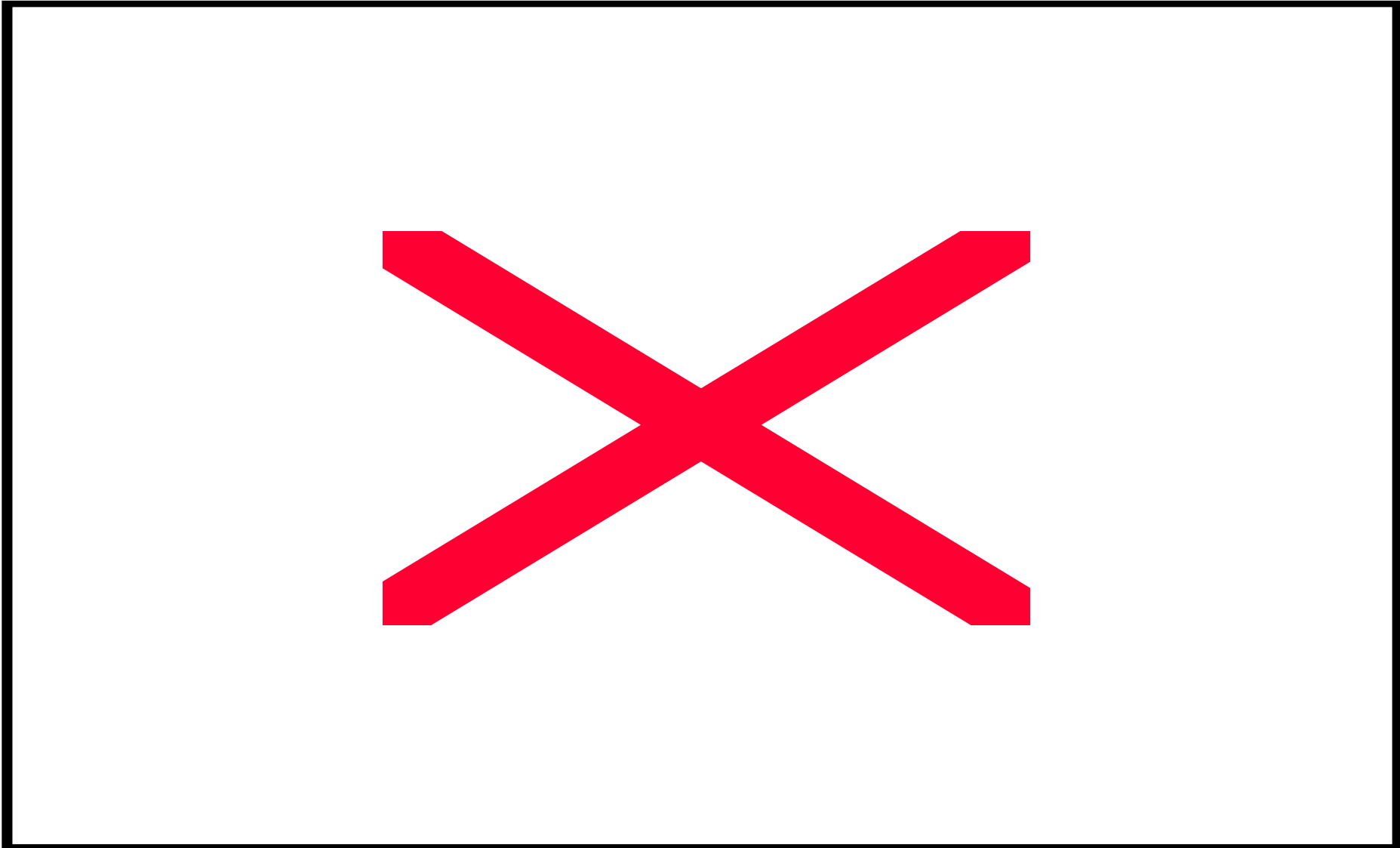


comparaison FDMS versus TEOM 50°C - PM10 en µg/m³
- Nogent sur Marne -

<i>Station de Nogent sur Marne</i>	<i>FDMS</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	24,7	20,1
<i>Min</i>	7,3	6,6
<i>Max</i>	62,7	45,9
<i>N</i>		191
<i>Régression linéaire</i>	TEOM = 0,51 FDMS + 7,45	
<i>R²</i>	0,65	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{FDMS}{TEOM}$	1,23	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{FDMS}{TEOM} \pm \text{écart-type}$	1,23 ± 0,29	

Tableau VI





6. DISCUSSION

6.1 RECHERCHE D'UNE SOLUTION INSTRUMENTALE

Au cours de cette campagne, les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers montrent, une nouvelle fois, une sous estimation des concentrations avec le TEOM versus la méthode gravimétrique. Ces résultats sont renforcés par les mesures réalisées avec le FDMS sur les trois sites. Cependant, les mesures effectuées sur une période de huit mois montrent une grande variabilité des écarts entre le FDMS et le TEOM (figures 9 et 10). On constate qu'ils dépendent fortement de la période d'échantillonnage, avec des différences plus importantes de mars à juin, en relation avec la présence de nitrate d'ammonium lors de ces épisodes (*O. Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003*).

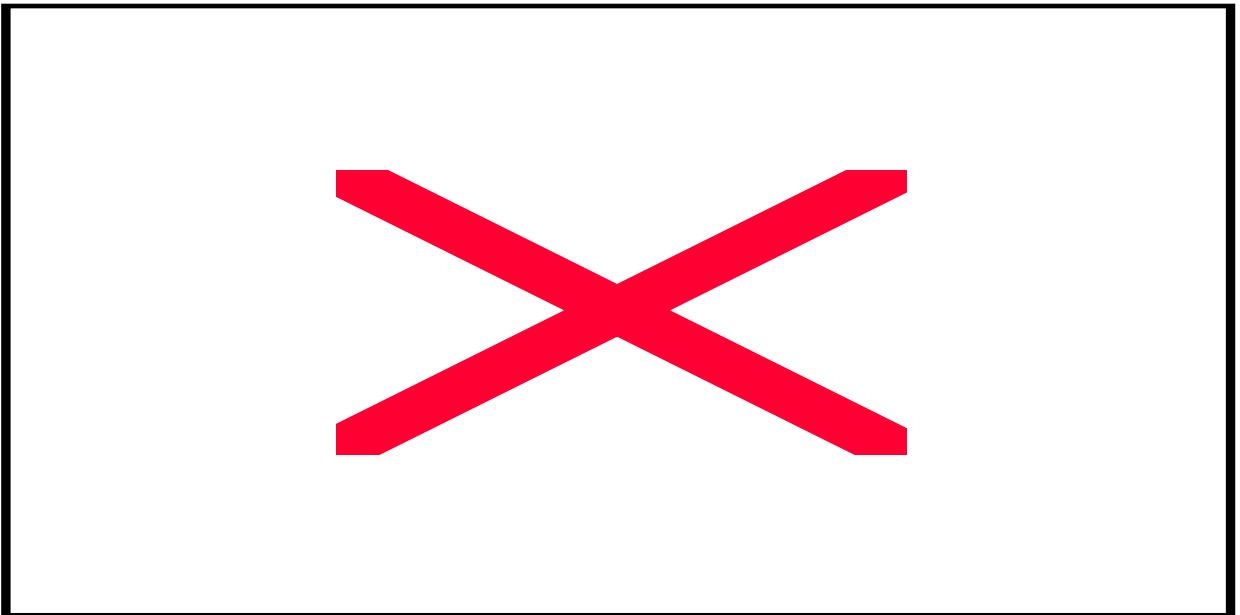
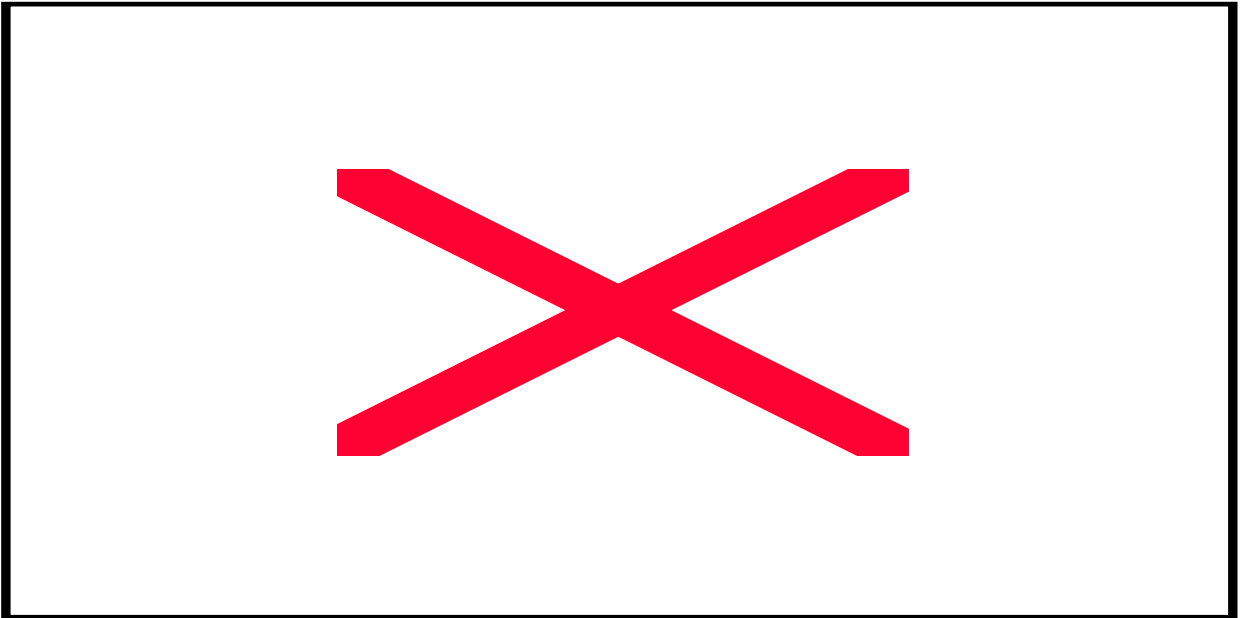
En été, les écarts entre le FDMS et le TEOM sont plus faibles et parfois même négatifs, indiquant des concentrations mesurées par le TEOM plus fortes. Généralement ces situations se rencontrent lors de périodes faiblement polluées et s'explique d'une part par la correction introduite par le constructeur sur les TEOM ($y = 1,03 x + 3$) et non reconduite sur les FDMS ($y = x$). Enfin, les incertitudes propres à chaque méthode doivent également être considérées.

Cependant, en été, on constate également des écarts positifs qui peuvent être importants (supérieurs à $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) avec la présence de composés volatils à des concentrations élevées, exemple du 5/08/2004 (voir Annexe 1). En toute logique, ces composés volatils ne peuvent pas être attribués à la présence du nitrate d'ammonium, compte tenu de la volatilité du produit à ce niveau de température. L'hypothèse de la présence de composés organiques, sous forme d'aérosol secondaire, à des concentrations importantes peut être avancée.

Toutes ces observations plaident une nouvelle fois en défaveur d'une correction des données du TEOM par un facteur correctif unique fixé de manière empirique.

Les mesures réalisées avec le TEOM équipé du système FDMS mettent une nouvelle fois en évidence l'intérêt de la méthode développée par R&P. Les résultats obtenus sur le site de Gennevilliers indiquent une très bonne équivalence avec la méthode de référence gravimétrique (partisol-plus). La prise en compte, en temps réel, de l'évaporation de la fraction volatile dans le calcul des concentrations ne nécessite plus une correction ultérieure des données. En particulier, la régression (pente = 1,09 et $R^2 = 0,97$) témoigne d'une très bonne équivalence et ceci indépendamment de la période des mesures (été ou hiver), des concentrations observées (faibles ou élevées) ou de la composition chimique de l'aérosol (présence ou non des composés volatils).

En outre, les mesures indiquent que les concentrations obtenues avec le FDMS peuvent être légèrement supérieures à celles mesurées par le Partisol. Cet écart peut s'expliquer par les incertitudes propres à chacune des deux méthodes, mais également par la perte des composés volatils ou semi-volatils sur le filtre de collection du Partisol au cours des différentes phases : échantillonnage, transport et pesée (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003*).



6.2 CORRECTION REGIONALE DES DONNEES TEOM

La solution d'une adaptation du système FDMS à l'ensemble des TEOM composant le parc instrumental national est aujourd'hui difficilement envisageable compte tenu du coût de la modification (environ 10 keuros par TEOM).

Les observations sur les sites de fond en Ile de France (données AIRPARIF) ont montré, en 2003, une assez bonne homogénéité des concentrations particulières PM_{10} moyennées sur 24 heures. (*O.Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/200*).

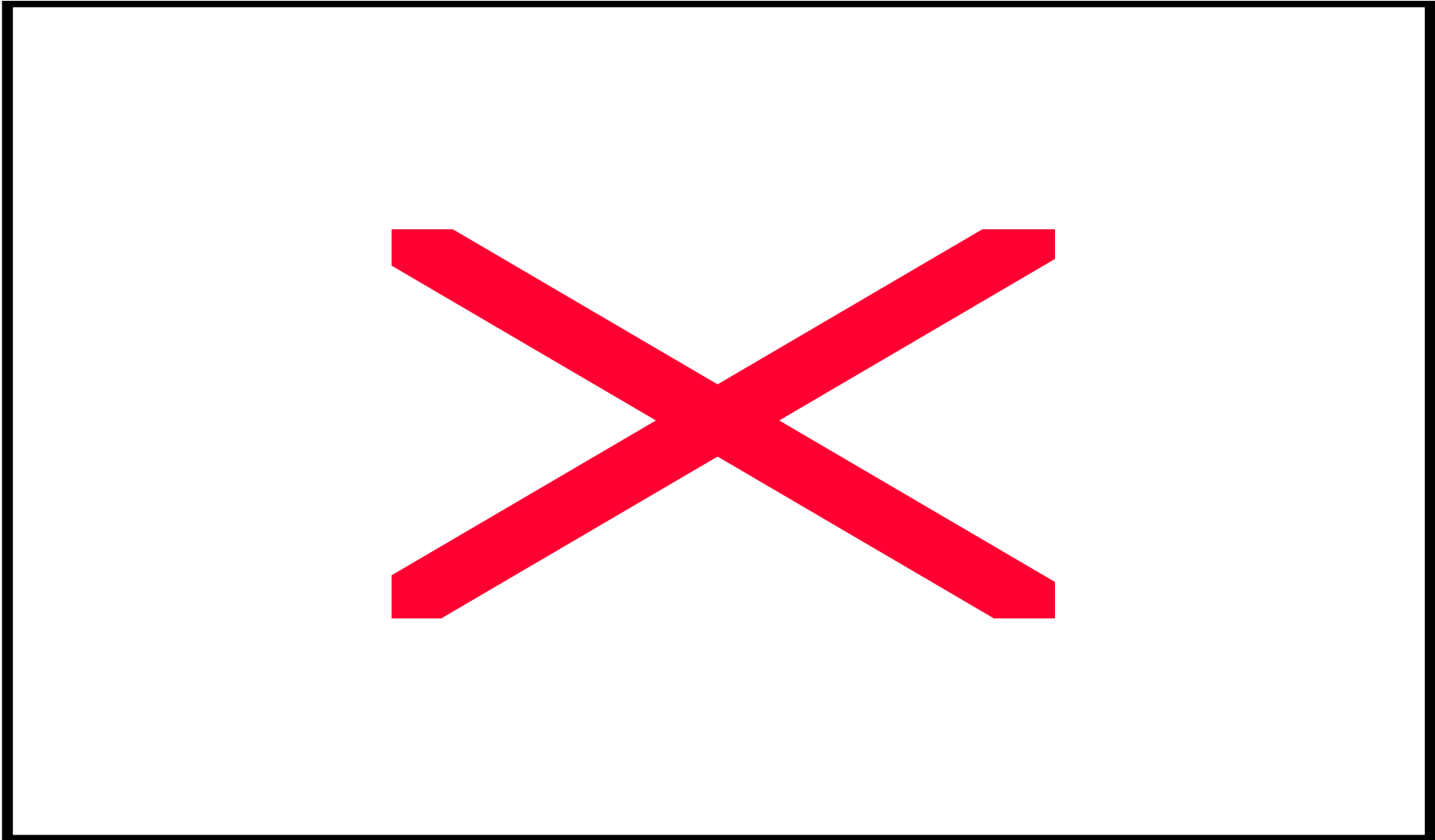
La proposition d'une correction des TEOM, sur une zone géographique définie comme homogène en terme de concentration particulaire, pouvait être ainsi envisagée à partir des données d'un FDMS disposé sur un site de référence.

C'est cette solution qui a été testée au cours de cette campagne, en disposant sur chacun des trois sites, un TEOM équipé du système FDMS et un TEOM 50°C. Les écarts entre les deux systèmes ont été observés sur chaque site et comparés.

Un préalable à ce dispositif a été de vérifier si au cours de la campagne 2004 la zone géographique définie était également bien homogène. Les observations issues des trois stations équipées des trois TEOM (données AIRPARIF) sont illustrées par les figures 11 et 12. On constate un écart relativement faible (inférieur à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la majorité des cas) entre les stations au cours de la période considérée. Les calculs de régression entre stations montrent également une assez bonne corrélation $R^2 = 0,90$ pour Gennevilliers et Cergy-Pontoise (stations les plus proches sur la zone considérée) et $R^2 = 0,88$ pour Gennevilliers et Nogent sur Marne.

Ces observations témoignent une nouvelle fois du caractère relativement homogène des concentrations particulières PM_{10} mesurées par les TEOM sur la zone instrumentée.

Le même exercice a été mené sur les données FDMS (figures 13 et 14). Les écarts observés entre stations sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés avec les TEOM avec toutefois des valeurs maximales plus fortes. Les calculs de régression montrent une moins bonne corrélation $R^2 = 0,88$ pour Gennevilliers et Cergy-Pontoise, mais identique à celle obtenue avec les TEOM pour Gennevilliers et Nogent sur Marne.



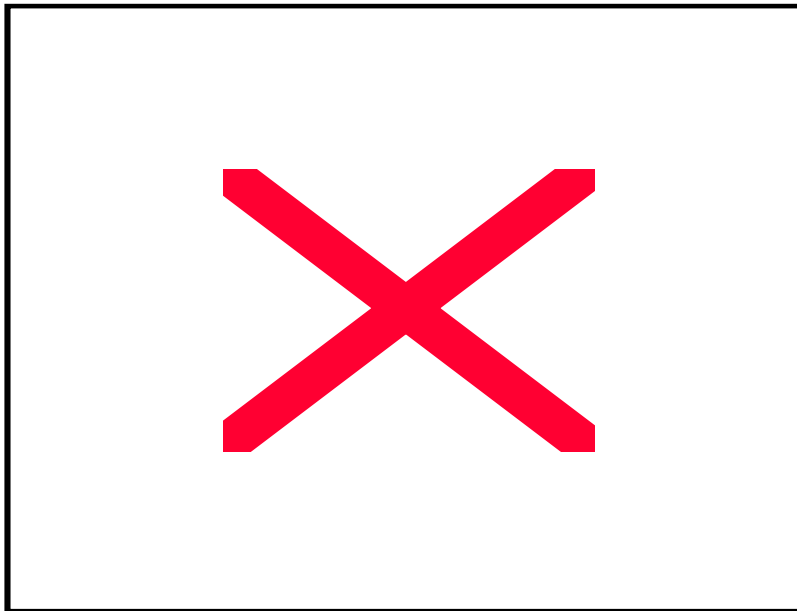
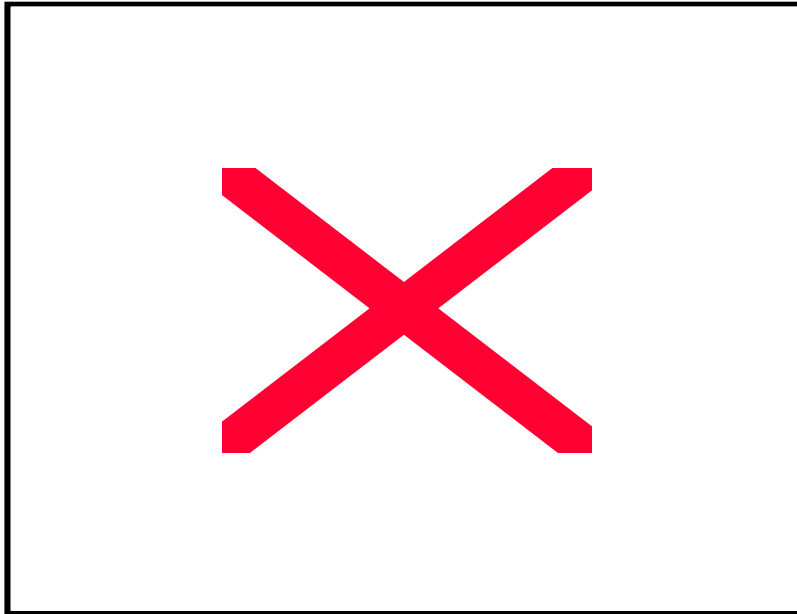
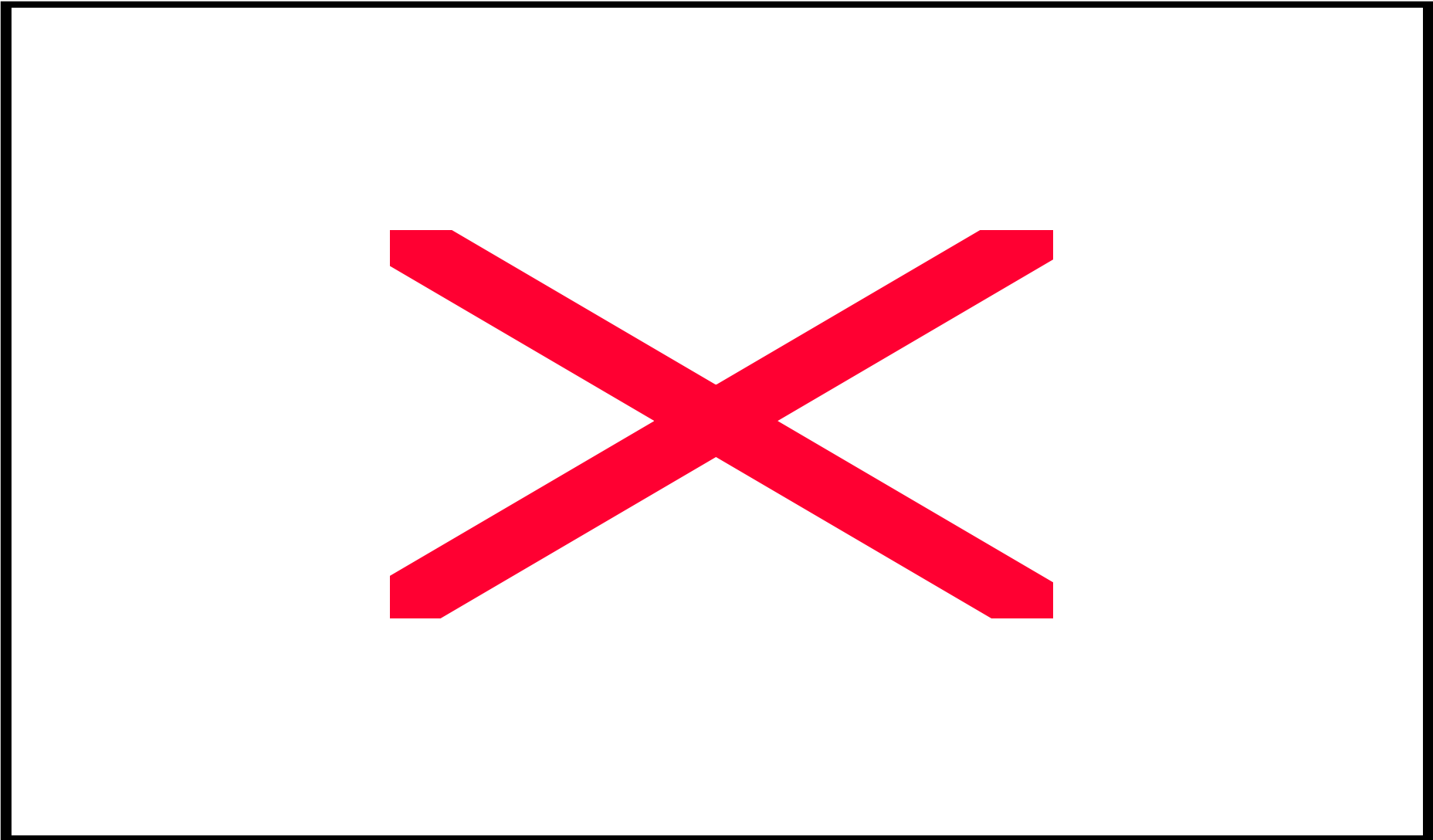


Figure 12 : Comparaison TEOM sur les différents sites



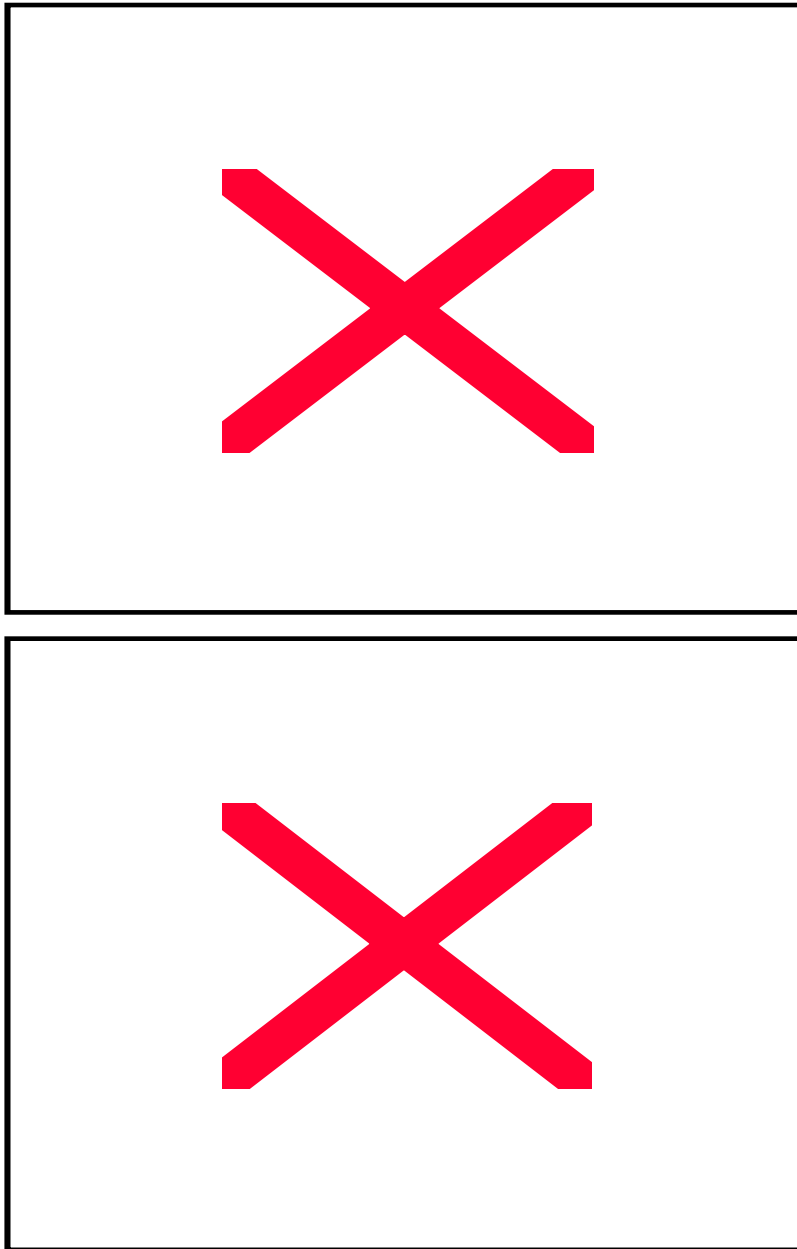


Figure 14 : Comparaison FDMS sur les différents sites

Fort de ce constat, des hypothèses de correction des données fournies par les TEOM à partir des données d'un FDMS de référence ont été formulées.

L'absence importante de données validées sur le site de Gennevilliers, en raison des problèmes techniques rencontrés lors des premiers mois, nous a conduit à retenir comme sites d'essais Cergy-Pontoise et Nogent sur Marne.

La première hypothèse formulée était de travailler à partir des ratios $\frac{FDMS}{TEOM}$ obtenus sur le site de référence.

Par exemple pour le site de Nogent sur Marne, la correction des données du TEOM à partir des ratios journaliers mesurés sur le site de Cergy –Pontoise, retenu comme site de référence, se traduit par l'équation suivante :

$$\text{Valeur corrigée} = \left(\frac{FDMS}{TEOM} \right)_{\text{Cergy-Pontoise}} \times (TEOM)_{\text{Nogent sur Marne}}$$

Afin de valider l'hypothèse proposée, la valeur corrigée (TEOM corrigé) pour le site de Nogent sur Marne a ensuite été comparée à la valeur fournie par le FDMS installé sur le site.

Le résultat de cette comparaison est illustré par la figure 15. Chaque point correspond à un couple de données journalières et témoigne de l'écart entre les données corrigées et les données mesurées par le FDMS sur le site.

Les résultats peuvent être examinés selon les exigences de la norme EN 12341, bien que la démarche ne soit pas de comparer deux méthodes entre elles.

La procédure décrite par la norme est la suivante :

1) calculer la relation $y = f(x)$ entre les concentrations candidates (y) et celles de référence (x), en appliquant l'analyse par régression linéaire.

2) calculer l'enveloppe d'acceptation bilatérale :

avec $y = (x \pm 10)\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des valeurs de concentrations $x \leq 100\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenues à partir de l'échantillonneur de référence,

- 3) vérifier l'équivalence à la référence : si le coefficient de variance R^2 de la fonction d'équivalence à la référence calculée est $\geq 0,95$ dans toute la plage de concentrations concernée, et la fonction d'équivalence à la référence est calculée dans les limites de l'enveloppe d'acceptation dans la plage de concentrations concernée, l'échantillonneur candidat satisfait aux prescriptions pour être équivalent à la référence.

Un examen de la figure 15 montre que la droite de la régression linéaire est contenue dans l'enveloppe d'acceptabilité fixée à $\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant, quelques couples de données sortent de cette enveloppe et contribuent, de manière importante, à donner un coefficient de variance $R^2 = 0,91$ inférieur à celui défini par la norme 12341.

Une seconde hypothèse a été testée, non plus à partir des ratios $\frac{FDMS}{TEOM}$ mais en travaillant sur la fraction volatile de l'aérosol. Cette dernière a été évaluée à partir des écarts entre la mesure du TEOM et celle du FDMS.

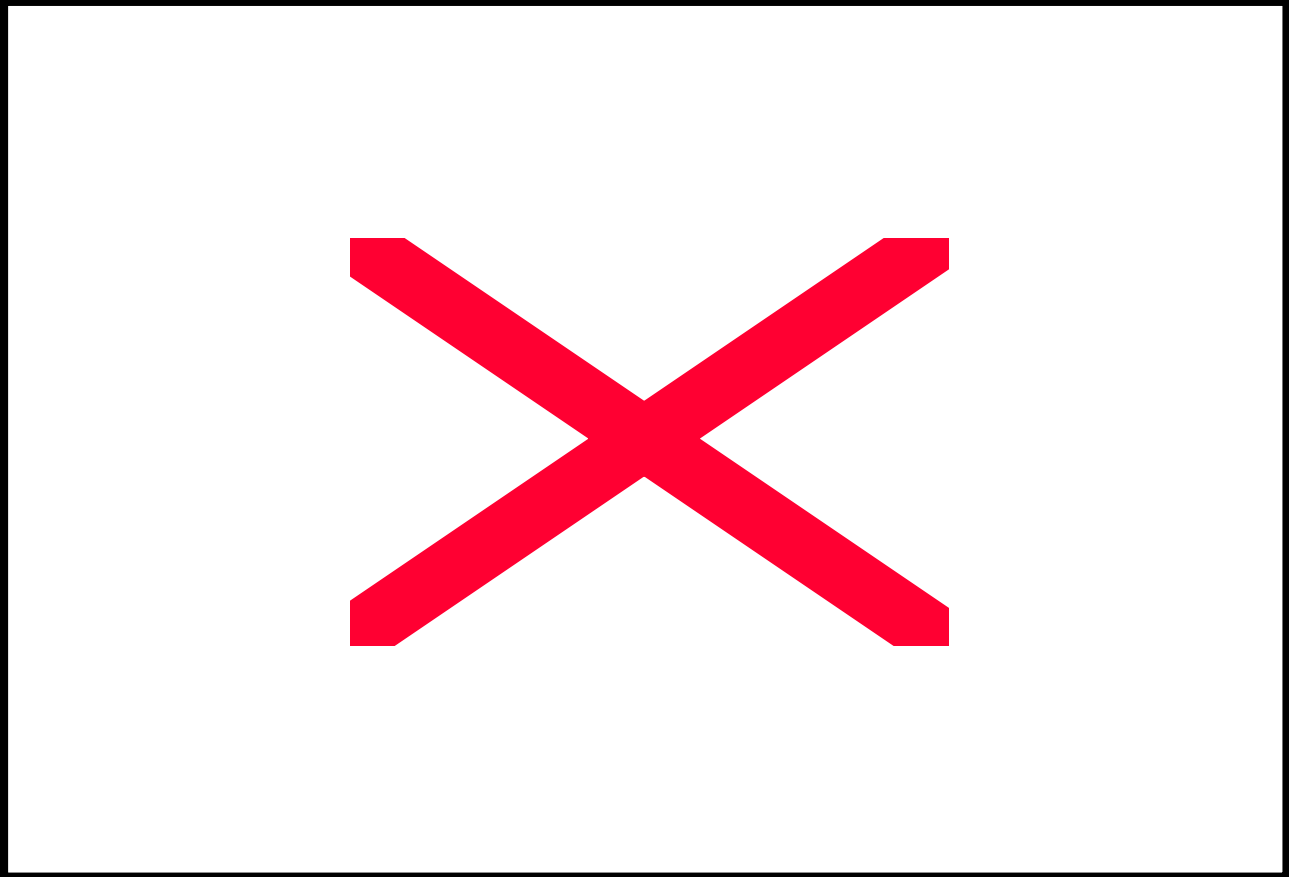
Par exemple, pour le site de Nogent sur Marne, la correction des données du TEOM à partir des écarts journaliers (FDMS - TEOM) mesurés sur le site de Cergy –Pontoise, retenu comme site de référence, se traduit par l'équation suivante :

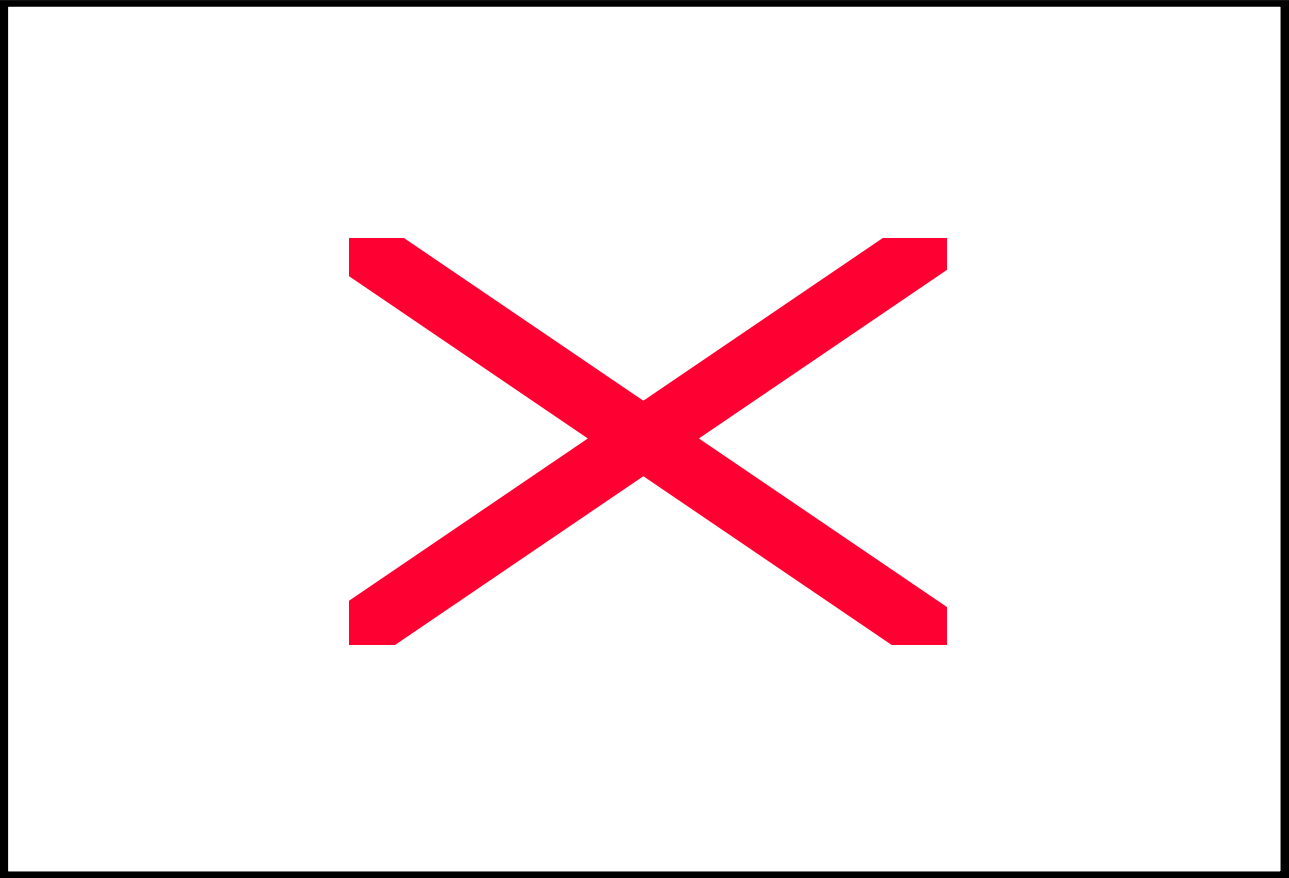
$$\text{Valeur corrigée} = (\text{FDMS} - \text{TEOM})_{\text{Cergy-Pontoise}} + (\text{TEOM})_{\text{Nogent sur Marne}}$$

De la même manière, afin de valider l'hypothèse proposée, la valeur corrigée (TEOM corrigé) pour le site de Nogent sur Marne a été comparée à la valeur fournie par le FDMS installé sur le site.

Le résultat de cette comparaison est illustré par la figure 16.

Un examen montre que, cette fois tous les couples de données sont compris dans l'enveloppe d'acceptabilité des $\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La valeur du coefficient de variance $R^2 = 0,93$ est plus forte que lors du calcul précédent, mais demeure inférieure à celle définie par la norme 12341.

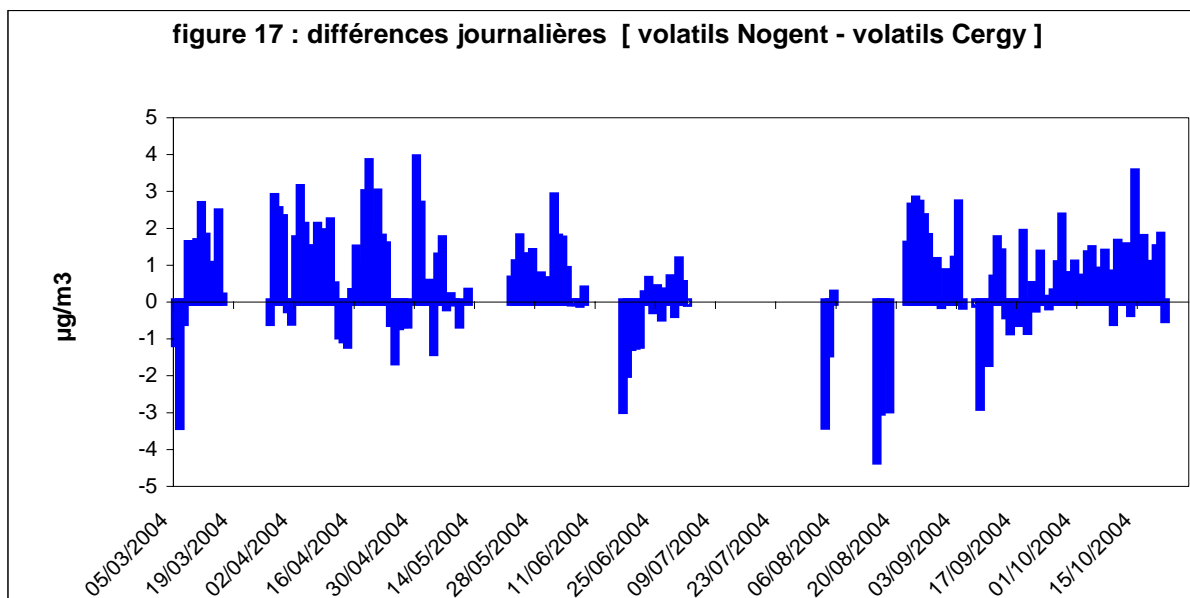


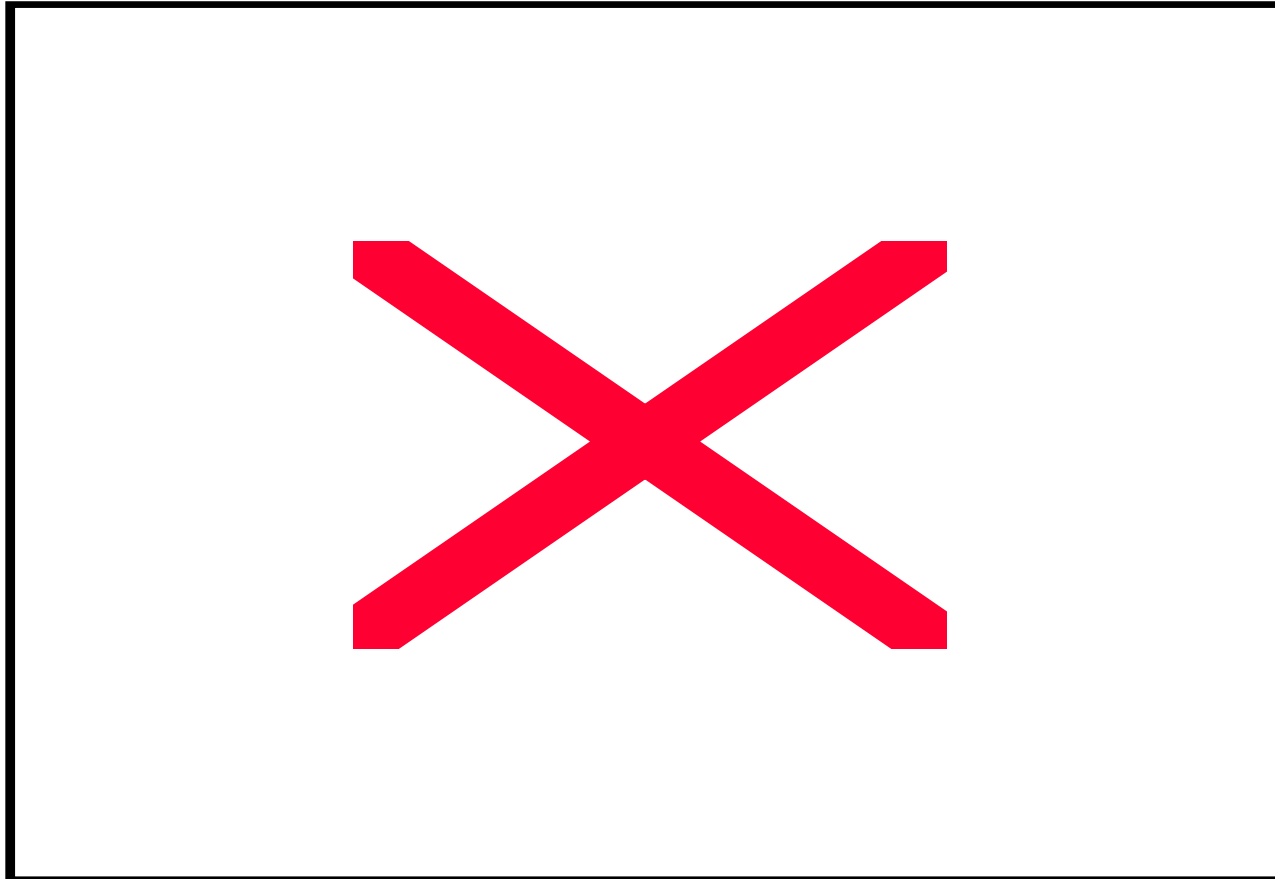


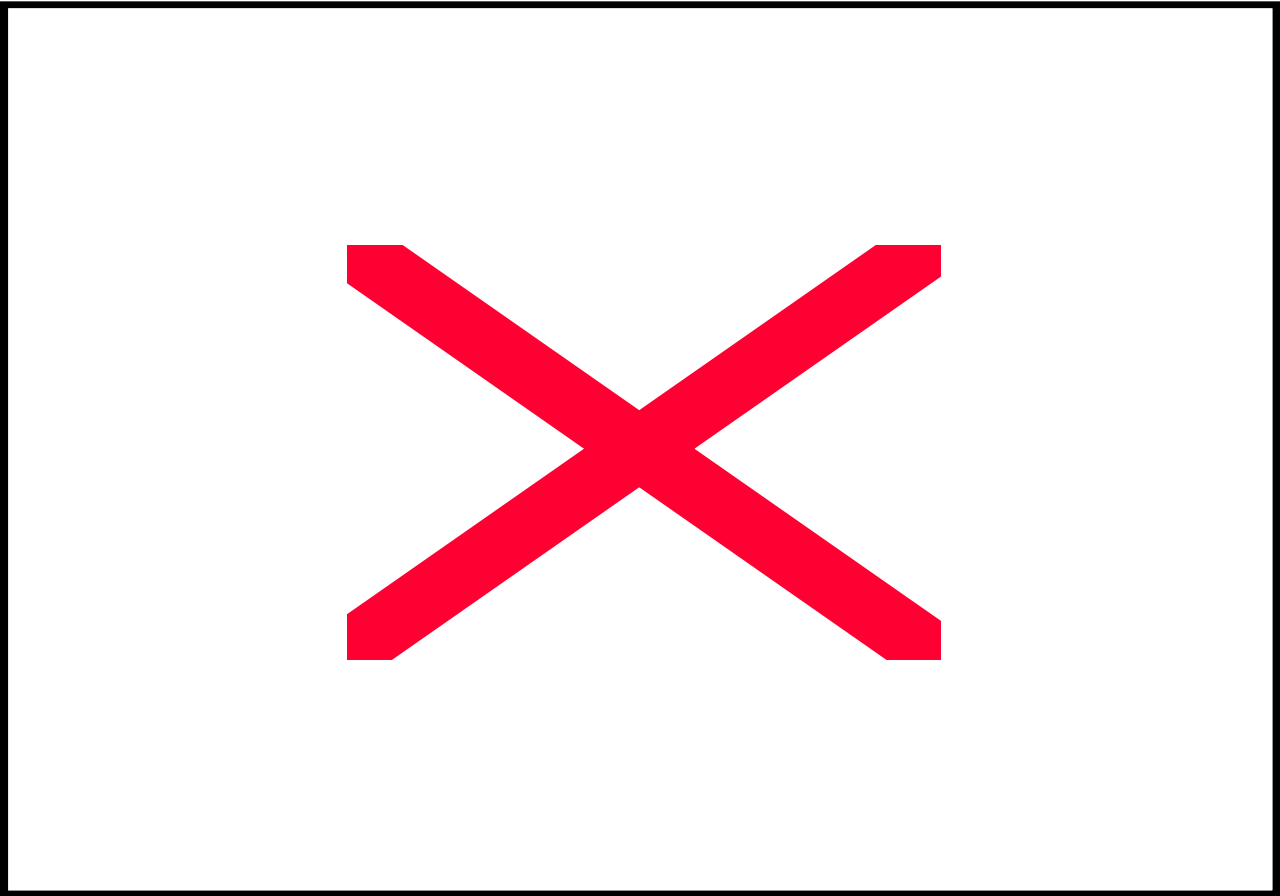
La différence entre la valeur corrigée et la valeur mesurée sur le site s'explique en partie par la présence, plus ou moins importante, des composés volatils sur l'un ou l'autre des sites. La figure 17 témoignent des écarts journaliers qui peuvent être observés entre le site de référence, Cergy-Pontoise, et le site de Nogent sur Marne.

Toutefois, si on compare le résultat de ce calcul aux valeurs mesurées par le TEOM, sur le site de Nogent sur Marne, on peut se rendre compte que la correction est très satisfaisante (figure 18).

A l'inverse, la figure 19, montre clairement que la correction des données du TEOM par un facteur de 1,3 n'est pas une solution scientifiquement défendable.







7. CONCLUSION

L'étude menée en 2004 sur les trois sites d'Ile de France a permis de confirmer les observations réalisées avec le FDMS en 2003 et de vérifier l'hypothèse d'une correction régionale des données du TEOM à partir d'un FDMS instrumenté sur un site de référence.

En conclusion :

- en ce qui concerne le système FDMS, les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers, comparant les concentrations particulières PM_{10} du Partisol-Plus à celles du FDMS, témoignent, comme lors de la campagne 2002-2003, d'une très bonne équivalence entre les échantillonneurs. Ces nouvelles observations confirment l'intérêt de l'échantillonneur FDMS dans la mesure de la concentration des PM_{10} dans l'air ambiant. En conséquence, le prochain travail doit être la réalisation d'essais selon les procédures d'évaluation décrites par les références normatives (EN12341, projet de norme $PM_{2.5}$, document JRC). Ce travail doit permettre de répondre de manière réglementaire aux recommandations de la directive pour la mesure des PM_{10} .
- confirmation, une nouvelle fois, d'une sous estimation des concentrations du TEOM versus la méthode gravimétrique. Ces résultats sont renforcés par les mesures réalisées avec le FDMS sur les trois sites, montrant une grande variabilité des écarts selon la période d'échantillonnage, avec des différences plus importantes de mars à juin et des écarts plus faibles en été, parfois mêmes négatifs. Ces observations tendent une nouvelle fois à démontrer que l'application d'un facteur correctif défini de manière empirique ne peut pas être scientifiquement défendue.

- la mise en œuvre des FDMS sur les trois stations d’AIRPARIF a permis également de tester techniquement la faisabilité d’une adaptation du système à la surveillance des PM₁₀ au sein des AASQA. Hormis le problème rencontré sur la station de Gennevilliers en début de campagne, l’utilisation du FDMS en station a présenté un taux de fonctionnement satisfaisant et comparable à celui des TEOM.
- l’hypothèse d’une correction régionale des TEOM à partir d’un FDMS instrumenté sur un site de référence a été étudiée au cours de cette campagne. Les observations témoignent une nouvelle fois, sur la zone géographique instrumentée, du caractère homogène des concentrations particulières PM₁₀ mesurées par les TEOM et dans une moindre mesure par les FDMS. La correction des données du TEOM à partir des écarts observés entre le FDMS et le TEOM sur un site de référence a été estimée selon les critères de comparaison définis dans la norme EN 12341. Les résultats obtenus à partir des sites de Cergy-Pontoise et de Nogent-sur-Marne montrent que la démarche proposée ouvre des perspectives intéressantes. Toutefois, avant d’adopter une telle solution des mesures complémentaires devront être réalisées sur différents sites.

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Airborne Particles Expert Group (APEG). Source Apportionnement of Airborne Particulate Matter in the United Kingdom, DETR, 1999.
- Allen G, Sioutas C, Koutrakis P, Reiss R, Lurmann F.W, Roberts P.T, « Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas », J. Air.Waste Manage.Assoc,1997,47,682-689.
- Bessagnet, INERIS DRC-BBe-03-45600 - convention LCSQA 115/2003
- Blanchard, INERIS DRC-OBI-01-27588– convention LCSQA 41/2000.
- Blanchard, INERIS DRC-OBI-02-39274 - convention LCSQA 31/2001.
- Blanchard, INERIS DRC-OBI-03-45581- convention LCSQA 115/2003.
- Green D, Fuller G, Barratt B, «Evaluation of TEOM ‘correction factors’ for assessing the EU Stage limit values for PM10 » - Atm. Env 35, 2589 – 2593, 2001.
- Muir D, «New directions : the suitability of tapered element oscillating microbalances (TEOMs) for PM10 monitoring in Europe. The use of PM10 data measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard » - Atm. Env 34, 3209 – 3212, 2000.

9. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N°pages
1	Résultats des différentes mesures sur les trois stations	10

ANNEXE 1

date	GENNEVILLIERS					CERGY-PONTOISE				NOGENT SUR MARNE			
	Part-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
05/03/04	34.6	-	-	-	21.2	13.5	37.6	27.1	-10.5	19.0	37.0	27.7	-9.3
06/03/04	44.3	-	-	-	25.6	21.6	51.6	37.6	-14.2	22.3	48.0	37.1	-10.8
07/03/04	23.0	-	-	-	16.9	12.0	27.7	18.8	-8.4	19.5	29.3	21.4	-7.9
08/03/04	39.8	-	-	-	28.2	21.7	40.1	31.3	-9.0	24.9	44.5	33.9	-10.6
09/03/04	27.1	-	-	-	19.8	13.5	22.5	16.1	-6.1	15.8	26.1	18.6	-7.5
10/03/04	48.5	-	-	-	27.6	23.8	47.1	36.3	-11.0	25.6	52.5	39.8	-12.6
11/03/04	60.9	-	-	-	37.2	30.9	60.7	48.1	-12.6	31.4	58.9	43.6	-15.3
12/03/04	36.7	-	-	-	24.1	20.1	42.5	31.5	-10.8	21.1	35.8	23.2	-12.6
13/03/04	13.1	-	-	-	11.6	10.6	13.8	9.3	-4.2	12.9	17.3	12.3	-4.9
14/03/04	13.7	-	-	-	11.4	10.9	13.2	10.5	-2.6	14.0	14.3	11.0	-3.6
15/03/04	14.5	14.4	10.9	-1.8	14.1	11.9	14.8	12.3	-2.7	19.6	20.6	15.4	-5.1
16/03/04	23.4	25.5	22.2	-3.4	23.9	16.9	21.9	16.9	-5.1	19.9	25.2	20.4	-5.2
17/03/04	59.1	59.2	53.8	-5.3	54.7	44.2	53.6	46.9	-	45.9	62.7	55.3	-7.4
18/03/04	53.8	54.3	46.2	-8.0	42.1	31.2	50.6	39.4	-	42.6	54.1	47.1	-7.0
19/03/04	12.9	12.9	10.3	-2.4	11.2	8.9	14.2	9.6	-	12.7	11.1	7.3	-3.9
20/03/04	8.1	7.2	5.4	-1.8	7.6	5.7	8.7	5.6	-	9.2	7.3	6.0	-
21/03/04	12.4	-	-	-	12.2	10.2	12.5	9.6	-	-	-	-	-
22/03/04	15.6	17.2	15.2		14.5	13.0	14.4	12.4	-	-	15.2	15.0	-
23/03/04	18.2	-	-	-	17.9	13.4	18.8	15.3	-	-	16.1	16.0	-
24/03/04	24.4	-	-	-	20.3	14.6	23.8	18.1	-	-	27.6	21.7	-
25/03/04	20.4	-	-	-	18.3	12.8	19.2	14.8	-	-	25.0	20.5	-
26/03/04	31.1	-	-	-	18.7	17.5	35.4	25.7	-	-	35.4	27.4	-5.8
27/03/04	29.3	32.2	-	-	17.5	15.5	31.6	23.2	-8.5	19.8	33.7	25.7	-8.0
28/03/04	54.0	55.2	-	-	33.3	22.5	48.1	36.5	-11.7	31.0	57.7	43.2	-14.5
29/03/04	55.5	56.5	-	-	28.5	25.3	60.1	43.5	-16.7	31.0	62.5	43.3	-19.2
30/03/04	56.0	59.8	-	-	-	28.1	55.4	40.4	-15.0	26.7	51.9	34.7	-17.3
31/03/04	19.1	19.9	-	-	-		25.8	18.4	-7.5	14.9	20.2	12.9	-7.3
01/04/04	-	-	-	-	-	13.8	19.4	13.7	-5.6	15.4	20.3	15.1	-5.1

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
02/04/04	-	-	-	-	12.7	7.7	11.5	8.6	-2.9	11.2	13.9	9.3	-4.6
03/04/04	-	-	-	-	14.6	13.2	14.9	12.1	-2.8	15.1	16.6	10.7	-5.9
04/04/04	-	-	-	-	11.7	10.6	11.9	9.3	-2.6	12.3	13.6	8.9	-4.7
05/04/04	9.8	-	-	-	11.0	9.3	10.9	8.0	-2.8	12.2	16.3	11.9	-4.3
06/04/04	-	-	-	-	10.7	8.8	10.2	7.7	-2.5	11.5	15.7	11.7	-3.9
07/04/04	-	16.8	15.3	-1.5	16.6	12.8	18.3	14.3	-4.0	15.8	21.6	15.6	-6.0
08/04/04	-	18.1	15.9	-2.2	17.0	13.0	18.8	14.5	-4.3	14.5	20.5	14.3	-6.2
09/04/04	-	30.9	25.1	-6.0	21.8	16.4	28.0	21.1	-6.9	17.6	33.7	25.0	-8.8
10/04/04	-	26.4	20.6	-5.6	17.6	14.9	27.0	19.8	-7.2	19.2	35.8	26.4	-9.4
11/04/04	-	20.2	18.2	-2.0	19.6	18.4	22.2	18.4	-3.8	19.1	24.4	20.1	-4.3
12/04/04	-	36.0	31.1	-5.1	27.7	23.7	36.9	29.6	-7.3	26.8	38.4	32.0	-6.3
13/04/04	31.0	-	-	-	25.6	21.2	43.1	31.1	-12.0	22.8	43.3	32.3	-11.0
14/04/04	35.8	-	-	-	25.7	23.4	42.0	31.8	-10.7	25.9	42.4	32.7	-9.6
15/04/04	44.4	-	-	-	41.7	32.3	44.4	38.4	-6.1	29.7	40.0	33.7	-6.4
16/04/04	26.4	-	-	-	25.8	22.9	27.0	23.7	-3.3	21.8	26.4	21.6	-4.8
17/04/04	15.5	-	-	-	13.8	13.0	19.5	15.8	-3.8	15.9	24.1	19.3	-4.8
18/04/04	7.4	-	-	-	6.0	4.0	4.6	3.4	-1.4	6.6	11.3	7.0	-4.3
19/04/04	10.9	-	-	-	10.9	7.8	6.4	6.5	0.1	11.4	14.8	11.0	-3.7
20/04/04	14.6	-	-	-	14.4	16.8	17.6	16.3	-1.3	14.7	19.9	16.7	-3.2
21/04/04	16.4	-	-	-	16.0	12.4	13.7	11.9	-1.8	17.4	22.8	18.0	-4.8
22/04/04	20.6	-	-	-	21.0	14.8	15.7	13.8	-1.8	17.7	24.3	20.6	-3.6
23/04/04	30.0	-	-	-	26.3	18.3	23.2	19.8	-3.4	25.7	33.3	28.3	-5.0
24/04/04	24.3	-	-	-	20.8	17.5	30.8	22.7	-8.2	19.1	32.5	24.8	-7.6
25/04/04	22.2	-	-	-	20.4	17.9	32.8	24.7	-8.1	16.7	27.4	20.9	-6.5
26/04/04	21.3	-	-	-	22.7	16.2	22.2	17.4	-4.7	17.9	21.5	17.4	-4.1
27/04/04	28.4	-	-	-	-	-	30.5	25.0	-5.5	24.5	31.2	26.3	-4.9
28/04/04	29.4	-	-	-	-	-	32.6	24.5	-8.1	18.5	36.7	29.2	-7.5
29/04/04	14.8	-	-	-	14.0	-	21.8	16.3	-5.5	13.0	-	-	-
30/04/04	15.1	-	-	-	14.9	11.4	12.9	9.7	-3.2	14.9	26.9	19.8	-7.1

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
01/05/04	16.4	-	-	-	-	14.1	16.2	13.1	-3.0	14.6	22.7	17.1	-5.7
02/05/04	18.1	-	-	-	19.3	15.2	19.3	15.8	-3.5	15.5	21.4	17.5	-3.9
03/05/04	21.7	-	-	-	22.3	13.9	16.6	12.3	-4.3	19.4	28.5	23.6	-4.8
04/05/04	14.7	-	-	-	11.6	11.4	18.3	11.7	-6.7	14.2	19.0	13.7	-5.3
05/05/04	10.0	-	-	-	11.4	9.3	8.9	7.2	-1.7	12.7	15.7	12.8	-2.9
06/05/04	13.1	-	-	-	14.6	12.5	11.1	10.3	-0.7	16.2	18.3	15.8	-2.4
07/05/04	17.0	-	-	-	16.9	15.1	17.7	15.2	-2.5	15.8	18.0	15.6	-2.4
08/05/04	9.8	-	-	-	9.6	9.3	10.5	8.7	-1.8	10.6	10.1	8.1	-2.0
09/05/04	21.8	-	-	-	20.0	21.3	21.3	19.5	-1.9	19.2	21.8	20.0	-1.8
10/05/04	28.5	-	-	-	28.1	18.6	27.3	20.8	-6.5	29.3	39.0	33.1	-5.9
11/05/04	25.3	-	-	-	25.2	21.1	31.2	24.9	-6.4	28.9	43.0	35.5	-
12/05/04	32.1	-	-	-	28.2	26.5	26.9	22.3	-5.1	28.3	36.1	30.7	-5.4
13/05/04	23.4	-	-	-	23.2	17.3	19.4	16.7	-	22.6	25.3	22.3	-3.0
14/05/04	28.9	-	-	-	30.0	20.5	25.8	22.8	-	27.6	36.0	30.5	-5.5
15/05/04	26.9	-	-	-	27.1	26.9	41.9	34.7	-	28.5	45.9	37.1	-8.8
16/05/04	16.3	-	-	-	17.2	16.3	26.3	21.9	-	15.9	24.9	18.5	-6.4
17/05/04	23.7	-	-	-	24.5	20.2	28.4	24.8	-	21.4	27.1	22.1	-5.0
18/05/04	41.4	-	-	-	38.9	26.2	39.4	32.3	-	33.8	50.7	41.1	-9.6
19/05/04	33.4	-	-	-	32.2	23.5	34.0	28.4	-	34.1	50.9	41.6	-9.3
20/05/04	17.6	-	-	-	17.9	14.8	18.6	15.8	-	18.2	23.4	18.4	-5.0
21/05/04	21.5	-	-	-	22.1	18.5	22.4	19.1	-	20.7	30.0	24.2	-5.8
22/05/04	16.2	-	-	-	17.1	17.0	20.4	18.8	-1.4	22.5	20.6	18.5	-2.1
23/05/04	14.9	-	-	-	14.6	12.6	17.4	16.4	-1.0	16.1	16.7	14.6	-2.1
24/05/04	18.4	-	-	-	17.8	17.9	20.2	18.6	-1.6	21.3	23.3	19.9	-3.4
25/05/04	25.8	-	-	-	25.1	25.5	32.5	28.9	-3.6	27.0	33.2	28.4	-4.8
26/05/04	29.6	-	-	-	28.6	25.3	37.2	30.8	-6.3	28.7	41.7	35.2	-6.5
27/05/04	-	-	-	-	24.4	24.0	28.1	25.3	-2.8	25.2	29.8	25.6	-4.2
28/05/04	-	-	-	-	29.2	27.1	32.9	28.8	-4.1	25.0	30.2	25.8	-4.5
29/05/04	-	-	-	-	25.5	24.2	28.9	26.0	-2.9	21.6	26.4	22.7	-3.6

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
30/05/04	-	-	-	-	18.2	14.6	22.9	19.4	-3.6	18.3	24.5	20.3	-4.2
31/05/04	-	-	-	-	16.0	13.2	19.0	16.2	-2.8	14.3	18.7	15.5	-3.2
01/06/04	-	-	-	-	-	9.5	10.6	9.1	-1.5	11.0	17.6	13.3	-4.3
02/06/04	-	-	-	-	-	19.6	27.7	23.6	-4.1	18.4	30.3	24.4	-5.9
03/06/04	-	-	-	-	25.2	17.4	25.1	21.8	-3.3	20.2	27.4	22.5	-5.0
04/06/04	-	-	-	-	23.8	19.0	25.4	22.2	-3.3	21.4	29.4	25.6	-4.1
05/06/04	-	-	-	-	15.9	15.1	21.0	17.4	-3.5	17.8	20.4	16.9	-3.5
06/06/04	-	-	-	-	16.9	15.1	19.4	16.4	-3.0	16.1	19.0	16.0	-3.0
07/06/04	-	-	-	-	28.4	26.8	28.6	26.5	-2.0	22.0	28.4	26.5	-2.0
08/06/04	-	-	-	-	30.8	27.8	33.9	31.1	-2.8	29.1	34.5	31.4	-3.1
09/06/04	-	-	-	-	37.6	35.0	-	-	-	40.6	41.8	36.3	-5.5
10/06/04	-	-	-	-	39.6	31.0	-	-	-	35.6	-	-	-
11/06/04	-	-	-	-	17.6	15.4	-	-	-	17.9	-	-	-
12/06/04	-	-	-	-	16.6	16.2	-	-	-	16.5	16.7	15.0	-1.7
13/06/04	-	-	-	-	17.2	16.2	-	-	-	16.6	17.0	15.3	-1.6
14/06/04	-	-	-	-	23.5	19.6	-	-	-	22.5	23.6	20.6	-3.0
15/06/04	-	-	-	-	23.2	17.8	-	-	-	22.5	24.6	21.6	-3.8
16/06/04	-	-	-	-	16.9	13.1	-	-	-	18.4	20.3	17.2	-3.0
17/06/04	-	-	-	-	21.8	17.3	19.6	13.5	-6.2	22.5	22.0	18.7	-3.2
18/06/04	-	-	-	-	14.7	12.7	15.9	10.9	-4.5	15.7	17.9	15.3	-2.6
19/06/04	-	-	-	-	12.7	10.5	12.9	9.7	-3.2	12.6	12.6	10.6	-1.9
20/06/04	-	-	-	-	13.0	11.7	14.8	11.3	-3.6	13.7	14.4	12.0	-2.4
21/06/04	-	-	-	-	11.0	11.0	12.2	9.2	-3.0	13.2	11.4	9.6	-1.9
22/06/04	19.3	23.2	21.3	-1.9	-	12.3	17.4	13.9	-3.6	16.0	18.3	14.5	-3.8
23/06/04	24.0	22.7	20.1	-1.1	27.8	21.2	19.3	17.8	-1.7	27.6	31.2	28.9	-2.3
24/06/04	14.7	13.2	12.5	-0.8	14.8	13.1	12.4	10.8	-1.7	16.4	14.5	13.1	-1.4
25/06/04	15.6	14.4	13.6	-0.8	-	15.0	13.8	12.6	-1.2	19.3	17.2	15.6	-1.6
26/06/04	21.9	21.7	19.9	-1.8	-	23.9	24.0	21.4	-2.7	19.7	19.5	17.3	-2.3
27/06/04	16.4	17.9	16.2	-1.8	-	17.1	18.2	16.5	-1.7	16.0	17.6	15.6	-2.0

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
28/06/04	21.9	19.4	17.9	-1.6	-	18.2	17.3	15.6	-1.8	21.3	22.4	20.0	-2.4
29/06/04	25.9	23.3	21.1	-2.4	25.0	18.3	19.2	16.7	-2.6	22.4	22.2	20.0	-2.3
30/06/04	27.1	25.8	23.3	-2.6	27.9	21.0	21.4	19.4	-2.0	25.0	25.5	22.3	-3.2
01/07/04	18.4	18.0	16.2	-1.2	17.2	15.5	16.5	14.7	-1.8	21.2	20.9	18.6	-2.3
02/07/04	14.4	13.0	11.8	-0.9	15.4	13.4	13.1	11.3	-1.9	13.6	14.8	12.9	-1.8
03/07/04	14.5	15.9	15.0	-0.3	14.4	14.2	13.8	12.2	-1.6	14.4	-	-	-
04/07/04	17.3	16.4	14.5	-1.9	16.0	12.8	14.1	12.3	-1.8	16.9	-	-	-
05/07/04	16.6	15.5	14.0	-1.5	16.0	15.0	15.8	14.0	-1.8	17.4	-	-	-
06/07/04	19.9	20.1	17.1	-3.2	20.4	15.3	17.5	15.1	-2.4	17.8	-	-	-
07/07/04	22.9	23.8	20.8	-3.1	-	18.6	21.0	18.2	-2.9	20.2	-	-	-
08/07/04	14.3	11.0	9.9	-1.2	-	11.9	11.5	10.4	-1.2	13.3	-	-	-
09/07/04	13.0	14.8	13.0	-1.9	-	15.2	16.8	14.9	-2.0	14.6	-	-	-
10/07/04	16.4	15.3	13.7	-1.7	-	16.4	16.9	14.5	-2.4	16.4	-	-	-
11/07/04	11.6	10.6	9.2	-1.6	-	13.3	13.6	11.8	-1.9	11.5	-	-	-
12/07/04	19.7	19.1	17.2	-2.0	-	18.6	18.5	16.7	-1.8	18.6	-	-	-
13/07/04	22.4	21.4	19.2	-2.3	-	18.2	19.6	17.0	-2.6	20.3	-	-	-
14/07/04	17.9	17.8	16.0	-1.9	-	15.8	15.6	14.8	-0.8	19.0	-	-	-
15/07/04	8.6	9.3	7.1	-2.2	-	8.0	11.6	9.3	-2.4	10.4	-	-	-
16/07/04	25.5	25.7	23.3	-2.5	20.5	13.1	12.1	10.7	-1.4	23.7	-	-	-
17/07/04	25.3	25.2	23.1	-2.2	26.1	23.8	33.1	28.4	-4.8	24.6	-	-	-
18/07/04	22.0	24.9	21.0	-4.0	22.0	17.5	17.7	15.3	-1.7	16.9	-	-	-
19/07/04	22.0	23.1	19.6	-3.6	22.2	17.3	16.8	13.5	-3.3	17.0	-	-	-
20/07/04	23.0	23.1	20.8	-2.5	22.6	18.6	28.5	23.8	-4.8	21.9	-	-	-
21/07/04	18.9	20.2	18.0	-2.3	20.0	19.1	16.5	14.8	-1.9	26.8	-	-	-
22/07/04	32.1	35.7	32.4	-3.4	33.8	31.4	40.6	36.3	-5.3	26.4	-	-	-
23/07/04	32.3	36.6	31.3	-5.5	32.8	33.0	-	-	-	29.7	-	-	-
24/07/04	19.1	21.5	17.1	-4.5	20.4	18.6	-	-	-	16.4	-	-	-
25/07/04	19.0	20.4	16.9	-3.5	20.2	19.6	21.0	14.3	-6.8	16.7	-	-	-

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
26/07/04	20.2	19.0	16.6	-2.5	19.5	20.1	17.7	16.2	-1.5	17.5	-	-	-
27/07/04	21.4	23.5	20.0	-3.5	22.1	22.5	24.2	19.6	-4.7	19.3	-	-	-
28/07/04	28.8	29.2	25.9	-3.3	32.4	26.0	22.8	20.3	-2.5	23.1	-	-	-
29/07/04	29.7	31.0	28.1	-3.0	34.6	33.5	27.9	26.0	-2.0	30.8	-	-	-
30/07/04	25.8	27.1	24.1	-3.1	29.2	25.2	23.3	22.5	-0.9	27.2	-	-	-
31/07/04	15.4	16.7	12.6	-4.2	17.0	18.5	13.9	11.1	-2.8	18.8	-	-	-
01/08/04	25.6	28.3	24.9	-3.4	29.2	27.7	33.7	31.5	-2.2	24.9	-	-	-
02/08/04	36.2	39.4	34.6	-4.9	39.1	36.2	37.0	32.4	-4.6	35.3	-	-	-
03/08/04	-	52.8	46.9	-5.8	42.5	35.5	36.8	32.1	-4.7	35.3	38.5	37.2	-1.4
04/08/04	25.6	25.4	23.8	-1.7	24.7	21.4	22.7	20.6	-2.5	21.8	24.8	23.6	-1.1
05/08/04	34.8	39.2	33.7	-5.4	29.5	24.8	35.9	28.7	-7.2	29.9	47.7	40.2	-7.5
06/08/04	18.3	20.5	16.9	-3.6	14.4	13.4	-	-	-	17.4	27.1	21.6	-5.4
07/08/04	19.6	17.4	16.4	-1.0	22.4	20.0	-	-	-	20.9	23.1	21.2	-2.0
08/08/04	21.8	25.0	22.3	-2.8	21.6	21.7	-	-	-	16.8	24.5	20.2	-4.3
09/08/04	20.1	21.4	20.3	-1.1	23.0	19.2	-	-	-	20.6	22.6	20.7	-1.9
10/08/04	9.3	9.5	8.3	-1.1	8.0	8.3	-	-	-	9.9	15.3	13.7	-1.6
11/08/04	14.1	13.9	12.8	-1.1	13.4	13.4	-	-	-	15.0	18.8	16.2	-2.6
12/08/04	7.4	8.0	6.5	-1.5	8.7	6.2	-	-	-	9.2	-	-	-
13/08/04	11.2	10.7	9.8	-0.8	11.0	10.8	-	-	-	11.7	14.0	13.1	-0.8
14/08/04	17.8	15.4	14.9	-0.5	17.8	18.0	-	-	-	16.5	20.7	17.2	-3.6
15/08/04	14.2	16.6	14.7	-1.9	13.5	13.4	21.9	17.6	-4.3	10.8	-	-	-
16/08/04	8.4	9.0	7.3	-1.7	7.8	7.0	11.3	8.2	-3.0	11.7	-	-	-
17/08/04	12.0	13.0	12.4	-0.5	11.9	11.5	10.9	9.1	-1.6	13.1	-	-	-
18/08/04	11.4	13.0	11.9	-1.2	12.5	11.7	14.8	11.9	-2.9	11.9	-	-	-
19/08/04	15.8	15.9	15.0	-0.9	16.5	11.4	-	-	-	15.4	17.7	12.3	-5.4
20/08/04	9.0	8.5	8.2	-0.3	9.6	8.0	-	-	-	10.3	12.0	8.0	-4.0
21/08/04	15.0	13.0	13.1	0.1	16.5	15.1	-	-	-	14.6	14.0	11.7	-2.2
22/08/04	17.4	19.3	17.9	-1.4	18.0	17.5	16.7	15.1	-1.6	15.7	17.2	14.0	-3.2
23/08/04	17.2	17.3	16.6	-0.7	18.9	14.5	13.1	12.2	-0.9	17.1	18.2	14.7	-3.5

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
24/08/04	13.2	10.6	10.3	-0.3	13.3	10.4	7.6	7.0	-0.6	12.0	12.7	9.2	-3.4
25/08/04	10.0	8.8	8.6	-0.2	11.1	9.4	12.6	11.6	-0.9	10.8	12.5	8.9	-3.6
26/08/04	15.7	14.6	14.4	-0.3	16.2	15.0	12.1	11.2	-0.9	14.8	15.9	12.6	-3.3
27/08/04	15.6	14.4	13.7	-0.7	15.5	13.3	11.5	10.4	-1.1	15.3	16.3	13.4	-2.9
28/08/04	9.2	9.0	8.6	-0.5	10.9	9.6	9.9	8.6	-1.3	11.8	12.6	10.2	-2.3
29/08/04	10.3	11.5	10.6	-0.9	11.2	10.5	9.8	8.6	-1.2	13.2	14.1	11.8	-2.3
30/08/04	13.9	11.1	11.4	0.3	13.4	13.2	9.3	8.1	-1.2	14.8	11.7	10.6	-1.1
31/08/04	21.0	20.7	20.2	-0.5	22.0	18.6	15.4	14.1	-1.4	24.1	22.8	20.7	-2.2
01/09/04	30.7	34.8	32.6	-2.2	31.3	25.0	23.4	20.9	-2.9	26.8	27.0	23.8	-3.2
02/09/04	29.3	32.8	31.2	-1.5	29.7	27.2	25.3	23.6	-1.7	29.3	28.5	25.6	-2.9
03/09/04	43.3	50.7	46.9	-3.8	42.9	32.0	33.1	30.9	-2.2	30.7	34.4	29.5	-4.9
04/09/04	30.8	36.4	33.4	-3.0	30.7	26.2	32.8	28.4	-4.5	32.4	36.7	32.3	-4.4
05/09/04	32.0	36.3	33.5	-2.8	31.5	29.2	-	-	-	31.0	32.7	29.1	-3.5
06/09/04	31.6	32.6	30.9	-1.7	30.5	28.7	-	-	-	32.4	29.7	27.8	-1.9
07/09/04	33.8	37.9	35.4	-2.6	33.4	31.3	30.2	27.6	-2.6	32.9	30.3	27.7	-2.5
08/09/04	33.5	36.1	33.1	-3.0	30.9	28.5	34.5	28.3	-6.2	29.8	30.7	27.3	-3.4
09/09/04	31.9	32.5	30.7	-1.9	31.4	27.5	24.3	20.8	-3.6	28.5	25.0	22.7	-2.3
10/09/04	26.3	28.3	26.8	-1.5	27.4	24.7	31.3	27.7	-3.7	29.5	27.1	25.1	-2.0
11/09/04	14.1	14.6	13.1	-1.5	13.1	11.3	13.9	11.5	-2.0	15.8	18.2	15.5	-2.7
12/09/04	14.1	11.8	10.6	-1.2	10.0	9.9	6.6	4.5	-1.9	11.8	12.4	8.8	-3.6
13/09/04	13.0	11.3	10.4	-0.9	13.4	10.1	9.1	7.8	-1.3	15.8	14.0	11.2	-2.7
14/09/04	13.9	12.5	11.7	-0.8	-	11.0	11.7	9.9	-1.9	14.1	13.1	11.6	-1.5
15/09/04	19.5	17.6	17.4	-0.2	19.8	14.8	13.5	11.8	-1.7	18.4	15.4	14.5	-0.9
16/09/04	30.1	30.9	29.2	-1.7	30.3	21.5	19.9	17.7	-2.2	26.4	24.3	22.4	-1.8
17/09/04	32.3	34.8	32.8	-2.0	32.7	21.6	21.5	18.6	-3.0	28.4	26.2	23.8	-2.4
18/09/04	15.8	17.4	15.9	-1.6	18.3	13.5	12.5	12.2	-0.2	19.2	18.9	16.8	-2.1
19/09/04	14.7	13.7	12.8	-0.9	14.2	12.8	11.4	8.3	-3.1	13.1	14.2	11.9	-2.3
20/09/04	12.8	10.6	9.3	-1.3	13.7	11.5	8.2	7.0	-1.2	15.0	12.5	10.8	-1.7
21/09/04	27.1	23.1	22.2	-0.9	25.3	26.1	18.4	16.6	-1.8	24.3	20.1	18.4	-1.6

date	P-Plus	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
22/09/04	22.9	19.6	18.3	-1.3	22.0	19.6	15.5	14.4	-1.2	22.8	19.8	17.2	-2.5
23/09/04	7.4	6.3	4.9	-1.4	7.9	6.5	7.0	5.2	-1.9	8.6	8.5	6.7	-2.0
24/09/04	17.5	18.4	16.8	-1.7	18.1	12.5	12.9	9.4	-3.6	13.7	19.9	16.4	-3.5
25/09/04	17.1	18.0	16.1	-1.9	17.5	15.4	15.0	13.1	-1.9	17.0	17.8	15.6	-2.1
26/09/04	14.7	15.5	13.4	-2.1	14.2	11.6	12.6	10.7	-2.0	13.8	15.7	12.7	-3.0
27/09/04	-	15.9	14.1	-1.7	16.3	13.8	14.0	13.0	-1.0	18.4	17.0	14.0	-3.3
28/09/04	13.1	12.8	10.6	-2.2	11.3	8.9	10.7	7.4	-3.2	14.4	15.2	11.4	-3.8
29/09/04	19.2	19.2	17.6	-1.6	19.8	18.4	13.6	11.7	-1.8	23.9	22.4	19.8	-2.6
30/09/04	30.1	32.6	30.1	-2.5	30.0	25.8	25.1	22.7	-2.5	27.1	27.9	24.3	-3.5
01/10/04	32.9	39.9	35.4	-4.5	30.8	18.7	21.1	17.6	-3.6	28.8	30.2	27.2	-4.2
02/10/04	18.7	18.5	16.8	-1.7	18.9	18.4	13.9	12.6	-1.4	23.3	19.4	17.4	-2.0
03/10/04	23.6	20.8	19.2	-1.6	20.9	19.0	15.4	13.9	-1.5	23.9	21.8	19.0	-2.8
04/10/04	29.4	28.6	27.1	-1.6	30.9	26.3	20.5	19.2	-1.3	33.0	28.4	25.7	-2.8
05/10/04	14.2	14.0	13.2	-1.1	13.6	12.1	12.3	10.9	-1.4	18.1	17.9	15.7	-2.3
06/10/04	14.9	16.3	13.6	-2.7	14.4	12.7	13.0	10.4	-2.6	17.5	18.0	15.0	-3.1
07/10/04	27.1	27.3	25.5	-1.8	27.5	22.5	20.3	18.5	-1.9	31.3	30.2	27.0	-3.2
08/10/04	27.3	30.2	28.0	-2.2	26.9	24.0	24.8	21.7	-3.1	23.5	27.1	23.2	-3.9
09/10/04	-	31.9	24.5	-7.4	18.0	15.5	28.4	20.6	-7.8	18.0	29.5	22.3	-7.2
10/10/04	-	28.2	22.7	-5.5	18.3	15.1	22.0	17.0	-4.9	16.9	26.6	20.1	-6.6
11/10/04	-	21.7	17.7	-4.0	18.2	15.1	17.6	14.6	-3.0	13.9	17.0	13.5	-3.5
12/10/04	-	16.3	13.6	-2.7	-	11.4	11.3	9.4	-1.9	15.1	16.2	12.8	-3.4
13/10/04	-	14.0	10.6	-3.4	13.3	8.1	9.5	7.1	-2.4	12.8	14.4	12.3	-2.1
14/10/04	-	8.3	6.1	-2.2	9.1	6.7	6.8	5.0	-1.8	9.3	13.1	7.8	-5.3
15/10/04	-	8.9	7.0	-1.9	8.5	8.3	9.3	7.4	-1.9	10.8	13.8	10.4	-3.4
16/10/04	-	10.6	9.0	-1.6	11.0	8.7	9.0	7.6	-1.4	12.9	15.7	12.6	-3.1
17/10/04	-	10.7	9.0	-1.6	11.4	10.1	9.9	8.9	-1.0	11.3	12.6	10.8	-1.8
18/10/04	-	20.0	18.4	-1.7	21.5	17.8	17.7	15.8	-1.9	21.8	22.4	19.5	-3.0
19/10/04	-	31.8	28.0	-3.8	27.0	23.3	24.3	21.7	-2.6	22.3	26.9	22.8	-4.1

date	P-Plus	FDM S	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol	TEOM 50°C	FDMS	Frac Vol	Frac Non Vol
20/10/04	-	14.8	11.7	-3.0	14.4	11.5	12.5	10.3	-2.2	13.9	16.5	12.5	-4.0
21/10/04	-	13.5	13.3	-0.2	16.3	13.5	10.0	8.7	-1.2	20.0	14.6	13.8	-0.8
22/10/04	-	20.9	18.6	-2.2	21.6	16.2	13.4	12.3	-1.2	21.6	19.7	17.7	-2.0
23/10/04	-	18.3	15.9	-2.4	18.1	14.0	13.6	12.0	-1.7	18.4	19.1	16.2	-2.9
24/10/04	-	22.4	20.3	-2.1	21.1	18.5	19.5	18.1	-1.5	21.7	21.4	19.0	-2.5
25/10/04	-	15.0	14.0	-1.1	16.2	13.8	12.8	11.0	-1.8	21.7	15.7	14.9	-0.8
26/10/04	-	-	-	-	-	23	24.3	21.5	-2.8	35.0	35.4	32.3	-3.1

