

# **ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Etude n°9**

**CARACTERISATION DU COMPORTEMENT  
SPATIO-TEMPOREL DES COMPOSES  
ORGANIQUES VOLATILS EN ATMOSPHERE  
URBAINE ET PERIURBAINE**

**Fabien TROUSSIER  
Nadine LOCOGE  
Décembre 2004**

<b>RESUME DE L'ETUDE</b> .....	<b>2</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>1. RESUME DE LA PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>5</b>
1.1. LES COV : DEFINITION, SOURCES, DIFFUSIONS, ACTIONS ET CONSEQUENCES.....	5
1.1.1. Définition .....	5
1.1.2. Sources.....	5
1.1.3. Dispersion et réactions photochimiques .....	6
1.1.4. Actions et conséquences .....	6
1.2. L'ETUDE ET LA MESURE DES COV DANS LE MONDE.....	6
1.3. CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES DE COVNM.....	8
1.3.1. Analyses statistiques univariées .....	8
1.3.1.1. Les boîtes à moustaches .....	8
1.3.1.2. Les moyennes mobiles .....	8
1.3.1.3. Les roses de pollution.....	9
1.3.2. Les méthodes statistiques bivariées et multivariées.....	9
1.3.2.1. La régression linéaire simple (RLS).....	9
1.3.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP).....	10
1.3.3. Les modèles type source-récepteur .....	11
1.4. PROBLEMATIQUE .....	12
<b>2. DESCRIPTION DES SITES DE MESURE ET DES BASES DE DONNEES</b> .....	<b>14</b>
2.1. SITE DE MARSEILLE .....	14
2.1.1. Description .....	14
2.1.2. Sources de COV proches.....	15
2.1.2.1. Localisation .....	15
2.1.2.2. Caractéristiques des sources locales.....	16
2.1.3. Sources de COV éloignées.....	16
2.1.4. Les régimes de vent.....	18
2.2. SITE DE STRASBOURG .....	18
2.2.1. Description .....	18
2.2.2. Sources de COV proches.....	19
2.2.2.1 Localisation .....	19
2.2.2.2 Composition chimique des sources locales.....	20
2.2.3. Sources de COV éloignées.....	20
2.2.3.1. Localisation .....	20
2.2.3.2. Composition chimique des sources éloignées.....	22
2.3. SITE DE GRENOBLE .....	22
2.3.1. Description .....	22
2.3.2. Sources de COV proches.....	23
2.3.2.1. Localisation .....	23
2.3.2.2. Caractéristiques des sources locales.....	23
2.3.3. Sources de COV éloignées.....	24
2.4. LA MESURE DES COV .....	26
2.5. ARCHITECTURE DES BASES DE DONNEES.....	27
2.6. COMPARAISON DES JEUX DE DONNEES .....	28
<b>3. ANALYSE DESCRIPTIVE</b> .....	<b>29</b>
3.1. INTRODUCTION.....	29
3.2. COMPARAISON DES VALEURS MEASUREES AVEC CELLES D'AUTRES SITES FRANÇAIS.....	29
3.2.1. Hiérarchisation des sites de mesure.....	29
3.2.2. Comparaison des valeurs mesurées sur les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble.....	31
3.2.3. Etude de quelques cas particuliers.....	35
3.3. DESCRIPTION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COMPOSES MESURES SUR LES SITES DE MARSEILLE, STRASBOURG ET GRENOBLE.....	37
3.3.1. Evolution temporelle des teneurs .....	37
3.3.1.1. Evolution saisonnière de la part relative des différentes familles de composés.....	38
3.3.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés .....	39
3.3.1.2.1. Evolution générale : évolution dominée par les sources liées au trafic automobile.....	39
3.3.1.2.2. Evolution dominée par les sources surfaciques .....	41
3.3.1.2.3. Evolution dominée par les sources biogéniques .....	42
3.3.1.2.4. Evolution régies par les sources industrielles .....	43
3.3.1.2. Evolution spatiale des teneurs.....	46
3.3.2.1. Site de Grenoble .....	46
3.3.2.2. Site de Strasbourg.....	49
3.3.2.3. Site de Marseille.....	50
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>52</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>54</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>56</b>

**RESUME de l'étude n° 9 du rapport d'activités de l'EMD 2004****Etude suivie par Fabien TROUSSIER et Nadine LOCOGE****Tél. : 03 27 71 26 12 et 03 27 71 26 19****CARACTERISATION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES  
COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS EN ATMOSPHERE URBAINE ET  
PERIURBAINE**

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 trois ans, 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, trois 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 pour les années 2001, 2002 et 2003. Nous n'avons donc 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. A terme, les résultats seront comparés aux résultats des inventaires d'émission sachant qu'il conviendra de bien définir l'aire d'étude, d'évaluer les différentes sources à prendre en compte et les phénomènes d'advection entraînant des déplacements et des dilutions des masses d'air susceptibles d'être amenées sur le site de mesure considéré comme le site récepteur.

Chaque site présente une typologie spécifique : site urbain pour Marseille, 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 trois bases de données ont été constituées à partir des données de concentrations et de données météo recueillies sur les trois sites. A ce jour, les trois bases de données réunissent plus de 1 200 000 données de concentration en COV.

Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé des trois sites de mesure retenus et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France a été effectuée. Le site de Marseille présente ainsi une concentration moyenne (pour les 31 COV) deux à trois fois plus importante que les sites de 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 très froides l'hiver.

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, des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été relevées pour le site de Marseille. L'établissement des cellules de brise est un des phénomènes qui peut être avancé pour expliquer ces observations. En effet, durant la nuit, la terre se refroidit rapidement tandis que la mer garde sensiblement la même température. Il résulte de cela une brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille. Les teneurs nocturnes peuvent donc être 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. En dernier lieu, 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 démontrée. Pour le site de Strasbourg, compte tenu du profil journalier présentant deux hausses correspondant aux heures de pointe du trafic routier, les teneurs en isoprène ne semblent pas issues majoritairement des sources biogéniques même en période estivale.

Les analyses descriptives ne sont que la première étape de l'extraction des informations contenues dans les données et des modélisations seront effectuées à l'aide de modèles type source-récepteur afin d'attribuer la contribution de l'ensemble des sources aux teneurs ambiantes. Enfin, les résultats seront confrontés aux inventaires d'émission. Une critique (représentativité de la maille, déplétion due à l'activité photochimique, absence de variations temporelles, ...) et une éventuelle validation de ces inventaires pourront être ainsi faites.

## 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 liée à l'automobile, les effluents industriels ou l'évaporation de COV lors de l'utilisation de solvants sont les plus fréquemment relevées. L'annexe VI de la directive européenne sur l'ozone 2002/3/CE spécifie que la mesure des précurseurs de l'ozone doit porter sur une liste « appropriée » de COV (une liste de 31 COV est recommandée) et définit un quadruple objectif pour la mesure des 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 trois ans, 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. A terme, les résultats seront comparés aux résultats des inventaires d'émission sachant qu'il conviendra de bien définir l'aire d'étude, d'évaluer les différentes sources à prendre en compte et les phénomènes de dilution.

Le rapport d'avancement de l'étude se décompose en trois parties distinctes.

La première dresse un bilan des connaissances sur les COV, de la définition d'un COV à la manière dont les émissions sont évaluées, en passant par la façon dont ils sont mesurés à travers le monde. 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 complète des sites de mesure en terme 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 trois jeux de données est fourni.

Enfin, dans la troisième partie sont exposés les premiers résultats des analyses mathématiques et statistiques issues de l'étude des trois bases de données créées à partir des concentrations horaires mesurées pour l'ensemble des COV sur les trois sites de mesure.

## **1. Résumé de la partie bibliographique**

L'ensemble de la partie bibliographique développée pour la pleine compréhension des phénomènes inhérents à l'émission des COV dans l'atmosphère n'est pas nécessaire à la compréhension des résultats exposés dans cette étude. C'est pourquoi nous fournissons seulement un résumé de cette partie bibliographique dans ce rapport. L'intégralité de celle-ci est cependant disponible en annexe 1.

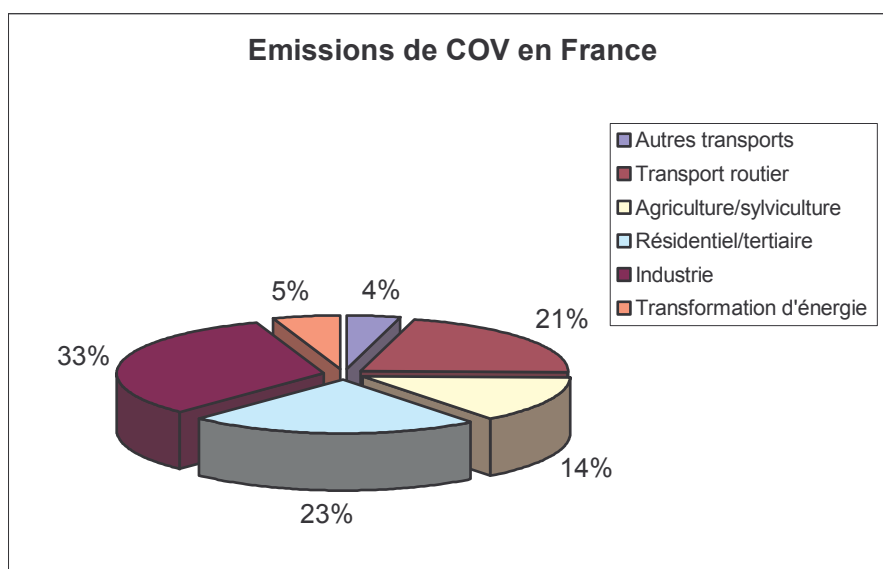
### **1.1. Les COV : définition, sources, diffusions, actions et conséquences**

#### **1.1.1. 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). Les familles de composés qui participent le plus fortement aux émissions nationales totales sont les alcanes, les alcènes et les aromatiques.

#### **1.1.2. Sources**

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 21, 32, 14 et 23% (cf. la figure 1.1).



**Figure 1.1 : Répartition des émissions de COVNM issus de sources anthropiques en France métropolitaine pour l'année 2003 (d'après les données CITEPA, 2004)**

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.

### **1.1.3. 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.

### **1.1.4. Actions et conséquences**

Les impacts directs des COV résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, 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. 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).

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

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

### **□ 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. 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 par les quantités émises par la source. Pour notre travail, les inventaires pourront 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.

#### □ Les profils d'émissions

Un profil d'émission est un dénombrement de la participation massique de divers COV à l'émission d'une source donnée. Ces profils sont absolument nécessaires pour comprendre et expliquer les teneurs mesurées. 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 :

- 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

#### □ 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 un spectromètre 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 on-line a l'avantage de mesurer immédiatement les teneurs en COVNM mais impose de fortes contraintes car l'outil analytique doit être installé sur le lieu de mesure.

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

Afin de caractériser les COV à travers le grand nombre de données générées par leur mesure horaire dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air (cf. paragraphe 3.4.), 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.

#### **1.3.1. Analyses statistiques univariées**

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

##### **1.3.1.1. Les boîtes à moustaches**

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

##### **1.3.1.2. Les moyennes mobiles**

La moyenne mobile est un outil statistique communément utilisé en analyse statistique compte tenu de sa simplicité de calcul. C'est une méthode de lissage de la courbe qui est ainsi débarrassée des fluctuations mineures ; il ne reste plus que la tendance (cf. figure 1.4). 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.

### **1.3.1.3. Les roses de pollution**

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

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

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

#### **1.3.2.1. 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 :

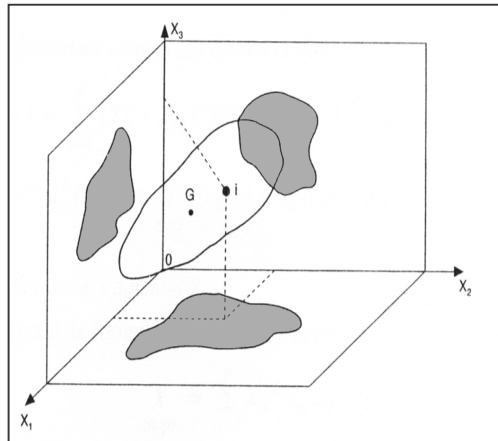
$$R = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \times \sigma_y} \text{ avec } \sigma_{xy} = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

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.

### 1.3.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP)

Développée par Hotelling dans les années 30, l'ACP est une méthode d'analyse mathématique permettant de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. Pour avoir une information maximale, l'utilisateur doit regarder plusieurs axes. Une bonne explication du phénomène est observée lorsque la part d'informations cumulée par chaque axe atteint 75 % d'informations. Lorsque ceci est possible avec trois axes (figure 1.2), la représentation se fait alors sur trois plans :  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$  et permet une compréhension plus facile.



**Figure 1.2 : 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 dans le jeu de données doit être judicieux afin d'obtenir des résultats probants.

### **1.3.3. 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  $j^{\text{ième}}$  observation

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

$g_{kj}$  est la contribution de la  $k^{\text{ième}}$  source pour la  $j^{\text{ième}}$  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  $n \times m$  des  $n$  observations et des  $m$  concentrations mesurées,

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

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

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, d'UNMIX et de la Positive Matrix Factorisation. Ces trois modèles ont la particularité d'imposer les deux mêmes règles : la non négativité des sources et la non négativité des contributions de ces sources. 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.

#### **1.4. 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. 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 les travaux effectués sur les jeux de données fournis par trois AASQA.

Ce travail repose sur l'exploitation d'un jeu de données unique c'est à dire les données horaires d'au moins 30 COVNM sur au moins 20 mois consécutifs et sur trois 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 trois sites de mesure sensiblement différents en termes de climats et de latitude mais aussi en terme de typologie de sites (urbain, périurbain et rural).

Pour commencer cette étude, des méthodes statistiques simples 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. En vue de compléter ces résultats et d'identifier les différentes sources, de nouvelles approches et de nouveaux traitements mathématiques et statistiques seront testés et employés de manière à cerner le comportement spatio-temporel des COVNM. Ainsi, par exemple, la confrontation des ratios COV/traceur d'une activité particulière notamment les émissions de gaz d'échappements et la confrontation de ce ratio avec ceux dérivés des facteurs d'émissions des gaz d'échappement pourront être réalisés notamment pour le site de Marseille. La baisse des teneurs de COV lors de leurs parcours entre la source et le site récepteur (réactions photochimiques principalement) pourra aussi être prise en compte par l'apport de termes correctifs. Quels que soient les résultats, grâce à ce travail préliminaire, 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 nos trois sites et leur typologie différente devrait permettre d'obtenir des résultats sensiblement différents. 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 donc 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, nos résultats pourront

aider à les compléter en ajoutant la notion de variations temporelles (saisonniers et journaliers) très rarement renseignés dans ces inventaires. Enfin, la validité et la représentativité du maillage du cadastre (surtout au niveau urbain) et la réactivité des COV durant leur trajet pourront aussi être discutées.

## **2. Description des sites 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, trois d'entre eux ont démarré leur installation en mode on-line au cours de l'année 2001 et par conséquent leurs données horaires en COV sont disponibles. Pour les deux autres réseaux l'installation a été réalisée en mode off-line et par conséquent seules des mesures séquentielles ont été acquises.

Dans un premier temps, nous décrivons les trois sites où sont mesurées les concentrations en COVNM. 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.

### **2.1. Site de Marseille**

#### **2.1.1. Description**

Le premier site qui a été équipé d'un analyseur de COV se situe dans le sud de la France à Marseille. Pour ce site, la mesure des COV est conduite sur la station du Prado qui correspond également au poste central du réseau de surveillance de la qualité de l'air AIRMARAIX située dans la moitié Sud de la ville (cf. figure 2.1). En plus des teneurs en COV, le site mesure aussi les concentrations en NO<sub>x</sub>.



**Figure 2.1 : Site de mesure des COV de Marseille**

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 sa caractérisation en un site de type urbain.

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

## 2.1.2. Sources de COV proches

### 2.1.2.1. Localisation

Dans un rayon de 1 km autour du site de mesure, on peut dénombrer sept blanchisseries/pressings, quatre imprimeries ou entreprises de peinture et plus d'une vingtaine de garages, stations services ou carrosseries (cf. figure 2.2).

Les plus proches sont :

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



Figure 2.2 : Environnement proche de la station COV de Marseille



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

### **2.1.2.2. Caractéristiques des sources locales**

Il est difficile de donner un profil précis des sources locales diverses et variées. A titre indicatif, le profil d'émission de quelques activités est fourni ci-dessous :

- 2-méthylbutane, 2-méthylpropane et butane pour les dépôts de carburants (à noter que le benzène n'est pas un composé majoritaire de ce profil d'émission puisque son taux a été fixé à 1% maximum dans les essences à compter de 1<sup>er</sup> janvier 2002, tandis que le pourcentage de chacun des composés précédemment cités est de plus de 15%),
- éthane et propane pour les fuites de gaz de ville
- formaldéhyde, 2-méthylbutane, pentane, butane, benzène, propane pour les chauffages au gaz (urbain et industriel),
- hexane, nonane ou perchloroéthylène ainsi que divers composés chlorés pour les blanchisseries,
- éthanol, acétate d'éthyle ou toluène, hexane et 2 et 3 méthylpentane selon le type d'imprimerie
- 2 méthylbutane, 2 méthylpropane, ethylbenzène, benzène ,butane, acétylène, pour tout ce qui est lié au transport automobile.

Enfin le profil d'émission est indéterminé car mal connu ou trop variable pour les carrosseries et les garages.

### **2.1.3. Sources de COV éloignées**

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

A l'opposé de ces émetteurs de petites tailles, deux sites industriels particulièrement importants en termes d'émissions seront susceptibles d'avoir une contribution suffisante pour être décelée sur le site de mesure (cf. figure 2.3) :

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

Il est également à noter la présence d'autres entreprises telles que LAFARGE (cimenterie), SETCM (centrale thermique) et ATMEL (électronique) recensées

émettrices de COV (avec respectivement des tonnages 59, 3 et 12 t/an) dans un rayon oscillant de 25 à 45 km au nord de la station du Prado.

L'usine d'ATOFINA (358 t/an de rejet COV et environ 80% des rejets industriels totaux des COVNM par les industries proches de l'agglomération Marseillaise) est spécialisée dans la fabrication d'un acide aminé (monomère du polyamide RILSAN®) et de toute la chimie issue de l'huile de ricin. Les COV sont émis par les procédés chimiques utilisés (amination, bromuration) ainsi que par les pertes diffuses de réactifs et de produits finis. Afin de réduire de 40% à terme les rejets de COV, ATOFINA a mis en place divers projets de captations des sources diffuses.



**Figure 2.3 : Sources de pollution éloignées du site récepteur**

Le port autonome de Marseille se décompose en deux parties (cf. annexe 6). La première se trouve à Fos sur mer, Port Saint Louis du Rhône et à l'embouchure de l'Étang de Berre (port autonome Ouest) alors que la deuxième partie se trouve à Marseille même (port autonome Est). A l'opposé de la partie occidentale du port spécialisée dans le traitement des produits pétroliers (deuxième émetteur industriel de COV en Provence Alpes Côte d'Azur), « la portion Est » est beaucoup moins émettrice en COV mais elle peut éventuellement contribuer aux teneurs ambiantes mesurées par la station le Prado. Quoi qu'il en soit, compte tenu de la situation géographique de ces deux zones portuaires qui se situent dans une direction voisine par rapport au site du Prado (cf. annexe 6), il paraît difficile de discriminer leur contribution aux teneurs en COV mesurées sur ce site.

La partie Est du port de Marseille mesure environ 8 km de long et propose une activité très variée comme la réparation navale ou le transport de fret (cf. annexe 6). Lors de l'exploitation ultérieure des données, cette source pourra donc être considérée comme une source unique dont le centre serait à environ 7 km au Nord-Ouest du site récepteur. Compte tenu de la diversité d'activités présentes sur le port, aucun profil précis spécié en COV ne pourra être établi.

#### **2.1.4. Les régimes de vent**

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, les conditions de dispersion et en particulier les régimes de vent sont particulièrement importants en terme de stabilité de l'atmosphère et donc en terme de dispersion des polluants pour le site de Marseille. Le régime des vents est caractérisé par deux vents forts dominants : mistral (NO) et sud-est, des vents modérés : brise de mer (SO) l'après-midi en été et brise de terre (E) toutes les nuits "calmes". Les vents de direction nord-est sont quasiment absents en raison de la protection de Marseille par la chaîne montagneuse de l'Etoile. Les vents dominants sont favorables à la dilution des polluants. Le régime de brise de mer ramène quant à lui la pollution à l'intérieur des terres.

### **2.2. Site de Strasbourg**

#### **2.2.1. Description**

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 (cf. figure 2.4). En plus des teneurs en COV, le site mesure aussi les concentrations en  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_3$ . 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.



**Figure 2.4 : Station de mesure des COV de Schiltigheim**

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

Le trafic, quant à lui, peut être qualifié de peu conséquent puisque la principale voie de circulation (la départementale 120) se trouve à 150m du site récepteur.

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

## 2.2.2. Sources de COV proches

### 2.2.2.1 Localisation

Dans un rayon de 1 km autour du site de mesure, peu de sources locales ponctuelles semblent susceptibles d'influencer les mesures de COV (cf. figure 2.5). Cependant, la présence à proximité (environ 50 mètres) du site de mesure d'un dépôt d'essence (celui du SDEA) est susceptible d'influencer les teneurs en COV. Les villes et villages aux alentours seront considérés comme des sources ponctuelles compte tenu de leur éloignement (environ 1 Km) du site récepteur.

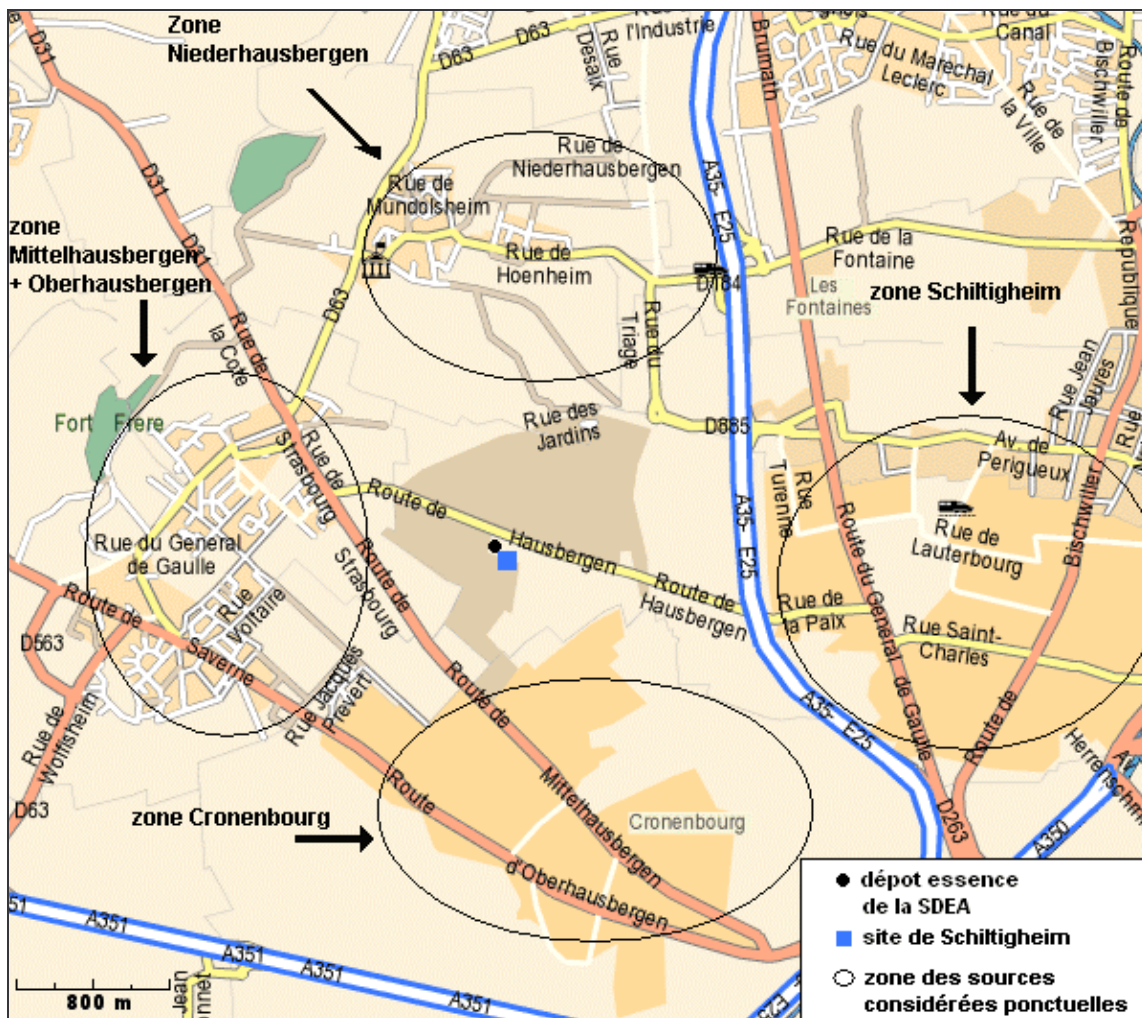


Figure 2.5 : Environnement proche de la station COV de Schiltigheim

### **2.2.2.2 Composition chimique des sources locales**

Il est difficile de donner un profil précis des sources locales tant celles-ci peuvent paraître diffuses. Cependant, la présence des composés suivants est probable :

- formaldéhyde, 2-méthylbutane, pentane, butane, benzène, propane pour les chauffages au gaz (urbain et industriel),
- 2-méthylbutane, 2-méthylpropane, butane et de l'isopentane pour les dépôts de carburants,
- 2 méthylbutane, 2 méthylpropane, éthylbenzène, benzène, toluène, butane, acétylène, éthane pour tout ce qui est lié au transport automobile.

### **2.2.3. Sources de COV éloignées**

#### **2.2.3.1. Localisation**

Compte tenu de la localisation du site et des sources locales susceptibles de l'influencer, il est probable que les teneurs mesurées soient relativement faibles. Par conséquent, des sources ponctuelles fortement émettrices de COV (telles que les industries pétrolières ou chimiques, les imprimeries, etc.) mais relativement éloignées du site de mesure sont susceptibles de pouvoir influencer les concentrations mesurées. Ainsi, quelques sites semblent susceptibles d'avoir une contribution suffisante pour être mesurée par vents favorables (cf. figure 2.6 et tableau 2.1) :

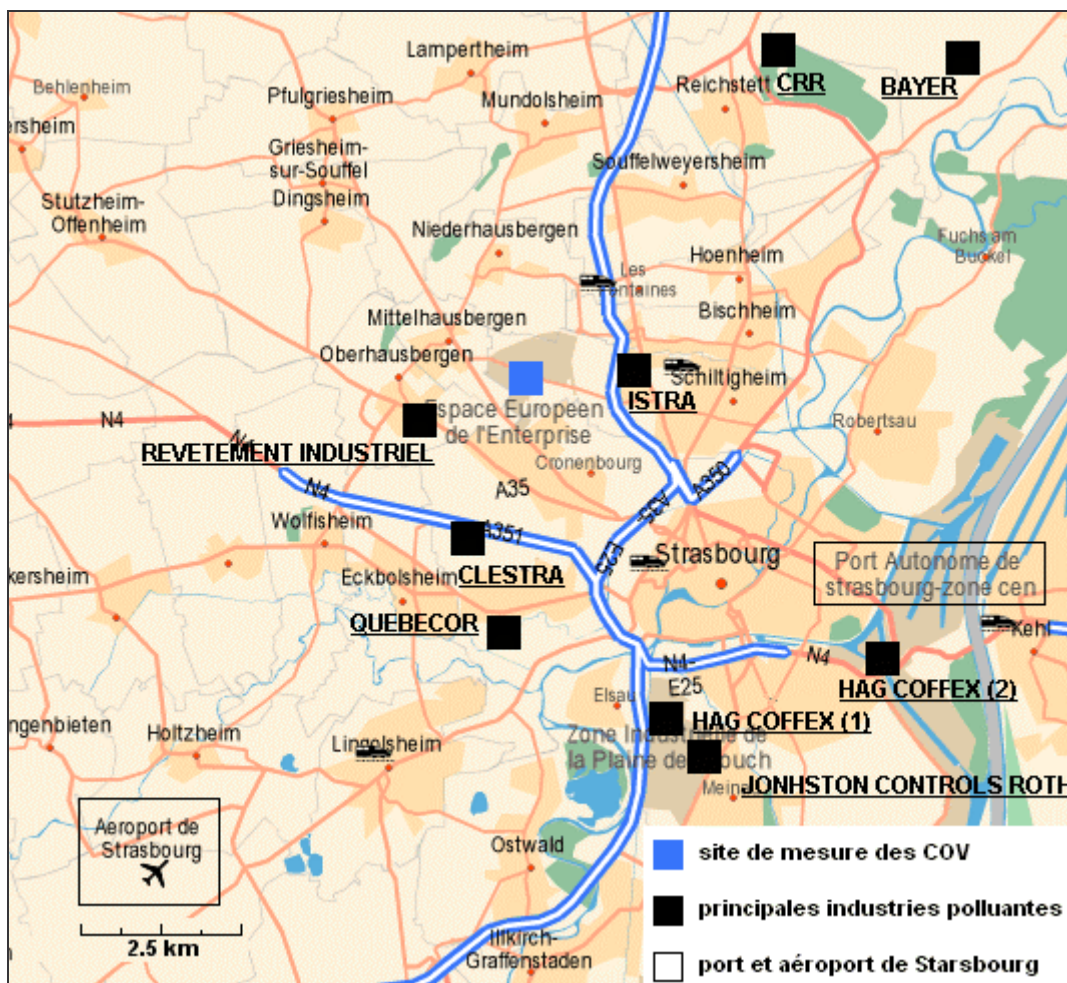
**Tableau 2.1 : Liste des sources COV potentielles éloignées pour le site de Schiltigheim**

société	distance au site récepteur (km)	direction par rapport au site récepteur
BAYER	8,7	Nord-Est
CLESTRA	2,7	Sud
CRR	6,3	Nord-Est
HAG COFFEX (1)	5,8	Sud Sud-Est
HAG COFFEX (2)	7,1	Sud-Est
IMPRIMERIE QUEBECOR	4	Sud
ISTRA	1,8	Est
JONHSTON CONTROLS ROTH	6.7	Sud Sud-Est
REVETEMENT INDUSTRIEL	1,7	Ouest

Il convient également d'ajouter le port et l'aéroport de Strasbourg.

Bayer est une usine chimique spécialisée dans les élastomères et notamment de caoutchouc nitrile. 30 % de la production française de caoutchoucs (150 000 t/an) sont produits par l'usine Bayer de La Wantzenau. Ces caoutchoucs sont destinés à l'industrie du pneumatique et aux transformateurs. Les procédés de fabrication font appel notamment au 1,3-butadiène dont les rejets sont évalués à 10 t/an.

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



**Figure 2.6 : Sources potentielles de COV se trouvant à moins de 10 Km du site récepteur**

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

La société Hag Coffex est une entreprise spécialisée dans le café. Les émissions correspondantes sont principalement constituées de composés chlorés (dichlorométhane) qui sont utilisés lors de la décaféination du café. Elles sont évaluées à 120 t/an pour le dichlorométhane pour l'ensemble des deux sites de la société.

L'imprimerie alsacienne Didier Québecor est une des nombreuses filiales du grand Groupe Canadien Québecor. Elle est spécialisée dans l'impression sur rotative offset et ses émissions en COV sont évaluées à 195 t/an.

Istra est une imprimerie de grande importance (locaux de 30000m<sup>2</sup>) spécialisée dans l'impression sur rotative offset labour mais aussi dans l'impression des périodiques ainsi que des catalogues techniques et commerciaux. Elle imprime près de 42 000

tonnes de papier et pourra donc être une source importante de COV à travers l'évaporation des encres et solvants utilisés.

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

Revêtement Industriel d'Oberhausbergen est une usine dont la spécialité est la fabrication, le zingage et le vernissage de caddies. Le process fait appel à de nombreux solvants chimiques. Pour exemple, le dégraissage émet 42 t/an de tétrachloroéthylène.

Le port autonome de Strasbourg se situe quant à lui au Sud Est du site récepteur et peut être considéré comme une source non négligeable de COV avec une partie fret (centre et sud du port autonome) mais surtout le Port aux pétroles (partie Nord du port autonome) qui est un lieu de stockage et d'expédition de produits pétroliers et chimiques.

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

Certaines des activités présentées ci-dessus ont des profils de sources connus, ils vont donc être explicités dans le paragraphe suivant.

### **2.2.3.2. Composition chimique des sources éloignées**

Il est difficile de donner un profil précis de l'ensemble des sources éloignées. Cependant, il est possible de retenir pour certaines activités les profils suivants :

- 2-méthylbutane, benzène, éthane, propane, butane, pentane, hexane, heptane et octane pour la raffinerie (CRR) et le port au pétrole,
- éthanol, acétate d'éthyle ou toluène, hexane et 2 et 3 méthylpentane selon le type d'imprimerie,
- formaldéhyde, acétaldéhyde, éthylène et acétylène pour l'aéroport,

## **2.3. Site de Grenoble**

### **2.3.1. Description**

Pour la zone couverte par le réseau ASCOPARG, la mesure des COV est conduite sur la station de Champagnier (cf. figure 2.7). En plus des teneurs en COV, le site relève les données météorologiques et mesure aussi les concentrations en NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. 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 chimiques et de deux pôles chimiques se trouvant à proximité.



**Figure 2.7 : Station de mesure des COV de Champagnier**

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

### **2.3.2. Sources de COV proches**

#### **2.3.2.1. Localisation**

Bien que se trouvant dans un village, le site de mesure peut être qualifié de faiblement influencé. En effet, il ne possède pas d'activités reconnues comme fortement émettrices de COV (blanchisserie, carrosserie, pompe à essence,...) hormis le trafic automobile relativement limité (proximité de la départementale 64 par rapport au site de mesure). Par conséquent, de part sa situation géographique, la station pourra être soumise principalement à l'action de l'industrie Polimeri europa élastomères (Champagnier), une usine qui produit principalement du caoutchouc en polychloroprène (cf. figure 2.8).

Les émissions susceptibles d'être mesurées seront les composés typiques des sources liées aux activités telles que le trafic automobile et le chauffage domestique ainsi que les composés de l'activité proche.

#### **2.3.2.2. Caractéristiques des sources locales**

Il est difficile de donner un profil précis des sources locales tant celles-ci peuvent paraître diffuses. Cependant, à titre indicatif, le profil d'émission de quelques sources peut être fourni:

- formaldéhyde, 2-méthylbutane, pentane, butane, benzène, propane pour le chauffage au gaz (urbain et industriel),
- 2 méthylbutane, 2 méthylpropane, éthylbenzène, benzène, toluène, butane, acétylène, éthane pour tout ce qui est lié au transport automobile,
- 1,3-butadiène, chloroprène (2-chloro-1,3-butadiène) et divers dichlorobutènes issus de l'usine Polimeri europa élastomères



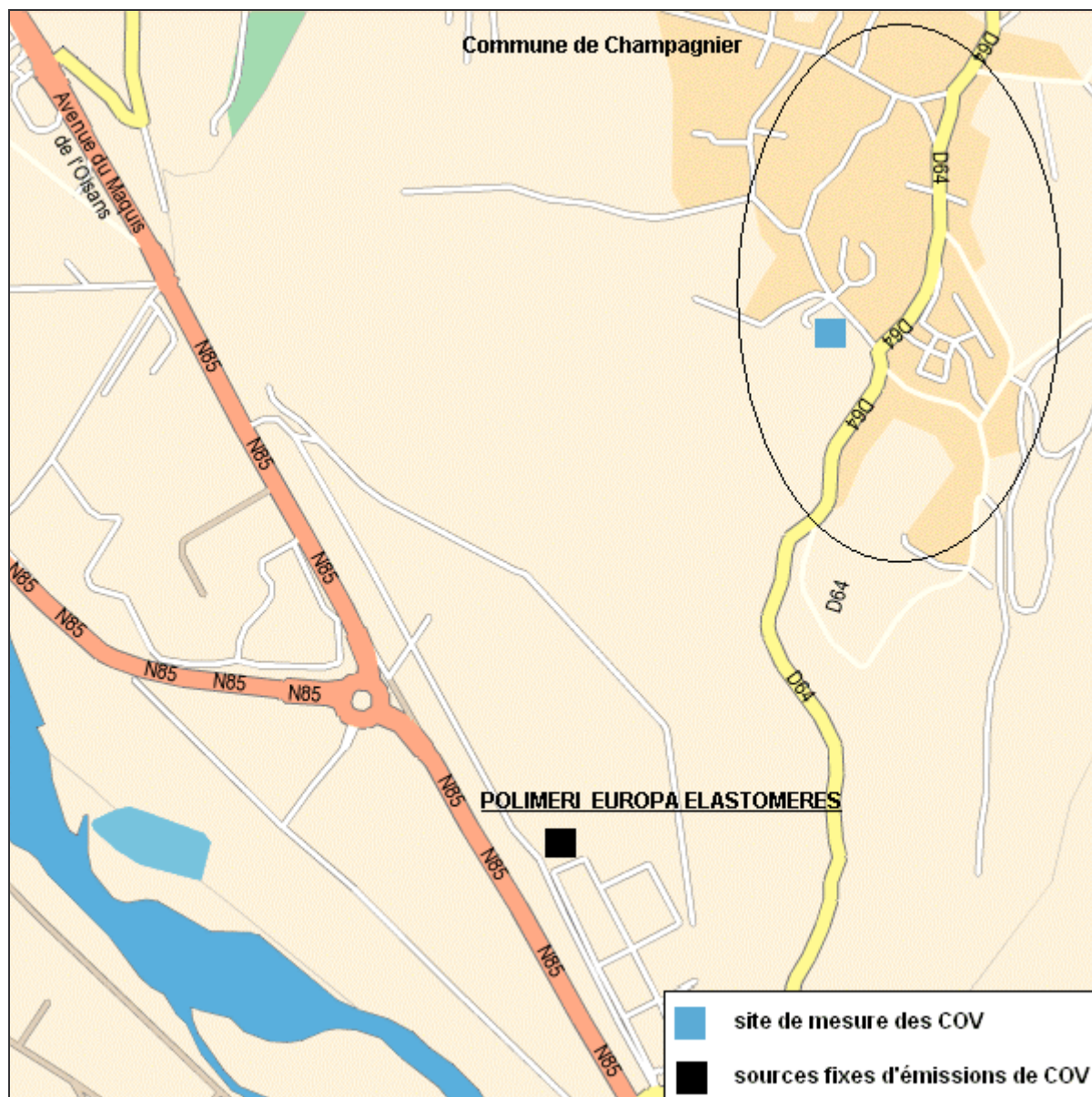


Figure 2.8 : Environnement proche de la station COV de Champagnier

### 2.3.3. Sources de COV éloignées

La région grenobloise est une région fortement industrialisée et comporte un large éventail d'industries spécialisées avec une part importante pour l'industrie chimique. Les villes et villages jouxtant Grenoble sont riches d'entreprises très polluantes telles que les usines de produits chimiques, d'élastomères, d'encres, de peinture ou de vernis, papier ou plastique. Celles-ci se retrouvent surtout au sud de Grenoble (cf. figure 2.9) dans les villages de Pont de Claix (Rhodia, Chloralp, Hollyday encres, Becker industrie, ...), Champagnier (Polimeri europa élastomères et Grenobloise de matériaux enrobés) et Jarrie (Atofina, Air liquide, RSA le rubis, Cezus). Ceci représente l'environnement éloigné du site de mesure.

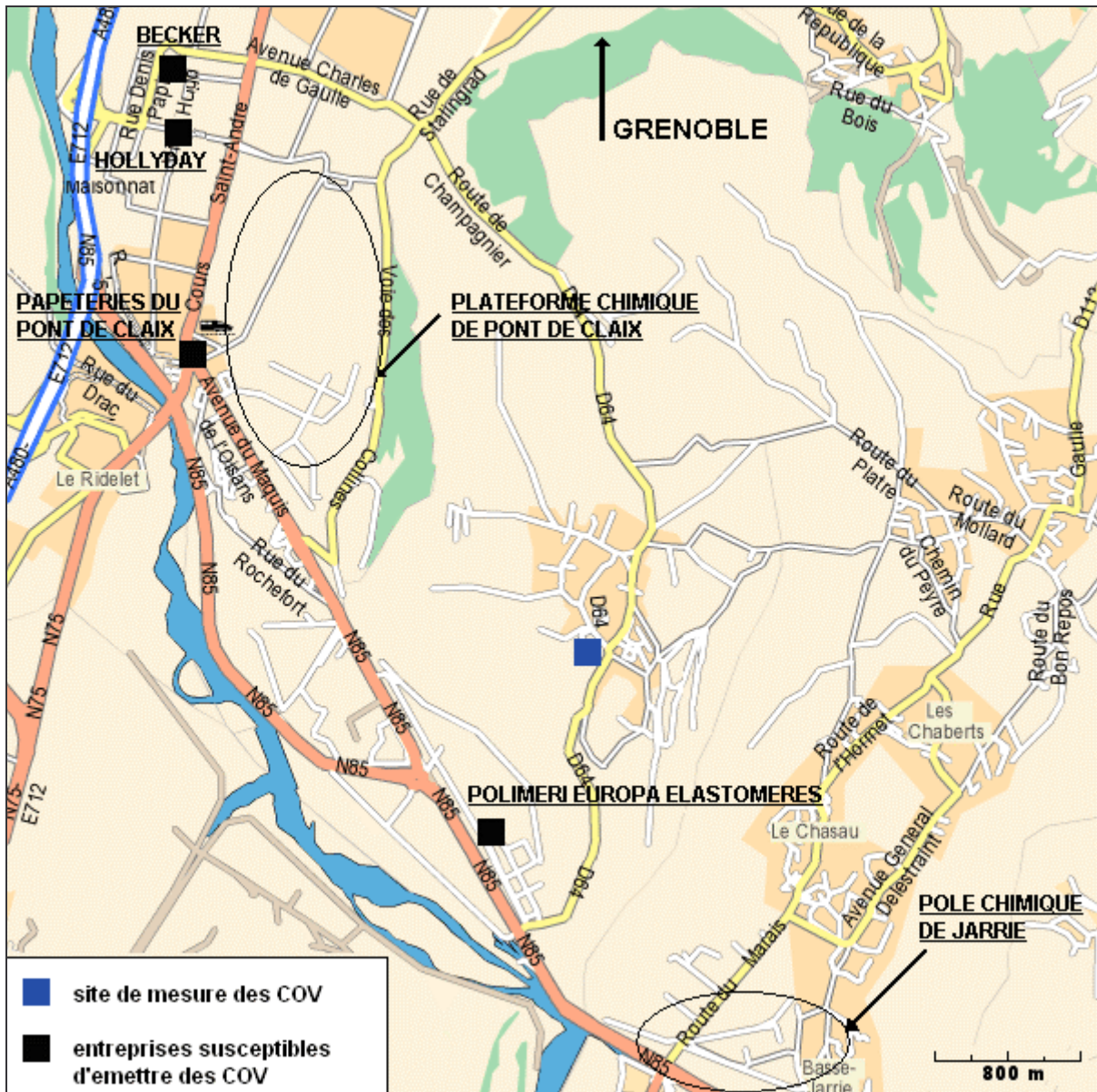


Figure 2.9 : Environnement industriel susceptible d'influencer le site récepteur

Pour une direction de vent Sud-Est, le site pourra être influencé par les émissions du pôle chimique de Jarrie constitué de CEZUS, RSA le Rubis, ATOFINA et Air liquide. Les activités de CEZUS sont concentrées autour des domaines de la chimie minérale et de la métallurgie. Deux métaux réfractaires y sont produits : le zirconium et l'hafnium. Le principal produit est l'éponge de zirconium, obtenu par attaque du minerai (zircon) au terme de plusieurs opérations. Ce sont les solvants utilisés lors des diverses réactions qui seront à l'origine des émissions de COV.

L'usine RSA le rubis (Jarrie), unique société productrice de pierres précieuses, est spécialisée dans la fabrication des rubis, saphirs et émeraudes synthétiques.

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

Air liquide produit de l'oxygène et de l'azote, éléments indispensables pour le fonctionnement d'Atofina, RSA le Rubis et CEZUS. Elle alimente également par des canalisations les sites industriels de Champagnier et du Pont de Claix.

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

- Hollyday, industrie spécialisée dans les encres
- Les papeteries du Pont de Claix, usine spécialisée dans la fabrication de papiers spéciaux et à usages techniques
- Becker industrie dont la spécialité est la fabrication de peintures industrielles et notamment les procédés « coil coating » et « spécial coating »
- Le pôle d'usine (ex Rhône Poullenc) constitué des usines Air Liquide, Cevco, Chloralp, Lyondell, Rhodia, Spiral, Tolochimie et Teris.

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

#### **2.4. La 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- ③ une détection par FID (détecteur à ionisation de flamme) dont la réponse est proportionnelle au nombre de carbones effectifs de la molécule détectée

Les trois réseaux de surveillance dont nous exploitons les données sont aujourd'hui équipés d'analyseurs de ce type permettant une mesure horaire des 31 COV.

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 relatifs. Pour cela, certains pics ont été judicieusement choisis comme référence, les temps de rétention des autres composés sont 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 repérable 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 est due à une erreur d'identification (Veillerot, 1998).

#### □ Reproductibilité

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 pendant le 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.

#### □ 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.

#### □ 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.

### **2.5. 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 7). 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 trois bases de données réunissent plus de 1 200 000 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.

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

Tout d'abord, les jeux de données de Grenoble (Champagnier) et Strasbourg (Schilitigheim) 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 COVNM. Le jeu de données de Marseille (Prado) est quant à lui plus important puisque 53 composés sont mesurés depuis juin 2001.

Une fois l'ensemble des données horaires des concentrations inséré dans les bases ACCESS, le nombre de données manquantes de chaque site de mesure peut être calculé. En terme de taux de fonctionnement pour la mesure des COV, les sites de Strasbourg et de Grenoble présentent une valeur de 86 et 72,1% respectivement. Celui de Marseille est de seulement 37,4% depuis sa mise en service en juin 2001 (cf. tableau 2.2). 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 et de Marseille, 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. Ayant considéré que les vents n'atteignant pas 0,5 m/s n'étaient pas significatifs, le réseau de l'ASPA a décidé de les retirer. Ceci explique le pourcentage plus faible atteint pour le pourcentage des données de vents de ce site (72,1%).

L'ensemble des taux de fonctionnement des données COV et des données météo sont rassemblées dans le tableau 2.2 et en annexe 8 (valeur mois par mois).

**Tableau 2.2 : Récapitulatif des taux de fonctionnement**

	% valeur de concentration	% valeur de vent	% valeur de température
<b>Grenoble</b>	<b>76,2</b>	<b>97,28</b>	<b>98,93</b>
<b>Marseille</b>	<b>37,38</b>	<b>99,89</b>	<b>99,83</b>
<b>Strasbourg</b>	<b>86,02</b>	<b>72,07</b>	<b>99,77</b>

### **3. Analyse descriptive**

#### **3.1. Introduction**

Cette troisième et dernière partie va traiter des premiers résultats issus des bases de données précédemment créées (cf. paragraphe 2.4). Après une comparaison avec les données d'autres sites de mesure français, l'analyse descriptive des données de concentration 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 soumis. Ce travail, qui a été conduit pour les trois sites de mesure et pour l'ensemble des COV mesurés, est particulièrement long. Dans un souci de synthèse, seul les comportements généraux et quelques cas singuliers seront traités.

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

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

La mesure horaire de COV sur laquelle s'appuie ce travail, a également été réalisée sur d'autres sites (Lille Fives, Lille Liberté et Dunkerque). Le dispositif MERA est la structure se chargeant de la mesure de la pollution rurale de fond grâce à des sites de mesure placés volontairement à l'écart des sources de pollution urbaines et industrielles. Parmi les sites du dispositif, trois mesurent notamment les teneurs en COV. Dès lors il est intéressant de comparer pour les années 2002 et 2003, les valeurs mesurées sur ces sites à celles de nos bases de données. Dans cette optique, les données en COV pour les composés communs des sites du Donon, de la Tardière et de Peyrusse Vieille ont été confondues pour être représentatif des données en site rural de fond en France. Nous allons comparer certaines valeurs caractéristiques de ces sept jeux de données. Nous avons décidé de nous limiter pour le moment à la comparaison des médianes et des moyennes des 31 composés communs à tous les sites. Une comparaison plus fine entre deux sites ou deux valeurs d'un même composé nécessitera une analyse plus profonde et devra faire appel à d'autres descripteurs tels que les 25<sup>ème</sup>, 75<sup>ème</sup> et 95<sup>ème</sup> percentiles.

Les différents sites de mesures sont qualifiés de :

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

Lorsque la somme des concentrations moyennes de l'ensemble des composés est effectuée, il est possible de classer ces sites du plus exposé au moins soumis aux sources de COV (cf. tableau 3.1) :

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

**Tableau 3.1 : Concentrations moyennes ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en 31 COV mesurées sur 7 sites de mesure français**

Les sites de Marseille et Lille Liberté présentent des moyennes bien supérieures à celles relevées dans les autres sites. Il est notamment possible de relever de fortes teneurs en toluène, iso-pentane et méta+para-xylène. Ces composés étant issus en majorité des sources liées au trafic automobile (échappement + évaporation), cela démontre que ce dernier est une des sources prépondérantes de l'ensemble des teneurs mesurées en site urbain. 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). Pour une large majorité de composés, les valeurs des moyennes restent cependant supérieures sur le site de Lille Liberté. 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.

Les teneurs qui sont mesurées à Lille Fives sont supérieures à celles des sites de Champagnier, de Strasbourg et de Dunkerque mais restent bien en deçà de celles des sites de Marseille et de Lille Liberté. Ces teneurs modérées peuvent être expliquées par l'éloignement de ce site vis à vis des principales sources de COV (en particulier les voies de circulation) favorisant ainsi les processus dispersifs et photochimiques. Par rapport au site de Lille Liberté, le site de Lille Fives se comporte comme un site urbain faiblement influencé.

Champagnier, Strasbourg et Dunkerque sont les sites présentant 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) du 1,3-butadiène sur ce site qui indique très certainement un caractère industriel pour la source 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. 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, 2003).

Enfin, les valeurs mesurées dans les sites du dispositif MERA, sont très largement en deçà de celles des autres sites de mesure. Quatorze des trente et un composés présentent notamment des médianes de l'ordre de leur limite de détection. De plus, la hiérarchie des composés majoritaires est totalement bouleversée avec la nette émergence des composés légers au détriment des composés lourds généralement largement présents dans les profils associés au trafic automobile. Globalement, ce sont les composés ayant une durée de vie importante que l'on retrouve avec des teneurs plus fortes. Ainsi l'éthane et le propane, dont les durées de vie sont respectivement de 28 et 9 jours, sont les composés présentant les moyennes les plus fortes.

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

Comparons maintenant nos trois sites de mesure à travers les moyennes, les médianes et les percentiles 95 de chaque composé. Le percentile 95 a été préféré à



la valeur maximale car il permet d'avoir une représentation des maxima sans l'influence des très fortes valeurs exceptionnelles : les outliers. Les valeurs minimales étant, quant à elles, dans la majorité des cas, égales à la limite de détection : environ  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2 : Valeurs des moyennes, des médianes et des percentiles 95 (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) des composés communs aux trois sites de meures des COV et aux sites du dispositif MERA**

	Marseille (urbain)			Strasbourg (périurbain)			Grenoble (rural)			MERA (rural-fond)		
	06/01-12/03			03/02-12/03			02/02-12/03			2002-2003		
	médiane	moyenne	percentile95	médiane	moyenne	percentile95	médiane	moyenne	percentile95	médiane	moyenne	percentile95
toluène	11,08	14,76	38,84	2,26	4,63	15,73	3,60	4,97	13,73	0,50	0,82	2,29
iso-pentane	8,40	11,40	30,97	2,10	3,00	8,43	1,74	2,76	7,93	0,39	0,52	1,44
méta+para-xylène	7,87	11,34	32,53	1,67	2,85	9,82	1,67	2,50	7,58	0,22	0,38	1,23
n-butane	4,83	6,98	19,92	2,10	3,08	8,59	1,74	2,32	6,15	0,46	0,72	1,88
éthane	4,37	6,32	17,80	3,53	4,09	8,49	2,78	3,27	7,21	2,03	2,19	3,79
propane	3,02	4,30	12,30	2,21	3,03	8,29	1,87	3,37	12,00	1,01	1,26	2,93
benzène	2,70	5,14	18,42	1,33	1,68	4,26	0,97	1,34	3,70	0,39	0,51	1,27
ortho-xylène	2,55	3,51	9,57	0,73	1,14	3,62	0,75	1,12	3,35	0,13	0,17	0,44
éthylbenzène	2,48	3,49	9,91	0,59	0,93	3,04	0,66	0,91	2,60	0,09	0,14	0,44
n-pentane	2,27	3,06	8,23	0,99	1,37	3,81	0,39	0,56	1,56	0,27	0,39	1,02
iso-butane	2,22	3,29	9,53	1,28	2,10	6,46	0,72	1,00	2,63	0,24	0,47	1,18
éthylène	2,09	3,30	10,23	1,68	3,00	9,99	1,99	4,02	14,42	0,43	0,68	2,09
1,2,4-triméthylbenzène	1,90	2,58	6,75	0,55	1,03	3,70	0,50	0,71	2,10	0,05	0,11	0,30
acétylène	1,44	2,25	6,77	0,81	1,36	4,32	0,76	1,14	3,49	0,37	0,51	1,33
propène	1,35	2,20	6,85	0,93	1,32	3,86	0,47	0,86	3,02	0,18	0,23	0,58
n-hexane	1,01	1,36	3,65	0,45	0,64	1,83	0,11	0,19	0,72	0,07	0,10	0,29
1,2,3-triméthylbenzène	0,90	1,17	2,95	0,41	0,59	1,60	0,30	0,41	1,10	0,05	0,14	0,45
iso-octane	0,76	0,99	2,56	0,37	0,53	1,52	0,24	0,40	1,09	0,05	0,09	0,19
n-heptane	0,75	1,00	2,55	0,32	0,45	1,29	0,17	0,26	0,79	0,04	0,08	0,21
1,3,5-triméthylbenzène	0,66	0,98	2,65	0,21	0,38	1,32	0,15	0,21	0,65	0,05	0,06	0,10
1-butène	0,54	0,80	2,27	0,22	0,35	1,06	0,16	0,26	0,84	0,05	0,11	0,14
trans-2-pentène	0,41	0,61	1,78	0,17	0,29	0,91	0,06	0,13	0,38	0,03	0,03	0,03
1-hexène	0,39	0,51	1,35	0,10	0,13	0,35	-	0,03	0,14	0,04	0,04	0,07
trans-2-butène	0,37	0,57	1,63	0,24	0,37	1,01	0,14	0,21	0,58	0,02	0,06	0,05
1,3-butadiène	0,36	0,52	1,49	0,13	0,29	1,03	0,36	2,23	8,77	0,02	0,03	0,09
cis-2-butène	0,36	0,53	1,49	0,17	0,28	0,83	0,09	0,14	0,44	0,02	0,05	0,05
isoprène	0,34	0,67	2,52	0,10	0,19	0,60	0,11	0,37	1,67	0,23	1,06	4,72
n-octane	0,29	0,40	1,20	0,21	0,27	0,67	0,09	0,13	0,33	0,05	0,08	0,19
1-pentène	0,26	0,37	1,08	0,10	0,14	0,41	0,06	0,10	0,29	-	-	-
cis-2-pentène	0,25	0,36	1,02	0,09	0,16	0,50	0,06	0,08	0,23	0,03	0,03	0,03
Total	66,22	94,76	268,81	26,05	39,67	117,34	22,71	36,00	109,49	7,51	11,06	28,82

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

Champagnier, ne suivent pas cette évolution. Les valeurs des moyennes, des médianes et des percentiles 95 n'étant pas du même ordre, il est difficile de prime abord de comparer nos trois sites de mesure. Cependant, l'étude de différents ratios et la mise en avant des valeurs singulières de chaque site pourra permettre de parvenir à une certaine forme de comparaison. L'ensemble des ratios issus des trois sites est présenté dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3 : Ratios des trois descripteurs pour les trois sites de mesure**

	Marseille			Strasbourg			Grenoble		
	médiane	moyenne	percentile95	médiane	moyenne	percentile95	médiane	moyenne	percentile95
	66,22	94,76	268,81	26,05	39,67	117,34	22,71	36,00	109,49
rapport moyenne/médiane	1,43			1,52			1,59		
rapport p95/moyenne	2,84			2,96			3,04		
rapport p95/médiane	4,06			4,50			4,82		

Le tableau 3.3 montre que les différents ratios sont globalement du même ordre prouvant ainsi que malgré leurs différences, les descripteurs issus des teneurs mesurées aux trois sites gardent des proportions sensiblement équivalentes (1,5, 3 et 4,5 pour respectivement les rapports moyenne/médiane, p95/moyenne et p95/médiane). Nous pouvons ainsi affirmer que la dispersion des données est sensiblement équivalente sur les trois sites de mesure.

Cependant, il est possible de constater que les ratios augmentent du site de Marseille à celui de Strasbourg et du site de Strasbourg à celui de Champagnier. Au plus les ratios sont importants au plus les jeux de données sont caractérisés par des valeurs hautes et éloignées des valeurs moyennes. Ainsi, le site de Grenoble et dans une moindre mesure celui de Strasbourg sont plus caractérisés par de faibles teneurs complétées ponctuellement par de très fortes teneurs issues du tissu industriel se trouvant à proximité alors que le site de Marseille est épargné par ce phénomène.

Le deuxième moyen de comparer les trois sites de mesure est la mise en avant des valeurs dites « singulières » détectées par le calcul des ratios de chaque composé. Celles-ci sont grisées dans le tableau 3.1. Ainsi chacun des sites possède des composés avec des valeurs se démarquant des autres.

Pour le site de Marseille, le toluène, l'iso-pentane et le m+p-xylène présentent en moyenne des teneurs de 14,76, 11,4 et 11,34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : ce sont les plus fortes valeurs tous composés et tous sites confondus. Le benzène, quant à lui, possède une moyenne et un percentile 95 élevés. Ainsi, ce composé semble affecté ponctuellement par de fortes teneurs augmentant ainsi le ratio moyenne/médiane (1,9 contre 1,43 en moyenne pour les autres composés). Ceci pourrait être la conséquence de l'apport de sources d'origine industrielle, par conditions météorologiques particulières. Enfin l'isoprène mesuré sur le site de Marseille présente les plus fortes moyennes et médianes et le plus fort percentile 95 des trois sites de mesure. Ceci peu paraître paradoxal compte tenu du caractère très urbain du site et de la source majoritairement biogénique de ce composé. Cependant, la latitude très au sud de ce site avec un ensoleillement maximal et des températures plus clémentes peuvent être à l'origine de ce phénomène en privilégiant l'activité de la flore situé à proximité du site de mesure de la ville de Marseille.

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

Le composé le plus singulier est très certainement le 1,3-butadiène avec notamment un ratio moyenne/médiane supérieur à 6 et un percentile 95 très fort. L'apport industriel ponctuel augmentant le ratio moyenne/médiane est dans ce cas très présent. Le pôle industriel se trouvant à proximité du site peut sans risque d'erreur être pointé comme le principal apport aux teneurs mesurées pour ce composé. Pour le site de Grenoble, d'autres composés possèdent des valeurs singulières. Le propane est l'un de ces composés avec notamment un percentile 95 très élevé (proche de celui relevé sur site de Marseille). L'éthylène présente lui aussi un percentile 95 élevé. Le rapport percentile 95/médiane de ces deux composés (environ égal à 7) est largement supérieur à celui des autres composés. Ceci peut, compte tenu de l'absence de sources industrielles pour ces deux composés être dû à la variation saisonnière de l'éthylène et du propane. L'analyse de la variation saisonnière de ces deux composés permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Le dernier composé ayant un comportement remarquable est l'isoprène. Bien que la médiane soit quasi identique à celle du site de Strasbourg, la moyenne et encore plus le percentile 95, ont des valeurs bien supérieures. Ceci met en évidence la variabilité des teneurs mesurées et dans notre cas l'aspect journalier et saisonnier des émissions avec des teneurs plus fortes le jour et l'été que la nuit et l'hiver.

Enfin, à titre de comparaison, pour chacun des composés mesurés, les 3 descripteurs (médiane, moyenne et percentile 95) ont été confrontés à ceux calculés dans les sites ruraux de fond (MERA). Il est à noter de manière globale, en zone rurale, une présence proportionnellement plus importante des composés légers par rapport aux composés lourds. La hiérarchie des composés ayant les teneurs les plus fortes est donc totalement différente (cf. tableau 3.4).

**Tableau 3.4 : Hiérarchie des composés présentant les plus fortes teneurs sur le site MERA et le site de Marseille**

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

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

- l'absence en zone rurale des composés lourds principalement liées à l'activité urbaine( trafic automobile, activité industrielle, usage de solvants, ...),
- l'âge plus important des masses d'air des sites ruraux et la déplétion de certains COV liée à l'activité photochimique au cours de la mass d'air.

Ainsi le rapport médiane-Marseille/médiane-MERA s'échelonne de 35,8 pour le méta+para-xylène à seulement 2,2 pour l'éthane. De même, le rapport moyenne-Marseille/moyenne-MERA s'espace entre 29,8 pour le méta+para-xylène et 2,9 pour l'éthane. Enfin, le rapport percentile95-Marseille/percentile 95-MERA est compris entre 26,4 pour le méta+para-xylène et 4,7 pour le propane (cf. tableau 3.5)

**Tableau 3.5 : Comparatif des ratios entre composés lourds et composés légers de Marseille et de MERA**

	rapport Marseille/MERA		
	médiane	moyenne	percentile 95
méta+para-xylène	35,77	29,84	26,45
éthylbenzène	27,56	24,93	22,52
éthane	2,15	2,89	4,70
éthylène	4,86	4,85	4,89

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

Sachant que le trafic automobile est plus ou moins important sur nos trois sites de mesures (de quelques dizaines de véhicules par jour pour Grenoble à environ 27000 pour Marseille), l'importance des émissions anthropiques urbaines et industrielles sera très variable et très caractéristique de nos trois sites. L'aspect, ou plutôt l'origine industrielle d'un composé peut se manifester de différentes manières. Une des méthodes qu'il est possible d'utiliser pour mettre en avant ce caractère industriel est l'étude de 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 décidé de nous intéresser aux composés ayant des comportements singuliers c'est à dire ceux généralement issues de sources n'étant pas liées au trafic automobile (cf. figure 3.1) auxquels nous avons décidé de rajouter l'iso-pentane, composé presque exclusivement issus des sources liées au trafic automobile (évaporation et échappement), qui nous servira de référence. Pour notre comparatif, nous avons décidé d'ajouter aux descripteurs de nos trois sites, les descripteurs des sites MERA regroupés en un seul site caractéristique de ces sites ruraux. Pour la suite de notre étude ce regroupement de données sera appelé « site MERA ».

L'étude sur la figure 3.1 des descripteurs de l'iso-pentane permet de mettre en avant le comportement des composés typiques des sources globalement présentes sur la totalité des aires d'étude : les sources dues au trafic automobile. La valeur de la médiane de l'iso-pentane mesuré sur le site de Marseille est nettement supérieure à celles de Strasbourg et de Grenoble 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 identique dont l'intensité est variable pour chaque site. Ceci n'est pas vrai pour tous les composés. Ainsi, il est possible de constater une progression des valeurs des descripteurs du toluène mesure sur le site de Strasbourg vis à vis de ceux de Marseille et de Grenoble. Pour les médianes du toluène, celle mesurée sur le site de Strasbourg est nettement inférieure à celle de Marseille mais aussi à celle de Grenoble.

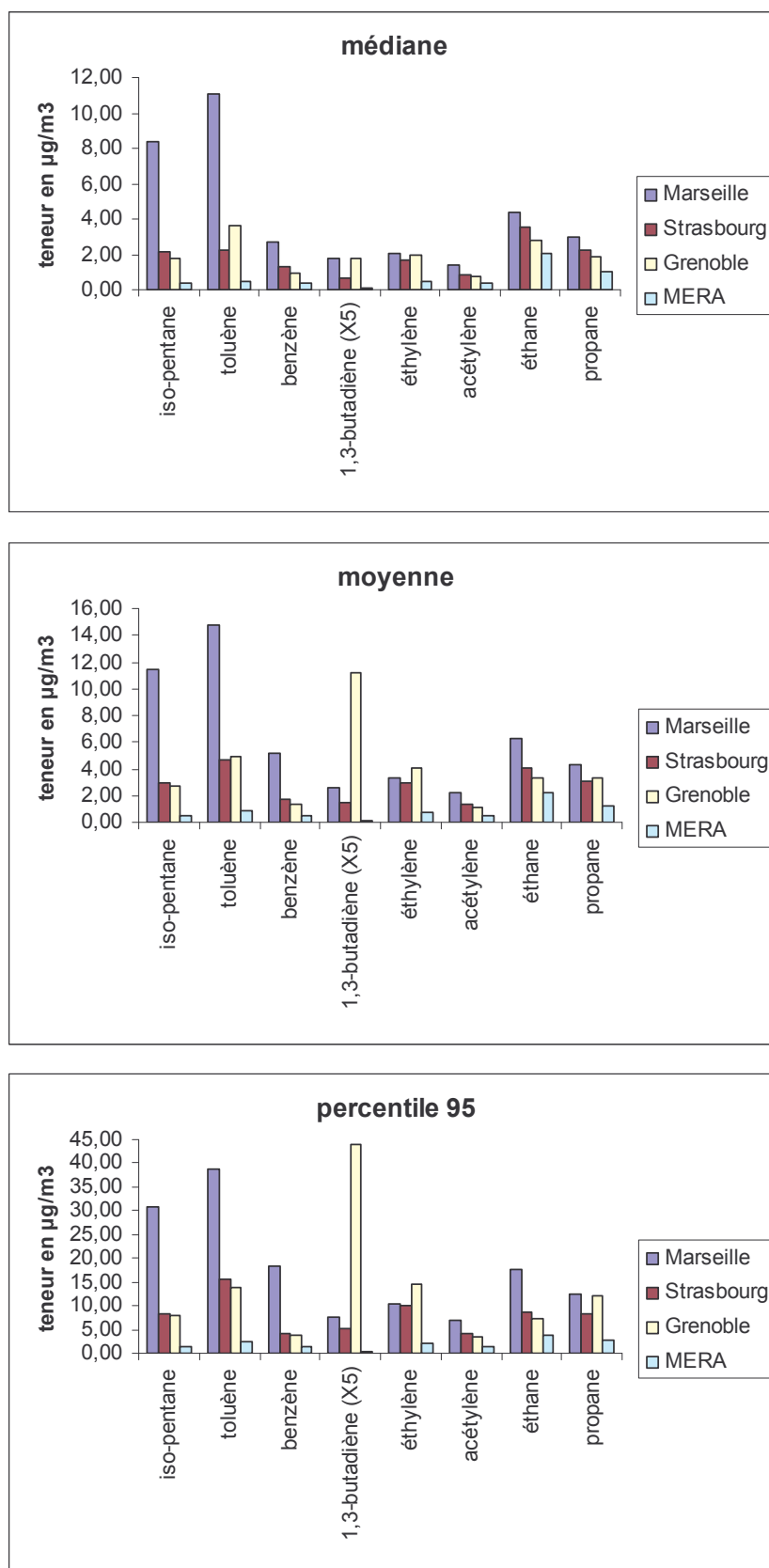


Figure 3.1 : Evolution des descripteurs (médiane, moyenne, P 95) des composés singuliers

Par contre son percentile 95 est supérieur à celui de Grenoble et bien moins en retrait par rapport à celui de Marseille. Par conséquent, il est possible de conclure 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 avant le caractère industriel des émissions à l'origine des teneurs en toluène mesurées sur le site de 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 et de manière encore plus flagrante pour le 1,3-butadiène de Grenoble.

Une double comparaison, à la fois en terme de descripteur mais aussi de composé de référence, permet aussi de mettre en avant le caractère singulier de l'évolution des teneurs en un composé. La double comparaison intervient lorsque l'on regarde en plus de l'évolution de la médiane, de la moyenne et du percentile 95 d'un composé, l'évolution des descripteurs d'un composé ayant globalement les mêmes sources.

Par exemple, les composés tels que l'éthylène et l'acétylène, composés issus majoritairement des combustions, sont très corrélés ( $R^2 \geq 0,80$ ) et suivent une progression médiane-moyenne-percentile 95 relativement similaire. Or, sur la figure 3.1, nous pouvons constater que pour le site de Grenoble, l'éthylène n'a pas le même profil de variation que l'acétylène. Ceci nous montre qu'une source émettant plus d'éthylène que d'acétylène est à l'origine de la majorité 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.

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 3.1 que l'évolution de ses descripteurs ne suit pas celle des descripteurs du propane mesuré sur les sites de Marseille 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 de pointer avec plus de précision. D'autres exploitations ultérieures telles que les évolutions spatio-temporelles nous permettront certainement de la préciser.

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

#### **3.3.1. 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 nos trois 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

### 3.3.1.1. 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 et en été a été étudiée. Le nombre de composés mesurés sur le site de Marseille étant plus important que sur les deux 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 3.2.

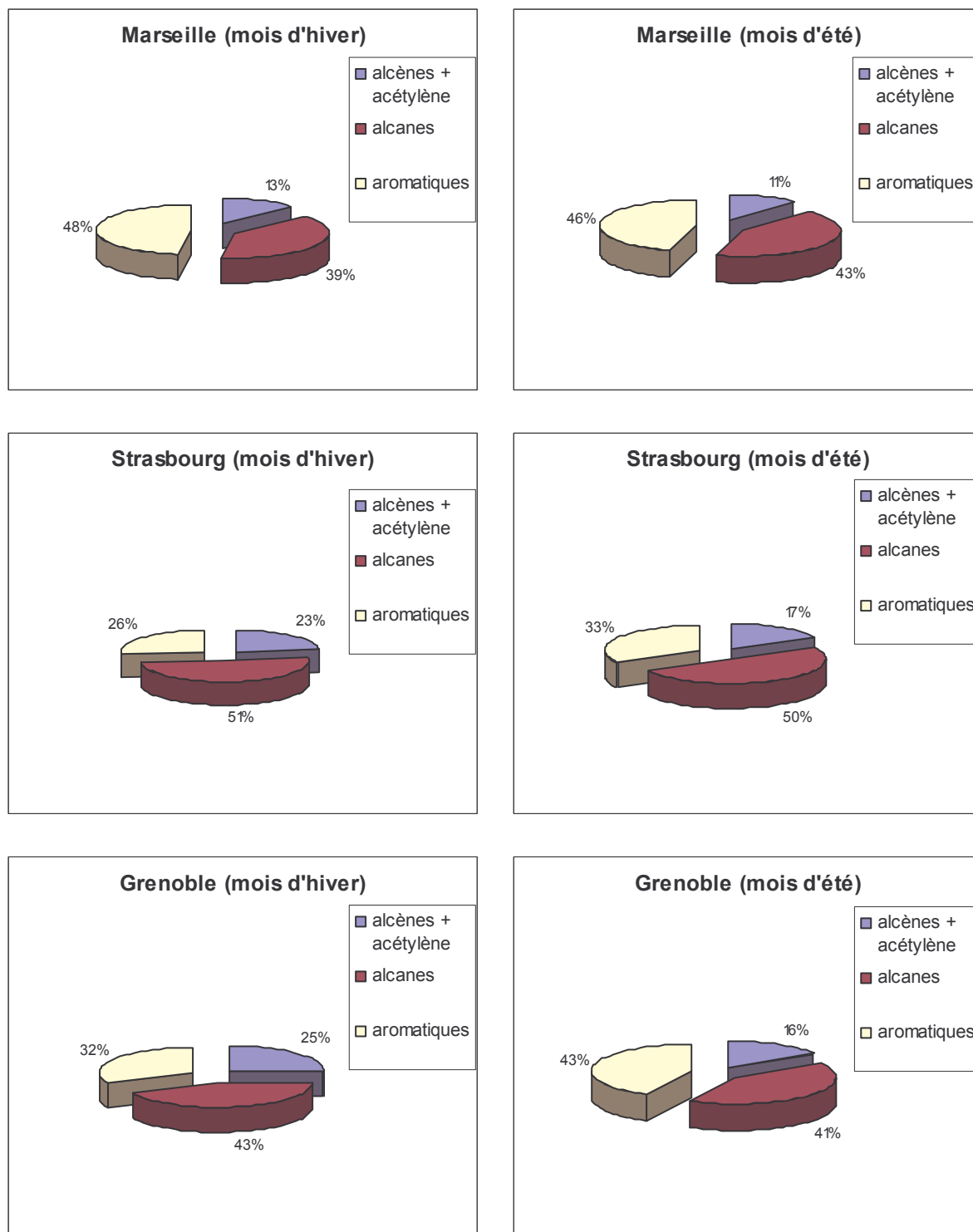


Figure 3.2 : Répartition saisonnière des différentes familles de composés

D'après la figure 3.2, la répartition par famille de composés est spécifique de chaque site de mesure. Le site de Marseille est le celui qui est le moins affecté par la saisonnalité. Les 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 qui est le principal émetteur de ce type de composé.

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. 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.

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

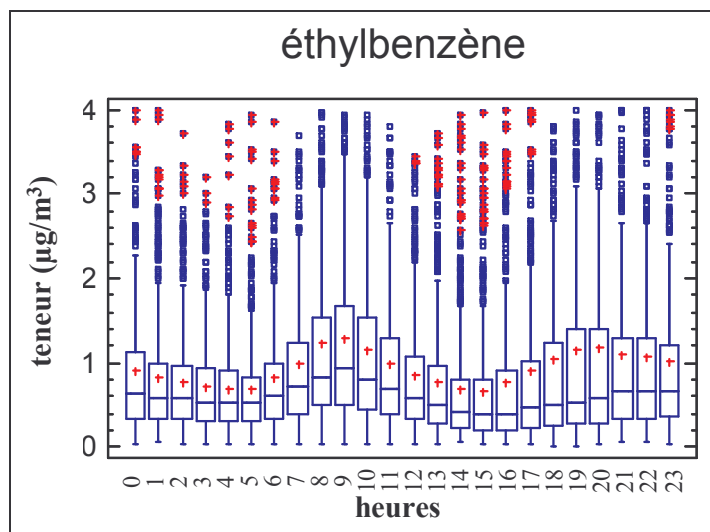
#### **3.3.1.2.1. Evolution générale : évolution dominée par les sources liées au trafic automobile**

Quel que soit le site, la grande majorité des composés présente un profil identique doté d'une « double vague » avec un fort accroissement des valeurs entre 8 et 10h du matin puis un 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 3.3, 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. Les deux zones d'accroissement des teneurs ne sont pas tout à fait identiques d'un site à l'autre. Par exemple, les maxima des teneurs sont enregistrés sur une plus longue période sur le site de Marseille (de 8 à 11h) par rapport aux sites de Grenoble ou de Strasbourg. La situation géographique de ce site vis à vis d'une importante voie de circulation et la prépondérance des sources dont les origines sont le trafic automobile sont à l'origine de ce phénomène. Ainsi le profil des variations journalières est intimement lié non seulement à la nature des sources mais aussi à la proximité de ces mêmes sources.

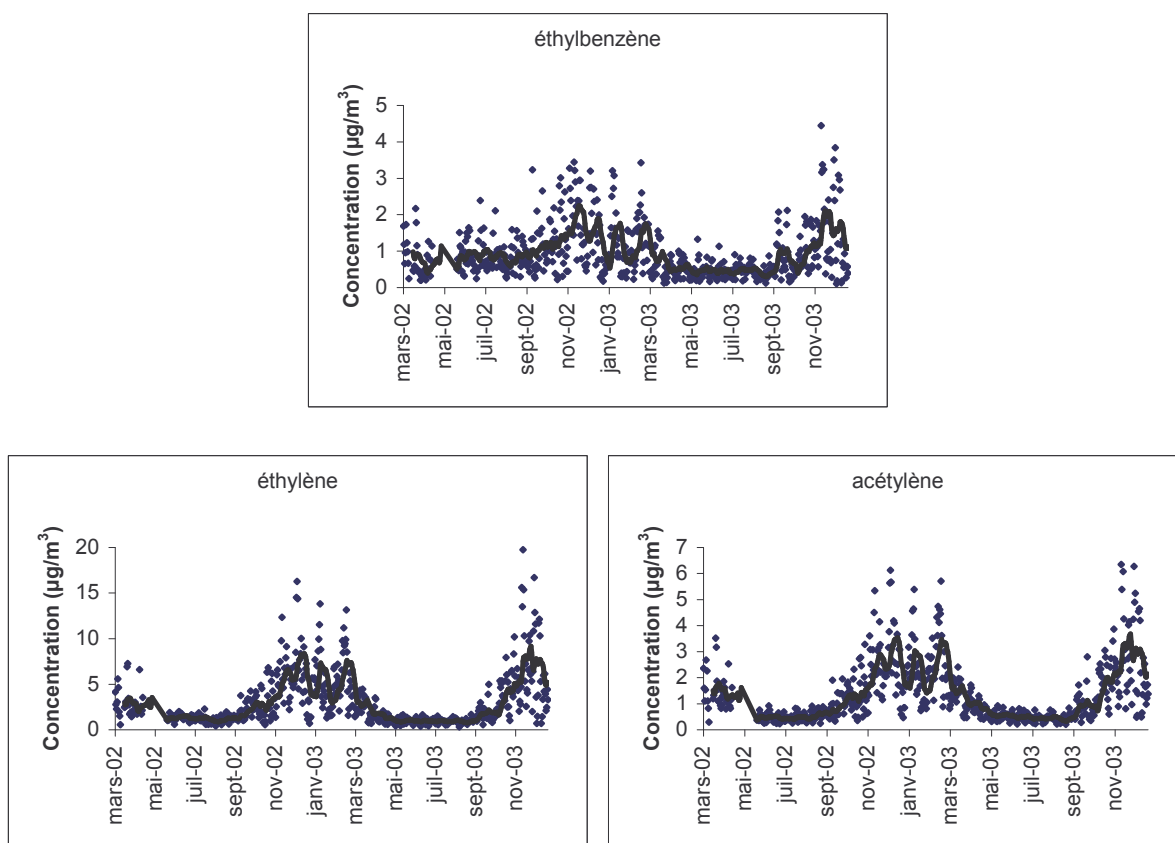
L'évolution saisonnière de ces composés est marquée par des teneurs plus fortes l'hiver que l'été dues à une activité hivernale accrue mais surtout à une hauteur de couche de mélange environ 2,5 fois plus importante l'hiver (Atmospheric chemistry and physics, 1997). Les composés légers sont plus sensibles à ce phénomène avec une variation saisonnière bien plus marquée que pour les composés lourds à cause, notamment, d'émissions hivernales (combustion accrue due au chauffage) et d'une réactivité moins importante (cf. figure 3.4). En outre, la dispersion des teneurs



moyennes journalières en période estivale est moins importante pour les composés légers.



**Figure 3.3 : Evolution journalière type d'un composé issu majoritairement d'une source liée au trafic automobile**



**Figure 3.4 : Comparaison de l'évolution saisonnière de composés lourds et légers**

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.

### 3.3.1.2.2. Evolution dominée par les sources surfaciques

Les sources surfaciques sont des sources constituées de multiples micro-sources de telle sorte qu'il n'est pas possible de les dénombrer indépendamment. Ainsi, ces sources sont considérées comme étant uniformes sur une aire d'étude donnée. Pour illustrer les évolutions liées à ces sources surfaciques, nous avons décidé de prendre l'exemple de l'évolution temporelle de l'éthane et du propane. Ces deux composés sont notamment issus des fuites de gaz naturel, une des sources surfaciques les plus couramment rencontrée (cf. figure 3.5).

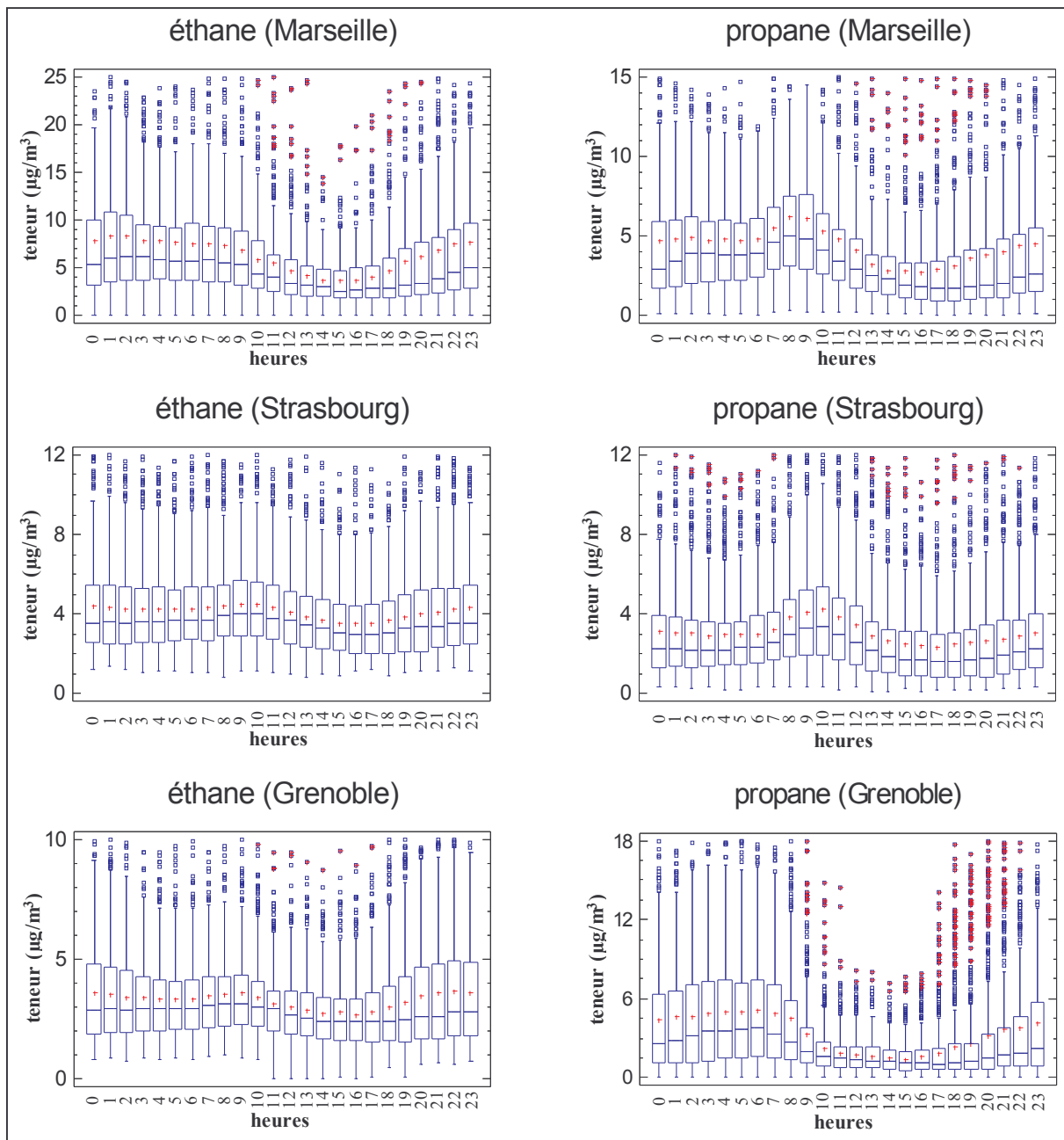


Figure 3.5 : Evolution journalière des deux principaux composés issus des fuites de gaz naturel

L'éthane présente quel que soit le site un profil stable avec des valeurs sensiblement plus fortes la nuit qu'au cours de la journée. Ces profils journaliers pourraient être dus à la conjonction de deux phénomènes : la variation de la hauteur de la couche de mélange et la variation journalière de la consommation du gaz de ville (diminution du chauffage dans la journée). En effet, si les sources principales de ces composés sont les fuites diffuses du gaz de ville, alors la hauteur de mélange plus basse et plus stable la nuit conduira à un tel profil (phénomène estival). De même, si la source principale de ces composés est le chauffage urbain, alors les teneurs seront plus faibles dans la journée quand la température sera plus élevée (phénomène hivernal). Le cas du propane est sensiblement différent. En effet, les teneurs mesurés sur le site de Marseille et de Strasbourg présentent un profil avec une vague aux alentours de 9-10h du matin laissant penser que ce composé est aussi soumis aux influences d'une source qui pourrait être le trafic automobile. A contrario, le propane mesuré sur le site de Grenoble présente le même profil que l'éthane (même si celui-ci est beaucoup plus accentué) caractéristique des sources surfaciques et d'une hauteur de mélange plus basse et plus stable la nuit. Ainsi le caractère singulier des descripteurs de ce composé mis en avant précédemment (paragraphe 3.2.3.) est expliqué.

### **3.3.1.2.3. Evolution dominée par les sources biogéniques**

Parmi tous les composés mesurés sur les 3 sites, l'isoprène est le seul à posséder une source biogénique. En effet, les végétaux produisent ce composé en présence de lumière et lorsque la température s'élève (Guenther et al., 1993). Ainsi, l'évolution journalière et les quantités émises sont caractéristiques de l'exposition du site, de la latitude et de la quantité et de la proximité de la flore environnante. Contrairement à ce qui aurait pu être envisagé, les trois représentations de l'évolution des teneurs de l'isoprène ne sont pas identiques (cf. figure 3.6). Si le résultat pour Marseille et Grenoble est bien celui attendu, augmentation des teneurs avec la présence des fortes teneurs en journée quand la luminosité est maximale, l'évolution des teneurs sur le site de Strasbourg est caractérisée par de faibles valeurs et une double vague. Ceci est un phénomène rare car cela signifie que les teneurs seraient donc issues de l'activité anthropique et non pas de l'activité biogénique. L'isoprène est un composé qu'il est possible de retrouver en petite quantité (inférieure à 1%) dans les émissions dues à l'échappement automobile (Borbon, 2001). Ainsi en l'absence de sources importantes d'origine biogéniques (arbre et végétations diverses), l'évolution journalière de ce composé sera soumise à l'évolution des émissions dues au trafic automobile. Nous avons tout de même tenté de mettre en avant le caractère biogénique des teneurs de l'isoprène mesuré sur le site de Strasbourg en discriminant teneurs estivales et teneurs hivernales. A titre comparatif, le même travail a été effectué avec les données de l'isoprène mesuré à Marseille et Grenoble. Les profils estivaux sont, pour les trois sites, quasi identiques aux profils globaux. Ceci nous montre la prépondérance des teneurs estivales dans les profils de variations journalières. A l'opposé, les représentations graphiques de l'évolution journalière de l'isoprène sur les trois sites de mesure présentent un profil identique : le profil à « double vague ». Ainsi, avec une durée d'ensoleillement plus courte et une température plus basse, l'influence des sources biogéniques décline au profit des sources anthropiques. Par conséquent, les représentations graphiques de l'évolution journalière estivale et hivernale de l'isoprène sont quasi identiques à celle de l'évolution journalière globale et nous pouvons ainsi conclure à la large

prédominance des sources liées au trafic automobile dans les teneurs en isoprène sur le site de Strasbourg.

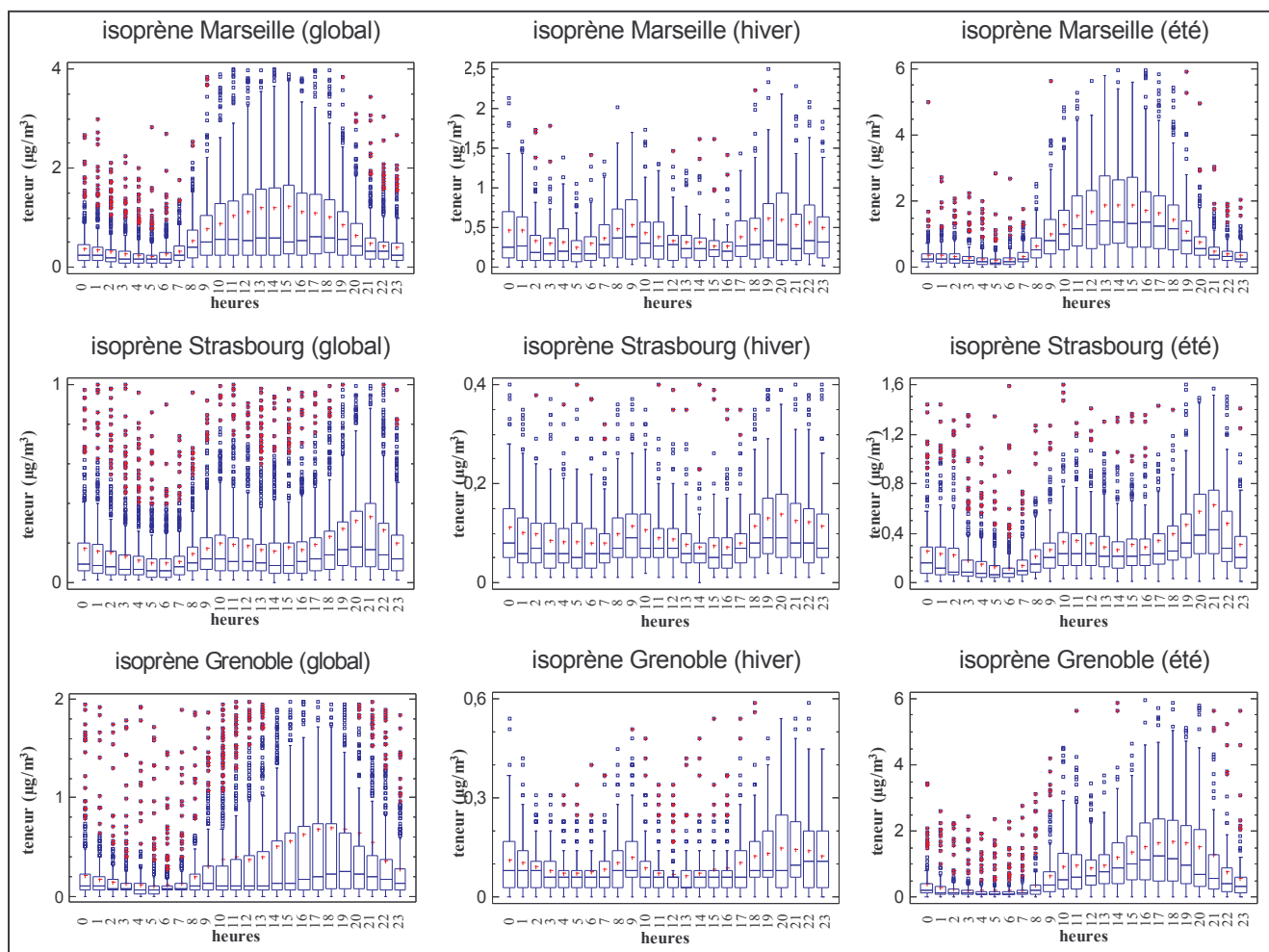


Figure 3.6 : Comparaison de l'évolution journalière des teneurs en isoprène sur les trois sites de mesure

#### 3.3.1.2.4. Evolution régie par les sources industrielles

L'influence des sources industrielles peut être très variables d'un site à un autre et selon la proximité de la source. Pour l'illustrer, nous avons décidé d'étudier le comportement de quelques composés décrivant un profil type.

- Le toluène mesuré sur le site Strasbourg

Ce composé 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 dessus de l'espace interquartile (cf. figure 3.7). Cette observation est révélatrice de la présence de fortes teneurs nocturnes pouvant être liées à une grande source ponctuelle dont les émissions pourraient être, sous certaines conditions de dispersion, orientées vers le site récepteur. Les imprimeries sont reconnues pour émettre un tel composé et deux industries de ce type se trouvent à proximité du site de mesure. Dès lors, il apparaît possible que les émissions liées à l'activité industrielle de ces sociétés soient largement à l'origine des

concentrations mesurées. La rose des vents de ce composé pourra nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse

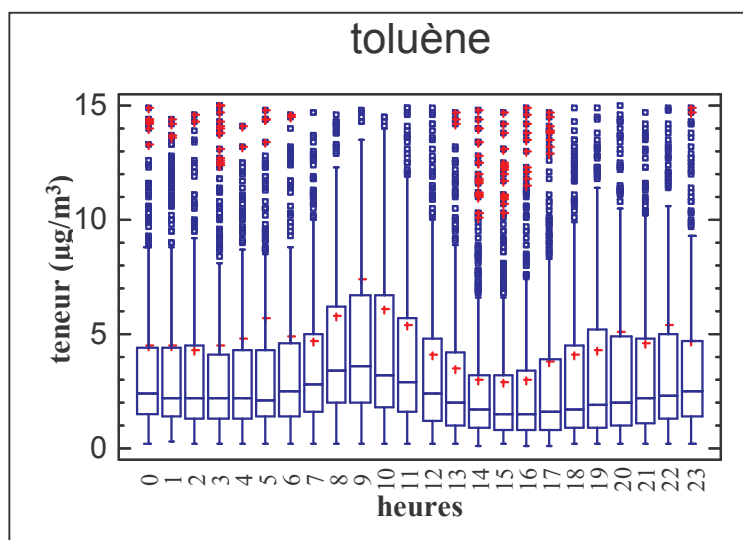


Figure 3.7 : Evolution journalière des teneurs en toluène du site de Strasbourg

□ 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) et d'autre part par des moyennes se trouvant au delà de l'espace interquartile quelle que soit la tranche horaire (cf. figure 3.8).

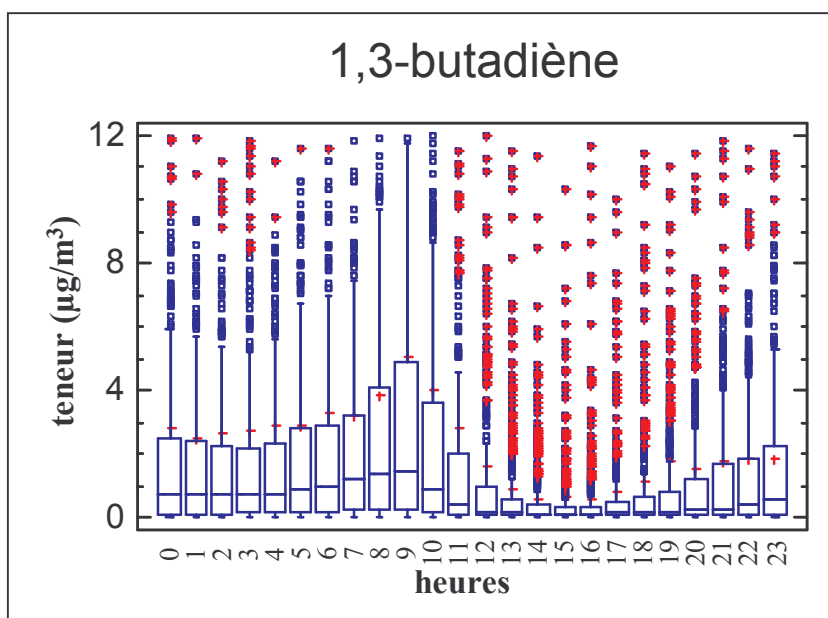
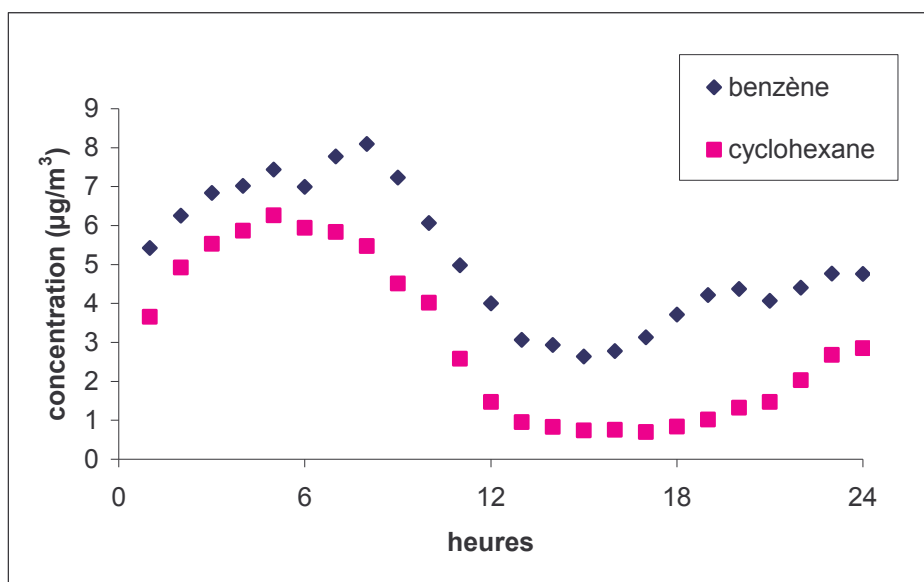


Figure 3.8 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Grenoble

Une source nocturne ou une source dont le panache est ramené essentiellement pendant la nuit par vent favorable pourrait être à l'origine des teneurs enregistrées. Sachant que la société Polimeri Europa Elastomères 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 vents nous permettra d'étayer cette hypothèse.

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

Ces deux composés présentent un profil horaire identique : de très fortes teneurs nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (cf. figure 3.9). 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). Le benzène et le cyclohexane sont donc peut être issus d'une source émettant principalement la nuit ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site récepteur. L'inventaire du paragraphe 2.1.3. nous a permis de mettre en évidence la présence de l'usine chimique ATOFINA. Cette industrie utilisant dans ses procédés de fortes quantités de benzène (les évaporations sont évaluées à 71 kt en 2002 – DRIRE PACA, 2003), 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 vents nous permettra d'infirmer ou d'affirmer cette hypothèse. Lors de l'examen approfondi de la figure 3.9, 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.



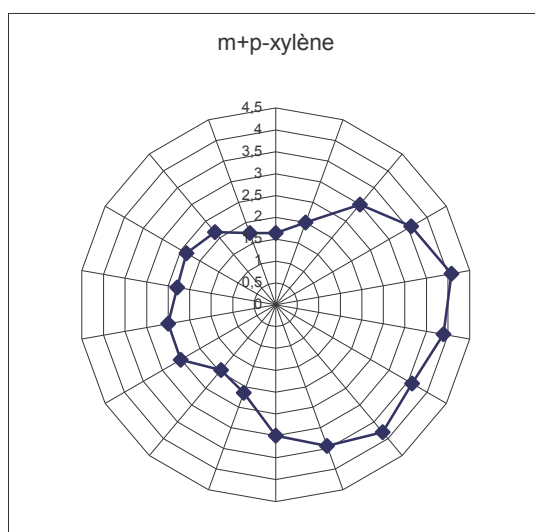
**Figure 3.9 : Variation des concentrations horaires en benzène et en cyclohexane sur le site de Marseille au cours de la journée**

### **3.3.2. Evolution spatiale des teneurs**

Le suivi de l'évolution géographique sera réalisé au travers de l'établissement des roses de pollution. Cette représentation géométrique nous permettra de qualifier chacun des sites en terme de nombre de sources mais aussi nous servira à définir dans certains cas de manière précise les diverses sources à l'origine des teneurs mesurées pour un composé. En effet, la confrontation des observations menées au travers des roses de pollution avec les inventaires des différentes sources réalisés au chapitre 2 permettront d'attribuer à certains composés des sources précises. Les roses de pollution seront divisées en secteur de 10° pour Marseille 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. Les profils géographiques des concentrations ont été tracés pour l'ensemble des composés des trois sites de mesure.

#### **3.3.2.1. Site de Grenoble**

Contrairement aux deux autres sites de mesures, les profils des roses de pollution sont très voisins pour tous les composés (cf. figure 3.10). Les concentrations maximales sont observées pour la direction Est. Cette direction correspond à la localisation de la départementale 64 dans le village de Champagnier ainsi qu'à une partie résidentielle de ce même village (cf. paragraphe 2.3.2). Il apparaît donc probable que la majorité des émissions de COV leurs soit dues. Cependant parmi les 30 composés mesurés, 4 présentent des profils géographiques sensiblement différents : le 1,3-butadiène, l'heptane, l'octane et l'ortho-xylène.

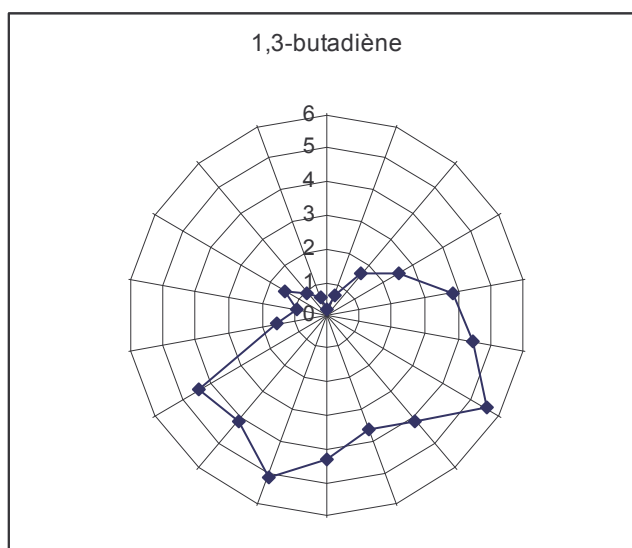


**Figure 3.10 : Empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble**

#### □ Le 1,3-butadiène

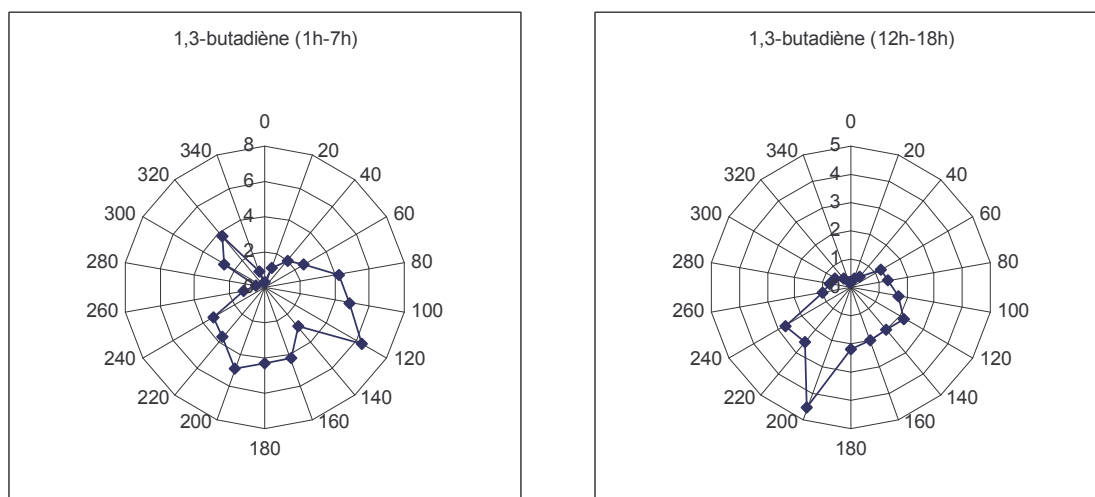
Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour tout le secteur sud de la rose des vents (cf. figure 3.11). Ce composé étant relativement peu présent dans les profils associés aux principales sources (échappements automobiles, combustion, stockage et distribution d'hydrocarbures,...) et les concentrations 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 présent. Sachant que la société

Polimeri Europa Elastomères se trouve dans le secteur Sud et qu'elle est reconnue pour émettre ce composé (SPIRAL), il apparaît que les émissions liées à l'activité industrielle de cette société soient largement à l'origine des concentrations mesurées.



**Figure 3.11 : Rose de pollution du 1,3-butadiène**

Pour confirmer la thèse émise précédemment selon laquelle une source nocturne ou une source dont le panache est ramené essentiellement pendant la nuit par vent favorable pourrait être à l'origine des teneurs enregistrées, nous avons tenté de discriminer la rose de pollution en 2 roses : une rose établie à partir des données nocturnes et une autre établie à partir des données diurnes (cf. figure 3.12). Pour cela, deux plages horaires de 6 heures ont été choisies en fonction des résultats précédents et de la figure 3.8.



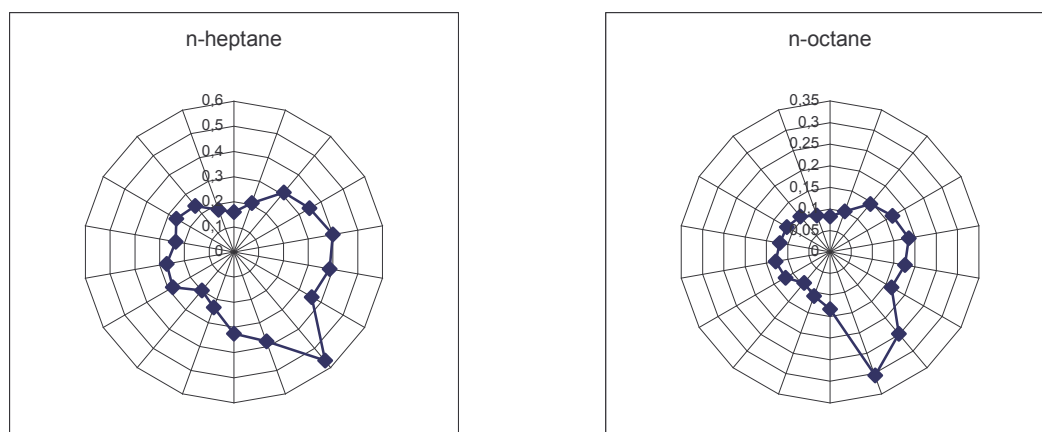
**Figure 3.12 : Discrimination des valeurs nocturnes et diurnes pour le 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble**

D'après la figure 3.12, il est possible de constater que les valeurs diurnes sont très largement influencées par les émissions de l'usine Polimeri Europa Elastomères. Par contre, les valeurs nocturnes (plus importantes en termes de concentrations) sont à la fois dues à cette usine mais aussi à une autre source située direction Sud-Sud-Est dont nous ne pouvons pas préciser la nature.



### □ L'heptane et l'octane

Ces deux composés possèdent une rose des vents très voisine. Le maximum des teneurs est obtenu pour une direction de vent Sud-Sud-Est c'est à dire en direction du groupement d'usines composé de l'usine CEZUS, Air liquide, RSA le rubis et Atofina.

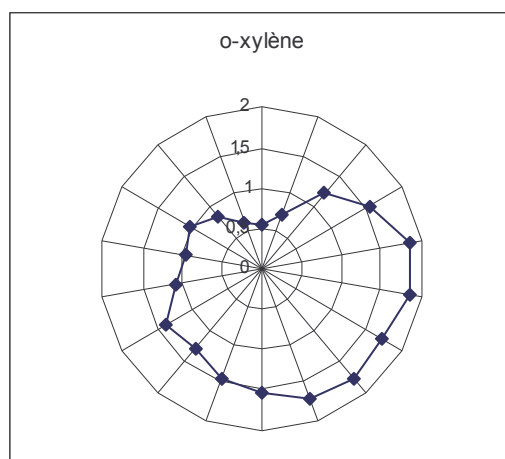


**Figure 3.13 : Rose de pollution de l'heptane et de l'octane**

Ces deux composés sont des alcanes linéaires, famille de composés généralement associés aux coupes pétrolières. Ces usines ne rejetant pas à priori ce genre de composés, il est difficile d'attribuer à une activité précise l'origine de ces teneurs.

### □ L'ortho-xylène

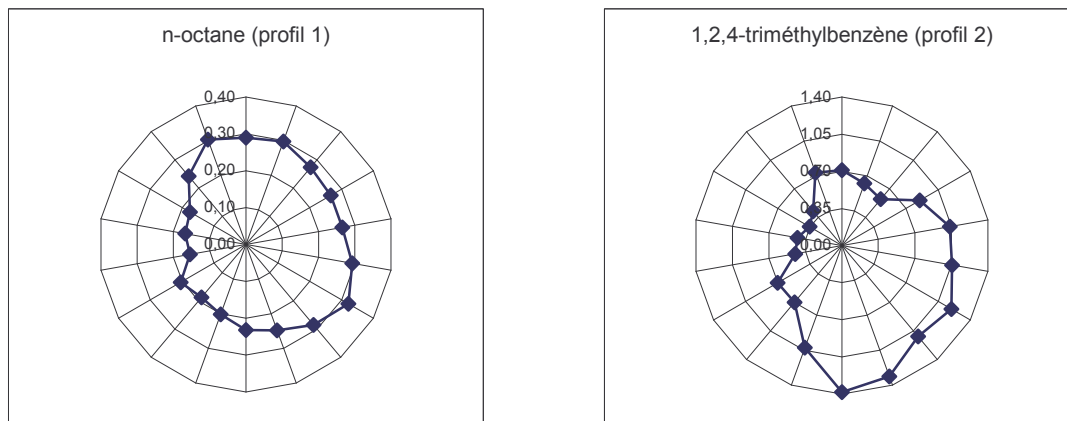
L'ortho-xylène possède un profil caractérisé comme la somme du profil « type » de l'ensemble des composés et du profil du 1,3-butadiène. Compte tenu des sources potentielles se trouvant à proximité du site de mesure et du profil « type » que présente l'éthylbenzène, composé auquel il est habituellement fortement corrélé, aucune explication ne peut être, de prime abord, fournie. Une partie de la réponse pourrait résider dans le fait qu'il existe une coélution entre l'ortho-xylène et l'heptanal. Ainsi le profil résulterait de la somme des concentrations de ces deux composés. Il conviendra de s'assurer que les sources potentielles à l'origine des concentrations en 1,3-butadiène pourraient être également associées à l'heptanal.



**Figure 3.14 : Rose de pollution de l'ortho-xylène**

### 3.3.2.2. 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 (cf. figure 3.15).

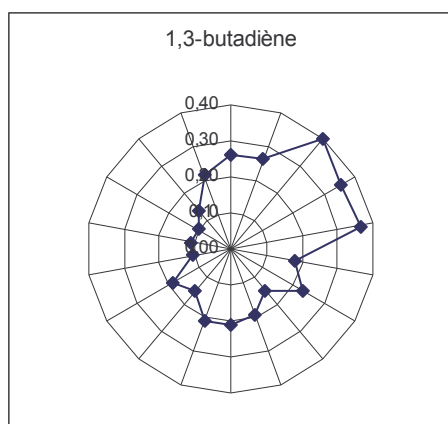


**Figure 3.15 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Strasbourg**

De manière générale, les composés de la famille des alcanes auront le profil 1 tandis que les aromatiques et les alcènes auront 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 des vents (cf. figure 3.16). Son profil journalier avait montré de très faibles teneurs accompagnées de très fortes valeurs au cours de la nuit. Il en avait été conclu que ce composé était certainement issu d'une source nocturne ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site receptrice. Or, la rose des vents de ce composé pointe en direction de l'usine BAYER 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 3.16 : Rose de pollution du 1,3-butadiène**

□ Le toluène

La rose des vents pointe en direction du Sud (cf. figure 3.17), direction où se trouve l'imprimerie Quebecor. Les imprimeries étant reconnues pour émettre un tel composé, il est dès lors possible d'affirmer que les émissions liées à l'activité industrielle de cette imprimerie soient en partie à l'origine des concentrations mesurées.

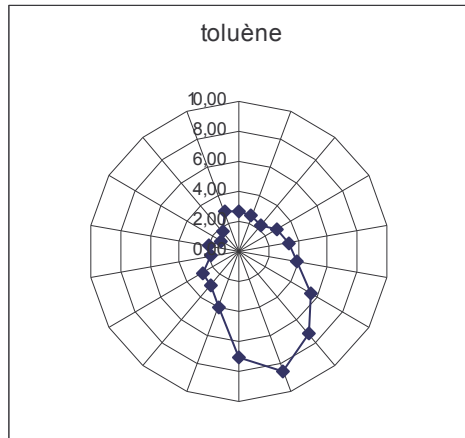


Figure 3.17 : Rose de pollution du toluène

### 3.3.2.3. Site de Marseille

Les 53 COVNM mesurés sur le site du Prado, présentent, compte tenu du tissu urbain dense et varié en terme de diversité de sources, tout un panel de profil de roses de pollutions. Il se dégage tout de même trois profils type (cf. figure 3.18) et plusieurs profils singuliers. Globalement, les alcanes et les alcènes présentent le profil 1 et les aromatiques le profil 2. Par la suite, nous avons choisi d'étudier des profils des composés déjà mis en évidence lors de l'étude des variations temporelles des teneurs et aux composés susceptibles d'être issue d'une source autre que le trafic automobile.

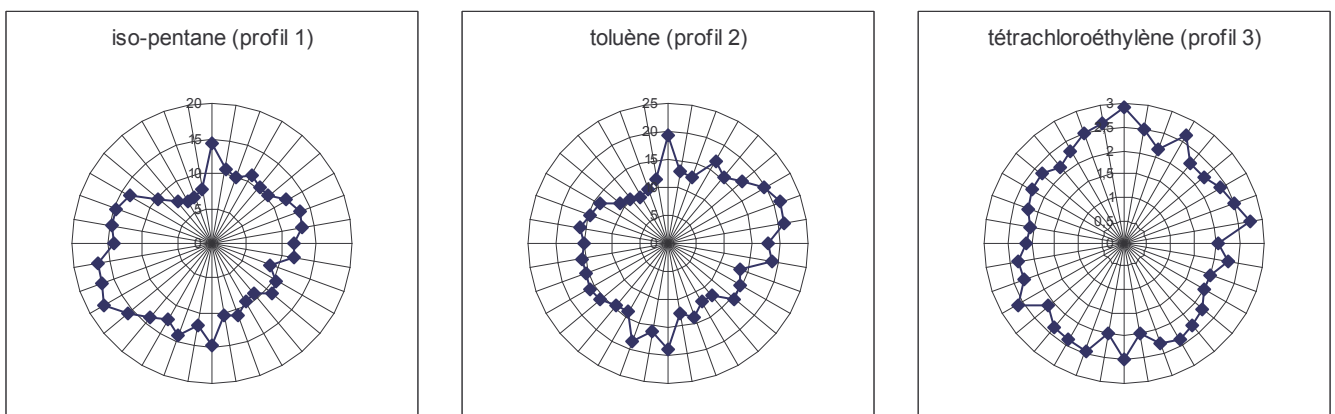
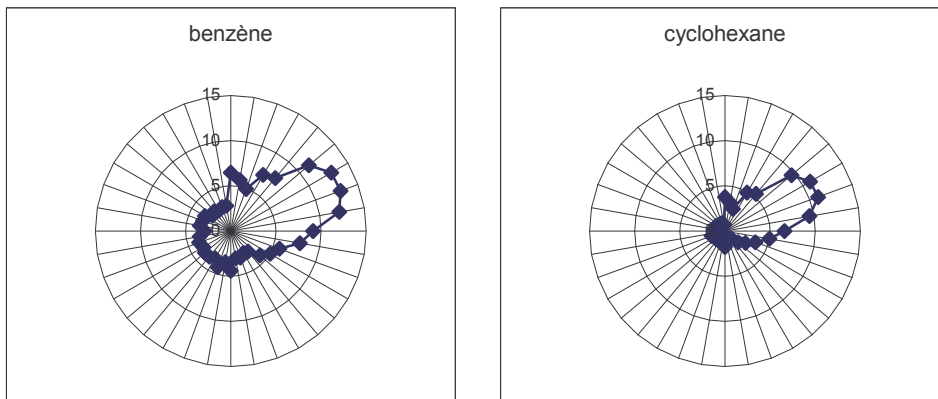


Figure 3.18 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Marseille

### □ Le benzène et le cyclohexane

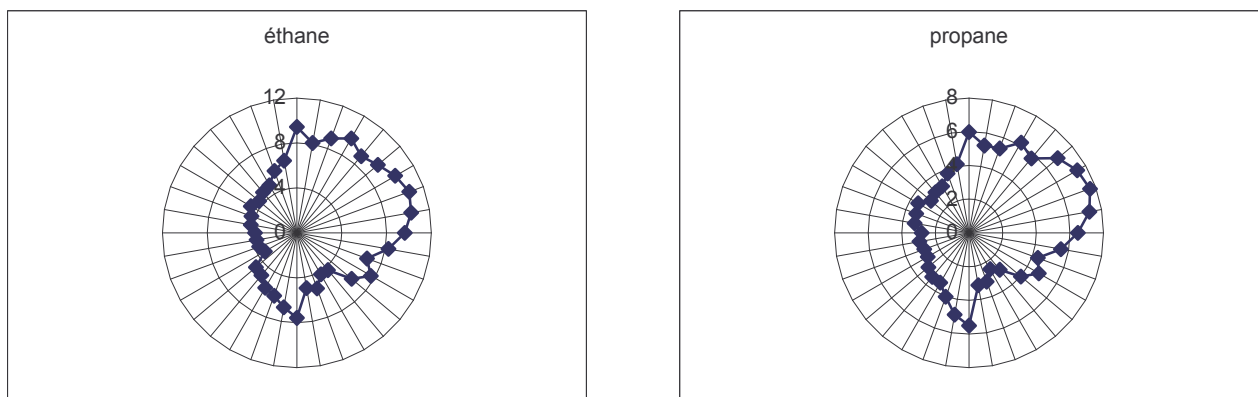
Les roses des vents de ces deux composés indiquent clairement une direction de vent Nord-Est pour laquelle leurs teneurs les plus élevées sont mesurées (cf. figure 3.19). Dans cette direction se trouve la vallée de l’Huveaune ou se situe l’usine ATOFINA dont les process utilisent notamment le benzène (émission évaluée à 71 kt en 2002, selon la D.R.I.R.E). Lors de l’étude de la variation temporelle du benzène et du cyclohexane, il avait été mis en évidence que les fortes teneurs pour ces composés étaient mesurées en majorité la nuit. Or, comme nous l’avons précisé dans le chapitre 2, sur la ville de Marseille, certaines nuits calmes souffle la brise de terre qui est ici un vent d’Est. Ainsi les émissions de l’usine seraient transportées par la brise de terre, la nuit, le long du couloir de l’Huveaune jusqu’au site de mesure.



**Figure 3.19 : Rose de pollution du benzène et du cyclohexane**

### □ L'éthane et le propane

L'éthane et le propane possèdent un profil avec des valeurs maximales dans tout le secteur Nord-Est (cf. figure 3.20). La discontinuité dans la forme de ces roses de pollution, laisse penser que celles-ci sont les représentations des émissions de plusieurs sources présentes dans ce secteur géographique. Généralement, les sources de ces composés sont attribuées aux fuites diffuses du gaz de ville, à la combustion résidentielle et commerciale (chauffage urbain) et aux échappements automobiles. Hors le tissu urbain local est relativement uniforme et ne doit pas permettre l'obtention d'un profil aussi orienté. Le scénario d'une importante fuite de gaz est très improbable ; la piste d'une autre source pour ces deux composés est donc possible.



**Figure 3.20 : Rose de pollution de l'éthane et du propane**

## Conclusion et perspectives

Ce rapport nous a permis d'exposer les premiers travaux effectués sur les jeux de données fournis par les AASQA. L'objectif étant 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 des COVNM aux concentrations ambiantes.

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

Le bilan concernant la mesure des COV dans le monde a mis en évidence l'utilisation de techniques analytiques variées notamment au niveau de l'échantillonnage (canisters, tubes contenant des adsorbants et la technique « 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, les modèles de type source-récepteur ont été décrits en terme de données d'entrées et de données de sorties. En outre l'aspect mathématique des trois modèles type source-récepteur a été expliqué. D'après la littérature, le modèle PMF est celui qui permet d'obtenir les résultats les plus probants en termes de dénombrement et de détermination de la contribution des sources. Lors de l'utilisation de modèles, nous nous tournerons donc, dans un premier temps, préférentiellement vers la modélisation PMF, ce modèle ayant besoin d'un grand nombre de données mais pas des profils de sources pour réaliser ses calculs.

Le deuxième chapitre a permis, dans un premier temps, de caractériser nos aires d'études : les sites ont été décrits en termes de sources proches et de sources lointaines. Les niveaux d'émissions des industries ont été notés lorsque cela a été possible. 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, 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 trois bases de données réunissent plus de 1 200 000 données de concentrations en COV.

Le troisième et dernier chapitre présente l'exploitation descriptive qui a été réalisée sur les trois jeux de données. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de nos trois sites de mesure et des données collectées

antérieurement sur des sites du Nord de la France a été effectuée. L'exposition de nos sites aux sources de COV a ainsi pu être quantifiée. Le site de Marseille présente ainsi 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. Des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été relevées pour le site de Marseille. Durant la nuit, la terre se refroidit rapidement tandis que la mer garde sensiblement la même température. Il résulte de cela une brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille. Les teneurs nocturnes ont donc 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. En dernier lieu, 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 démontrée. Pour le site de Strasbourg, compte tenu du profil à double vague, les teneurs en isoprène ne semblent pas issues majoritairement des sources biogéniques.

L'ensemble des travaux présentés dans ce rapport a permis d'une part une meilleure connaissance des jeux de données, nous permettant ainsi d'attribuer certaines sources pour quelques composés. Les perspectives de travail se divisent donc en 2 axes :

- poursuivre les analyses descriptives simples sur des jeux de données plus ciblés et particulièrement sur des pas de temps ou des secteurs géographiques réduits ou pour certains composés,
- travailler avec d'autres méthodologies et d'autres outils mathématiques et statistiques.

Ainsi, le second point permettra le dénombrement et la détermination de la contribution des sources. Différents modèles visant à déterminer cette dernière seront utilisés sur des jeux de données choisis notamment grâce aux analyses descriptives présentées dans cette étude. A terme les résultats fournis par les modèles PMF, CMB et UNMIX permettront une meilleure connaissance de l'exposition des sites aux COV avec des contributions de sources chiffrées. Le résultat de ces différentes modélisations seront comparés au regard des incertitudes associées. Enfin, les résultats seront confrontés aux inventaires d'émission. Une critique (représentativité de la maille, déplétion due à l'activité photochimique, absence de variations temporelles, ...) et une éventuelle validation de ces derniers pourra être ainsi faite.

## Références

**Alsace Nature**, Alsace Nature infos n°33 disponible sur <http://alsace.nature.free.fr>.

**Atkinson R.**, (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and Nox, *Atmospheric Environment*, 2063-2101.

**Badol C.**, (2003), Etude du comportement des COVNM sur une zone urbaine sous influence industrielle : l'agglomération de Dunkerque, *Rapport de fin de deuxième année de thèse*

**CITEPA**, Emissions dans l'air - Données annuelles nationales disponible sur <http://www.citepa.org/>.

**Décret n°2002-213 du 15 février 2002**, (2002) relatif à la « Surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites », JO 42.

**Décret n°98-373 du 11 Mai 1998** portant publication du protocole à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à la longue distance de 1979 relatif à la lutte contre les émissions des composés organiques volatils ou leurs flux transfrontières, fait à Genève le 18 Novembre 1991 et signé par la France le 19 Novembre 1991.

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

**Directive Européenne 2002/3/CE, (2002)** relative à « l'ozone dans l'air ambiant » *Journal officiel des Communautés Européennes*, L67

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

**DRIRE PACA**, La qualité de l'air en PACA, disponible sur <http://www.drire.gouv.fr/>

**Guenther A.B., Zimmerman P.R., Harley P.C.**, (1993) Isoprene and monoterpenes emission rate variability: model evaluations and sensitivity analysis, *Journal of Geophysical research*, 98, 12609-12671.

**Seinfeld J.H., Pandis S.N.**, (1997) *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1326p.

**SPIRAL**, La campagne 2003 d'information, disponible sur <http://www.lyon-spiral.org/>

**Société Française de Chimie**, La production française de caoutchouc, disponible sur <http://www.sfc.fr/>.

**Tranchant J., Gardais J.F., Gorins P. et al.**, (1982) *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 3<sup>e</sup> édition, Paris, 504p.

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

**Zou S.C., Lee S.C., Chan C.Y., Ho K.F., Wang X.M., Chan L.Y., Zhang Z.X.,** (2003) Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, in press.



## ANNEXES

## ANNEXE 1 : Intégralité de la partie bibliographique

### 1. Généralités

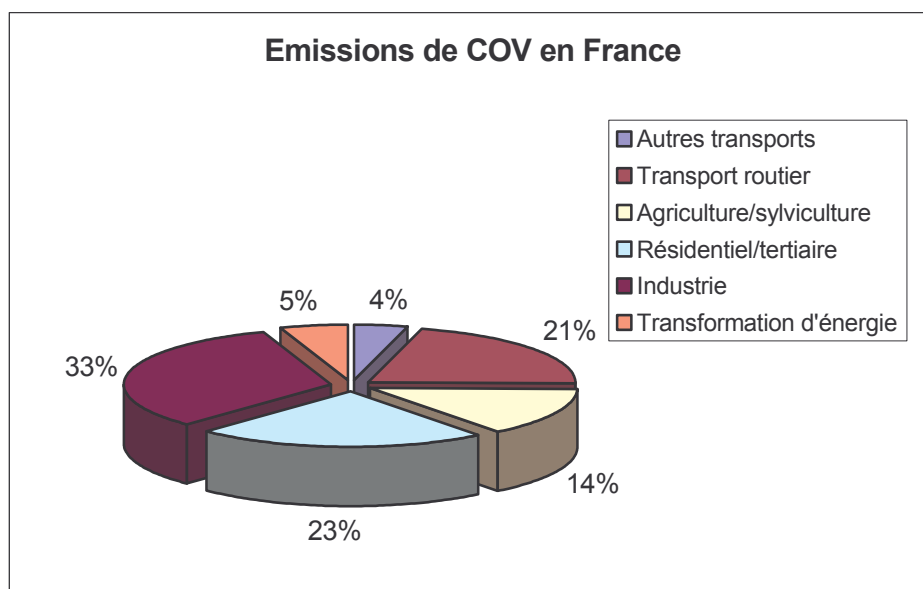
#### 1.1. Les COV : définition, sources, diffusions, actions et conséquences

##### 1.1.1. 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 site Internet du CITEPA). Les familles de composés qui participent le plus fortement aux émissions nationales totales sont les alcanes, les alcènes et les aromatiques.

##### 1.1.2. Sources

A l'échelle planétaire, les sources naturelles de COV représentent 90% des rejets, mais en France, comme dans toutes les régions industrialisées, la part des sources biogéniques diminue au profit des sources anthropiques. La répartition française des émissions par secteur d'activité est donné sur la figure 1.1.



**Figure 1.1 : Répartition des émissions de COVNM issus de sources anthropiques en France métropolitaine pour l'année 2003 (d'après les données CITEPA, 2004)**

Pour notre pays, les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont les transports routiers, l'industrie, l'agriculture, et le " tertiaire " (respectivement 21, 32, 14 et 23%).

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.

Une autre classification en fonction des sources montre l'importance de l'utilisation des solvants et autres produits dans l'émission des COVNM puisqu'elle représente 22% des émissions. Dans ce groupe, les alcanes, les alcools et les aromatiques représentent la majorité des émissions. Ainsi, les COV sont largement utilisés dans l'industrie pour leur capacité à s'évaporer après utilisation à des fins de nettoyage, de mélange, d'applications de pigments et autres. A titre d'exemples, il est possible de répertorier leur utilisation dans les domaines aussi variés que le traitement de surface, le dégraissage, la fabrication de peintures, colles et encres, l'imprimerie, la pétrochimie, l'industrie du caoutchouc et du pneumatique, les textiles, le nettoyage à sec, et enfin l'agroalimentaire. Leur volatilité leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les animaux ainsi que sur l'environnement.

Enfin, depuis trente ans, le développement de nouveaux produits chimiques pour le bâtiment, le mobilier et l'entretien a été très rapide. Ce changement n'a été suivi d'aucun contrôle systématique de la teneur en COV de l'air à l'intérieur des bâtiments. Cependant, les aldéhydes, le formaldéhyde, le benzène, le toluène, les éthers de glycol ont été observés dans l'air intérieur (Tham et al. 2004).

### **1.1.3. 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). D'autres phénomènes peuvent aussi conduire à la diminution de la concentration en COV, comme la déposition humide ou sèche ainsi que la photolyse des COVNM.

#### **1.1.3.1. Les phénomènes de dispersion**

Naturellement, les polluants ont tendance à se diluer peu à peu. Généralement, la dispersion des COV est liée à la fois à une diffusion horizontale et à une diffusion verticale, ces deux événements étant régis par des phénomènes physiques différents.

##### **□ La diffusion horizontale**

La diffusion horizontale est régie par trois phénomènes principaux :

- les vents et les brises ;
- les effets de relief ;
- les gradients thermiques et les îlots de chaleur.

Les vents et les brises permettent un rapide mouvement des polluants atmosphériques. Ils sont spécifiques de chaque région, et ils peuvent soit améliorer la dilution soit participer à une accumulation des polluants en ramenant des masses d'air polluées issues de sources lointaines.

Les reliefs ont eux aussi une grande importance. Une vallée peut ainsi canaliser certaines émissions, alors qu'une chaîne montagneuse peut les arrêter. La végétation tient elle aussi un rôle majeur et en ville la nature et la forme des constructions sont susceptibles d'influencer les écoulements et les mouvements des polluants (rugosité du site).

Enfin, les gradients thermiques influencent grandement la diffusion horizontale des polluants. Le phénomène le plus connu est le phénomène d'îlot de chaleur (généralement urbain). L'air y est plus sec et plus chaud ; modifiant ainsi les flux d'air et par conséquent la diffusion des COV. Un autre exemple de l'effet de température peut être perçu à travers le versant des montagnes. Il y aura une grande différence entre le versant ensoleillé et le versant ombragé avec notamment des phénomènes de convection. Ceci nous renvoie alors aux phénomènes de diffusion verticale.

#### □ La diffusion verticale

La diffusion verticale est liée en partie à la hauteur de la couche de mélange. Cette dernière correspond à la masse d'air comprise entre le sol et l'altitude où se produit la première inversion de température. Elle est caractérisée par des phénomènes de turbulence et de convection, ce qui lui assure une grande capacité à brasser les masses d'air. Sa valeur, très variable au cours de la journée, est maximale en milieu de journée. Cette valeur extrême correspond aussi à une plus grande valeur d'instabilité. Par opposition, la nuit la couche de mélange devient très stable ; elle possède alors une épaisseur très faible (quelques dizaines de mètres). Ainsi, pour une émission journalière constante d'un polluant, et en l'absence de diffusion horizontale importante, il sera possible de mesurer une concentration plus élevée la nuit et en début de matinée qu'en pleine journée. Le phénomène des saisons intervient aussi dans l'importance de l'épaisseur de la couche de mélange. L'été celle-ci sera plus étendue que l'hiver. Ainsi, pour une émission annuelle constante d'un polluant, et en l'absence de diffusion horizontale importante, il sera possible de mesurer, pour un polluant, une concentration plus élevée en hiver qu'en été. La saisonnalité intervient donc dans la capacité dispersive des COV. Ceci est aussi vrai pour les réactions photochimiques.

### **1.1.3.2. Les réactions photochimiques**

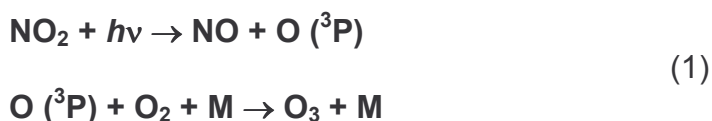
Les réactions photochimiques sont les réactions faisant intervenir les composés issus de réactions chimiques, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère,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

Le principal polluant photochimique est l'ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée). Les COVNM n'ont pas tous la même réactivité vis à vis du radical OH ; leur durée de vie dans l'atmosphère est donc très variable d'un composé à un autre (cf. annexe 2). Leur impact environnemental n'est donc généralement pas limité à la proximité du lieu d'émission, mais peut toucher des régions de type rurale de fond.

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

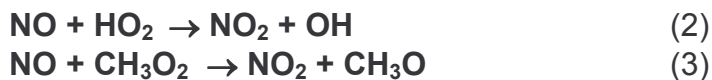
#### 1.1.3.2.1. Facteur cinétique

La cinétique de disparition des COV est intimement liée à la formation des oxydants atmosphériques. Ceux-ci se retrouvent dans l'atmosphère sous forme moléculaire ou radicalaire. En présence de soleil, les catalyseurs majeurs de l'ozone sont les oxydes d'azote : la formation d'ozone survient après la photolyse du dioxyde d'azote à des longueurs d'onde inférieures à 424 nm.

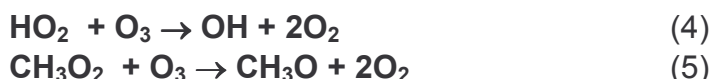


où M est soit une molécule d'oxygène soit une molécule d'azote. Le processus de formation de l'ozone le plus important est celui régi par l'équation (1).

Une fois formée, l'ozone réagit rapidement avec NO afin de régénérer NO<sub>2</sub>. Un état stationnaire s'établit donc entre NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. Une production nette d'ozone ne se fait donc que si des réactions ne consommant pas d'ozone permettent de régénérer NO en NO<sub>2</sub> :

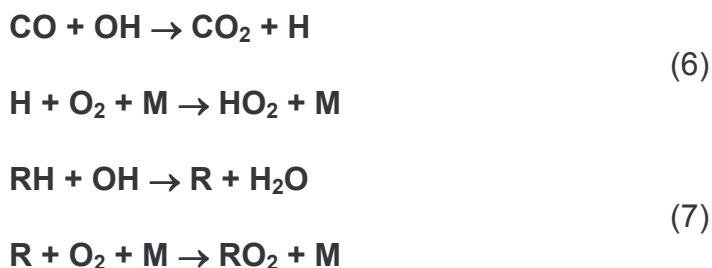


Elles sont cependant concurrencées par des réactions de HO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> avec l'ozone. Les vitesses de réactions de (2) et (3) doivent être supérieures aux vitesses des réactions suivantes :

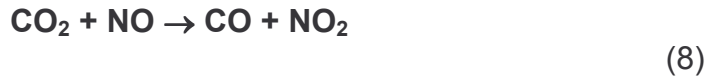


Cela est vérifié lorsque le rapport NO/O<sub>3</sub> est supérieure à 2x10<sup>-4</sup>.

Les radicaux RO, nécessaires à la production d'ozone, sont les produits des réactions d'oxydation des COV par le radical OH, issu de la réaction de la vapeur d'eau avec l'état excité de l'oxygène atomique, résultat de la photolyse de l'ozone (290nm < UV < 310nm).



Ces réactions d'oxydation sont du même type pour les hydrocarbures non méthaniques. Les composés organiques volatils (COV) donnent, après oxydation, des radicaux peroxyde (RO<sub>2</sub>).



Lorsque les oxydes d'azote sont en quantité suffisante, les réactions (6), (7) et (8) contribuent à l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sans consommation d'ozone. L'oxydation des COV, du CO et du CH<sub>4</sub> conduit donc à une production d'ozone. Les équations bilan sont données ci-après.



Il s'agit de processus dont le bilan peut conduire à la production de plusieurs molécules d'ozone (2 à 14 selon la nature de l'hydrocarbure) à partir d'une seule molécule carbonée. La formation de ces radicaux est limitée cinétiquement par les réactions d'initiation des chaînes radicalaires. Un facteur cinétique peut être ainsi défini. A la différence du facteur mécanistique explicité ci-après, seule l'initiation des chaînes radicalaires est prise en compte, c'est-à-dire la réaction des COV avec le radical OH (constituant l'une des réactions du cycle de Chapman, cf. figure 1.2). Ce facteur de réactivité se traduit par la relation suivante :

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

Où,

k la constante de réaction du composé avec OH

M la masse molaire du composé

l'éthylène est le composé référence

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

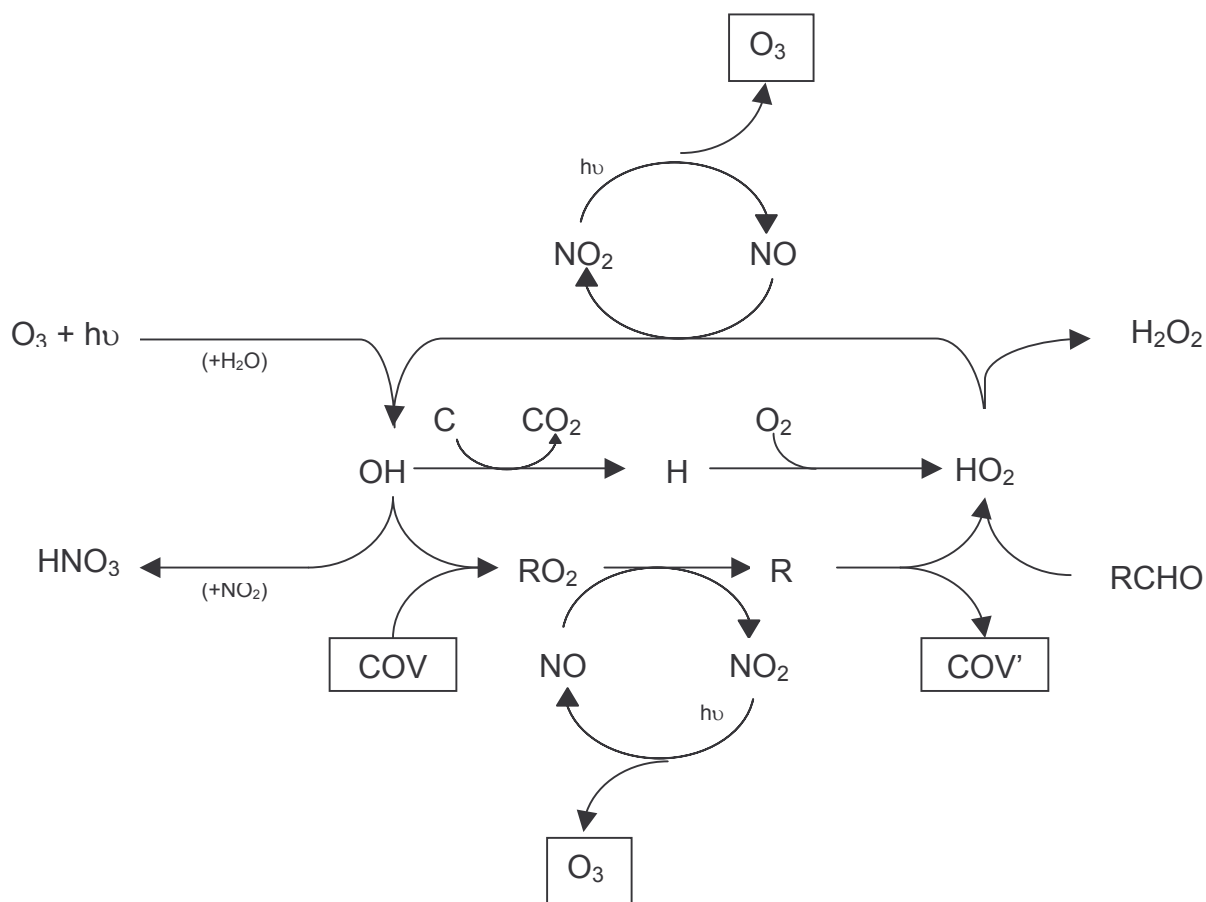


Figure 1.2 : Cycle de Chapman

#### 1.1.3.2.2. Facteur mécanistique

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

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

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

On entend par Potentiel de Création d'Ozone Photochimique la capacité d'un COV donné, par rapport à celui d'autres COV, de créer de l'ozone en réagissant avec des oxydes d'azote en présence de lumière solaire. Cet indice caractérise donc la modification de la production d'ozone photochimique par suite d'une modification de l'émission d'un COV particulier. Il est déterminé à l'aide de la mise en oeuvre de modèles numériques simulant des épisodes de forte production d'ozone sur le Nord de l'Europe.

Le concept de PCOP est notamment très étudié au Royaume Uni par le groupe d'études du scientifique Derwent (Derwent et Jenkins, 1998). Cette méthode utilise le

modèle lagrangien de Harwell développé par cette équipe. Le modèle chimique est basé sur l'ajout successif d'un précurseur de l'ozone (COV) à une situation de référence fixée. La variation des évolutions est alors attribuée à ce précurseur. Pour estimer cette variation, on évalue la différence entre la concentration maximale d'ozone déterminée dans le cas de référence et la concentration d'ozone obtenue lorsqu'on ajoute l'émission du COV étudié. Pour définir une échelle de réactivité relative, il est nécessaire de sélectionner un COV ou un mélange de COV pris comme référence. Dans notre cas, le composé référence est l'éthylène et sa valeur est de 100. Le PCOP dû à un COV s'écrit alors :

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

Où :

$I_{\text{COV}_i}$  est l'incrément d'ozone avec un COV<sub>i</sub>

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

Les valeurs des PCOP selon ce modèle sont données en annexe 2.

- **Maximum Incremental Reactivity (MIR)**

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

$$\text{MIR} = \frac{\text{Quantité d'ozone formée}}{\text{Quantité de COV émis}}$$

Les MIR obtenus dans le cadre de l'étude de Carter sont donnés en annexe 2.

### 1.1.3.3. Déposition humide et sèche

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

Par opposition à la déposition humide, la déposition sèche est le lent phénomène de dépôt par gravité des COV au sol. Cette déposition sèche concerne donc les périodes autres que la pluie ou la neige. Cette déposition, qui ne représente qu'une petite partie de la déposition totale (15% environ), est estimée en multipliant la



concentration mesurée par un facteur propre à l'endroit où se fait la mesure. Ce facteur s'appelle: "vitesse de déposition".

#### **1.1.4. Impact sanitaire**

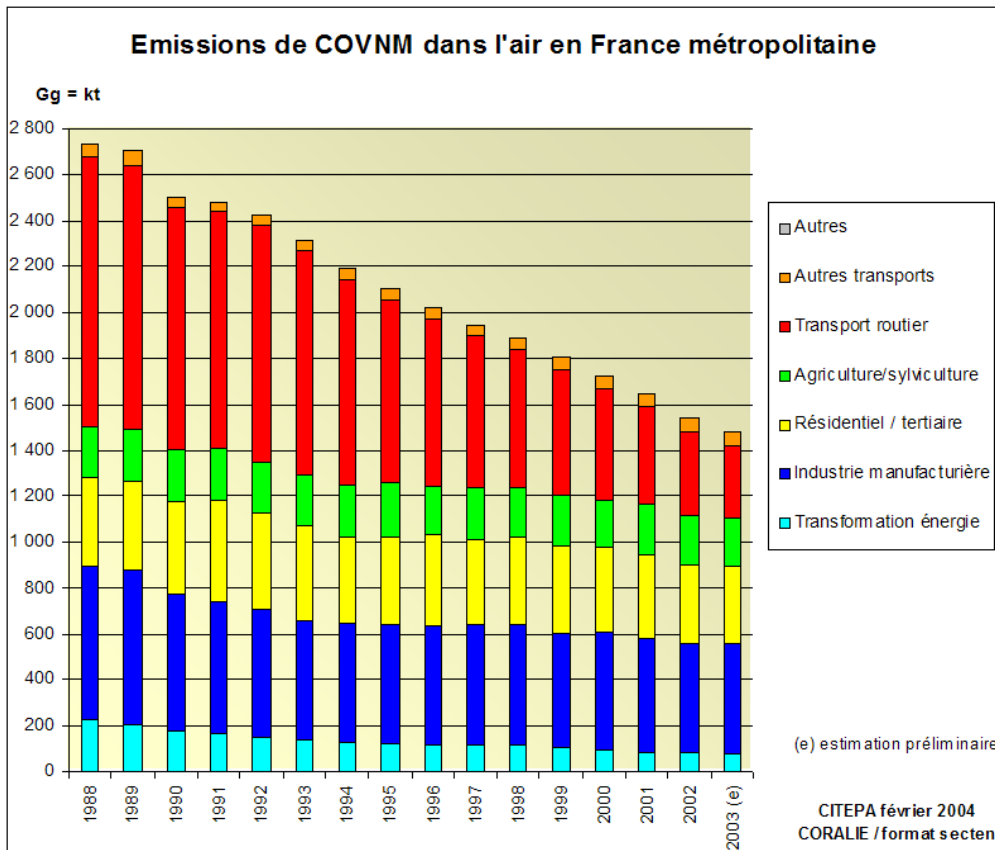
Les impacts directs des COV résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de COV présentant un danger pour l'homme. Ce danger peut être de nature différente :

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

L'impact sur notre santé peut provenir soit de l'inhalation des COV soit de leur contact avec la peau (cf. annexe 3). 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. 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).

#### **1.1.5. Mesures pour réduire les émissions de COV**

Devant ce problème majeur de santé publique, quelques initiatives se mettent en place. Ainsi, la directive européenne relative à la surveillance de l'ozone recommande la mesure de 31 COV précurseurs de la formation de l'ozone sans plus de précisions quant aux moyens de mesure, à leur fréquence, ou aux objectifs de cette mesure. L'ADEME, de son côté, collecte une taxe sur toutes les émissions de COV pour les établissements émettant plus de 150 t/an de ces polluants afin de les inciter à réduire leurs émissions. Enfin, le secteur industriel tente de remplacer dans ses produits finis ou ses process les composés les plus dangereux par des composés inoffensifs ou du moins beaucoup moins dangereux. Tous ces efforts tendent à réduire la quantité émise de COV dans l'atmosphère (cf. figure 1.3). Pour l'année 2003, les émissions d'origines anthropiques en France métropolitaine ont été évaluées à 1481 kt. A titre indicatif, il est possible de constater que les émissions dues aux transports ont été divisées par 3 en quinze ans sans que les émissions industrielles et du secteur résidentielle n'est sensiblement diminuées dans le même temps. Le protocole multi-polluants multi-effets, signé à Göteborg fin 1999, fixe pour la France, à l'horizon 2010 une limite de 1100 kt.



**Figure 1.3 : Evolution des émissions anthropiques de COV en France métropolitaine de 1988 à 2003**

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

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

### □ 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. 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 par les quantités émises par la source. Pour notre travail, les inventaires pourront intervenir à la fois comme support (introduction dans le modèle CMB, cf. paragraphe 1.3.3.1.) ou comme moyen de comparaison lors de l'étude des résultats des modèles UNMIX et PMF (cf. paragraphe 1.3.3.2. et 1.3.3.3.).

### □ Les profils d'émissions

Un profil d'émission est un dénombrement de la participation massique de divers COV à l'émission d'une source donnée. Ces profils sont absolument nécessaires pour comprendre et expliquer les teneurs mesurées. 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 :

- 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

- Les sources ayant pour origines le trafic automobile

La littérature permet une bonne caractérisation des sources "transports routiers". Chaque catégorie de véhicules (diesel, essence, catalysé, non catalysé, ...) se voit attribuer un profil d'émission (Fontaine, 2002). La pondération de ces profils par la fraction de chaque catégorie (source CCFA) par rapport à l'ensemble du parc roulant français permet d'obtenir un profil représentatif de ce dernier (cf. tableau 1.1).

**Tableau 1.1 : Profil d'émission automobile pour le parc roulant**

Composé	% massique des émissions du parc roulant	Composé	% massique des émissions du parc roulant
éthane	1,53	n-hexane	0,45
éthylène	13,54	méthylcyclopentène	0,00
propane	0,10	benzène	5,72
propène	5,63	cyclohexane	0,00
acétylène	5,41	3-méthylhexane	0,91
isobutane	0,54	2-méthylhexane	0,87
n-butane	1,48	trichloroéthylène	0,00
trans-2-butène	0,65	isooctane	0,53
1-butène	1,32	n-heptane	0,75
isobutène	2,36	méthylcyclohexane	0,27
cis-2-butène	0,51	234 triméthylpentane	0,21
isopentane	6,68	toluène	13,26
n-pentane	1,50	2 méthylheptane	0,00
1,3-butadiène	2,06	n-octane	0,42
3-méthyl-1-butène	0,00	tétrachloroéthylène	0,00
cyclopentène	0,00	éthylbenzène	2,67
trans-2-pentène	0,67	m + p-xylènes	7,80
1-pentène	0,51	styrène	1,20
2-méthyl-1-butène	0,73	o-xylène	3,07
cis-2-pentène	0,38	nonane	0,20
2,2-diméthylbutane	4,25	3-éthyltoluène	2,30
isoprène	0,34	4-éthyltoluène	1,00
2,3-diméthylbutane	0,64	1,3,5-triméthylbenzène	0,95
2-méthylpentane	1,53	1,2,4-triméthylbenzène	3,38
3-méthylpentane	0,44	décane	0,31
1-hexène	0,08	1,2,3-triméthylbenzène	0,84

Une autre facette des émissions dues au trafic automobile est l'évaporation et notamment l'évaporation de l'essence. Sa composition étant variable, la moyenne des neuf profils relatés dans la littérature a été choisie pour caractériser le profil "évaporation carburant" de notre étude. Les composés majoritaires de ce profil sont présentés dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2 : Les 10 composés majoritaires du profil "évaporation essence"**

<b>composés</b>	<b>% massique</b>
butane	30,9
isopentane	21,5
isobutane	10,4
pentane	8,12
propane	3,43
2-méthylpentane	3,20
toluène	2,73
1-pentène	1,83
3-méthylpentane	1,82
hexane	1,47

- Les sources surfaciques

Les sources surfaciques sont des sources constituées de multiples micro-sources de telle sorte qu'il n'est pas possible de les dénombrer indépendamment. Ainsi, ces sources sont considérées comme étant uniformes sur une aire d'étude donnée. Les deux plus couramment étudiées sont les sources dont l'origine est le chauffage domestique et les sources issues des fuites de gaz naturel.

Les sources dont l'origine est le chauffage domestique sont très variables dans le temps et dans l'espace. La variabilité saisonnière est importante puisque le chauffage urbain est majoritairement utilisé d'octobre en mars. La distribution spatiale est elle aussi disparate avec des zones urbaines chauffées et des zones périurbaines et rurales moins émettrices. Les composés majoritaires dus au chauffage domestique sont présentés dans le tableau 1.3.

**Tableau 1.3 : Les composés majoritaires du profil d'émission du "chauffage domestique"**

<b>composé</b>	<b>% massique</b>
éthylène	21,7
éthane	11,0
benzène	7,68
acétylène	5,63
propane	4,39

Les sources issues des fuites de gaz naturel sont elles aussi très variables dans leur distribution spatiale. En effet, les zones périurbaines et rurales ne sont généralement pas raccordées au réseau de distribution du gaz naturel. Le phénomène de fuite de gaz naturel touchera donc en priorité les centres villes et les zones résidentielles. Les composés majoritaires dus aux fuites de gaz naturel sont présentés dans le tableau 1.4.

**Tableau 1.4 : Les 10 composés majoritaires du profil "fuites de gaz naturel" (Passant, 2002)**

composé	% massique
éthane	65,0
propane	16,3
butane	4,68
pentane	1,69
benzène	1,11
hexane	0,82
2-méthylpentane	0,55
heptane	0,43
3-méthylpentane	0,34
2-méthylhexane	0,20

- Les sources biogéniques

La littérature montre que l'isoprène est le composé largement majoritaire de ce type de profil, avec quelques autres terpènes tels que les  $\alpha$  et  $\beta$ -pinènes, limonène (Hellen, 2003) que nos mesures ne prennent pas en compte. Par conséquent, un profil avec 100% d'isoprène sera retenu pour caractériser les sources biogéniques. Bien que le but de cette étude ne soit pas d'estimer la part de fraction biogénique dans les teneurs ambiantes, ce profil doit être pris en compte (notamment pour les modélisations). En effet, les deux sources connues d'isoprène sont les émissions biogéniques et les échappements automobiles (Borbon, 2002). Donc si nous ne disposons pas d'un profil "émissions biogéniques", l'isoprène sera attribué en totalité aux échappements automobiles, surestimant ainsi la contribution de ces derniers dans les teneurs ambiantes lors des périodes de fortes teneurs en isoprène.

- Les sources ayant pour origine le tissu industriel

Pour ce qui est des sources industrielles, les profils d'émission sont rares dans la littérature, ce type de sources reste encore mal connu. De plus les activités industrielles sont nombreuses et variées, chacune a donc un profil différent. En l'absence de mesure sur les sites industriels se trouvant à proximité de nos sites de mesure, il est difficile de fournir des profils précis. Cependant, à titre indicatif le profil d'émission des imprimeries et celui relatif à l'usage de solvants (moyenne de 5 profils) sont donnés dans les tableaux 1.5 et 1.6.

**Tableau 1.5 : Les composés majoritaires du profil d'émission "imprimerie" (Passant, 2002)**

composé	% massique
toluène	60,00
hexane	19,60
2-méthylpentane	8,00
3-méthylpentane	7,20
méthylcyclopentane	3,20
cyclohexane	1,20
2,3-diméthylbutane	0,80

**Tableau 1.6 : Les composés majoritaires du profil d'émission "usage de solvants" (moyenne de 5 profils)**

composé	% massique
toluène	31,7
cyclohexane	19,4
décane	9,06
hexane	7,74
m+p-xylène	6,96
o-xylène	4,62
1,2,4-triméthylbenzène	3,71
éthylbenzène	2,85
1,4-éthyltoluène	2,26
nonane	1,51

□ La mesure des COV à travers le monde

Depuis un certain nombre d'années, les pouvoirs publics des différents pays à travers le monde ont compris la nécessité de contrôler la teneur en certains polluants dans l'atmosphère. Cependant, tous les pays n'en sont pas au même point pour ce qui est du contrôle et de la mesure des COVNM. 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'échantillonnage, 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 du site. Ainsi, en Chine, pays à fort taux d'accroissement de la population, le développement rapide et sauvage à proximité de la population d'un grand nombre de décharges publiques a conduit au suivi des concentrations en COV dans ces mêmes décharges (Zou et al., 2003). Plus généralement, l'Asie est très dynamique sur la question de la mesure des COV. En effet, que ce soit au Japon (Tanaka), en Chine (Zou, Ho et Lee), en Corée du sud (Na et Kim) ou bien à Taiwan et à Hong Kong de nombreuses équipes travaillent sur la mesure des COV.

Une campagne de mesure de COV est caractérisée par : une durée, un lieu, une méthode d'analyse et de prélèvement et surtout un objectif. La durée d'une campagne peut aller de quelques jours (campagne ponctuelle qui sert à connaître la valeur des teneurs de fond, Christensen, 2000) à plusieurs années (Navazo et al., non publié). Les campagnes annuelles et bi-annuelles sont très courantes car elles peuvent permettre un suivi saisonnier des teneurs ambiantes en COVNM. Les lieux de prélèvement sont aussi très disparates puisque cela peut aller de la forêt boréale (Hakola et al., 2003) à la décharge publique (Zou et al., 2003) en passant par le sommet d'un building (Tanaka et Samukawa, 1996) où à proximité d'un incinérateur de déchets ménagers (Leach et al., 1999). En général, les lieux de prélèvement sont

beaucoup plus classiques et se trouvent à proximité d'usines, de grands axes de circulation ou de zones habitées, l'objectif étant souvent d'étudier l'influence des zones urbaines sur les teneurs ambiantes. 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. Dans de très rare cas, il est possible d'utiliser la chromatographie liquide haute performance (CLHP) lorsque l'échantillonnage permet une mise en solution des composés (échantillonnage sur tubes imprégnés par la DNPH, Seila et al. 2001). La détection des composés (après leur séparation) se fait majoritairement à l'aide d'un détecteur FID (Flame Ionization Detector) ou d'un spectromètre de masse (MS). Le premier dont la réponse est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone, a l'avantage d'être stable et de conception simple de demander peu d'entretien et d'être compact alors que le détecteur masse, plus volumineux, permet lui l'identification des pics. Le détecteur ECD (Electron Capture Detector) pourra être utilisé pour des composés électrophiles tels que les composés chlorés (Singh et al., 1992) ou le PAN.

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 « on-line » (généralement 1h). Le canister est un récipient en inox dont les parois ont été spécialement traitées pour ne pas interagir avec les composés. Les tubes adsorbants sont des tubes remplis d'une substance (TENAX, charbon actif, ...) capable de fixer les molécules présentes dans l'air. Une mesure est dite « on-line » lorsque les composés piégés sont mesurés sur site par l'outil analytique. 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 on-line a l'avantage de mesurer immédiatement les teneurs de COVNM mais impose de fortes contraintes car l'appareil analytique doit être installé sur le lieu de mesure.

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

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

Afin de caractériser les COV à travers le grand nombre de données générées par leur mesure horaire dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air (cf. paragraphe 3.4.), 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.

### 1.3.1. Analyses statistiques univariées

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

#### 1.3.1.1. Les boîtes à moustaches

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

#### 1.3.1.2. Les moyennes mobiles

La moyenne mobile est un outil statistique communément utilisé en analyse statistique compte tenu de sa simplicité de calcul. C'est une méthode de lissage de la courbe qui est ainsi débarrassée des fluctuations mineures ; il ne reste plus que la tendance (cf. figure 1.4). 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.



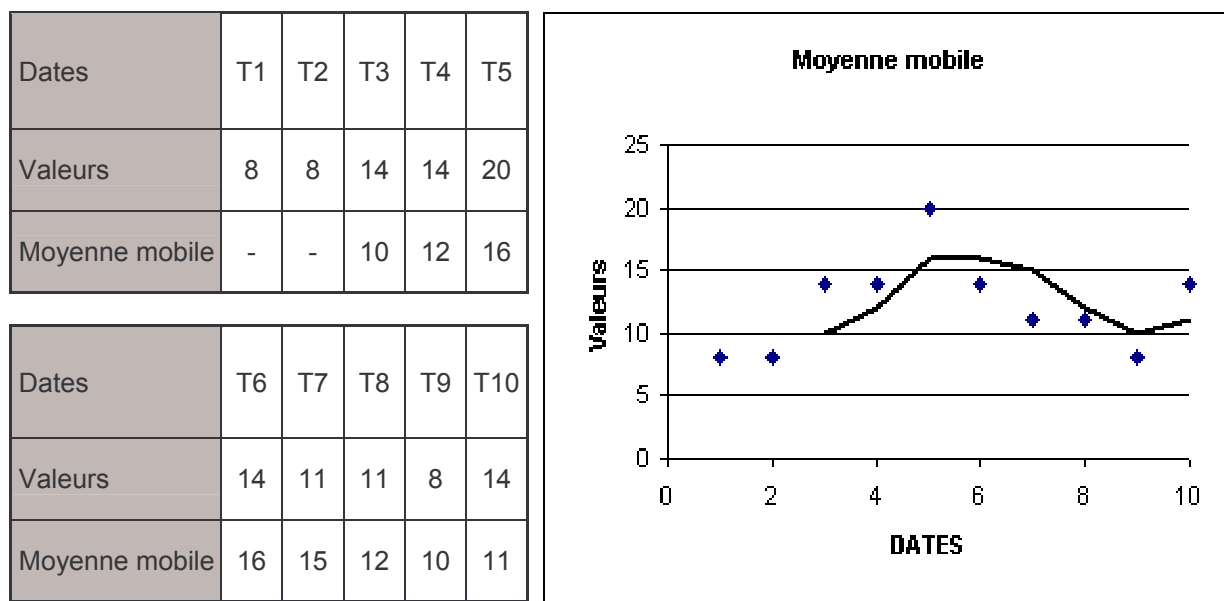


Figure 1.4 : Exemple de calcul de moyenne mobile d'ordre 3

### 1.3.1.3. Les roses de pollution

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

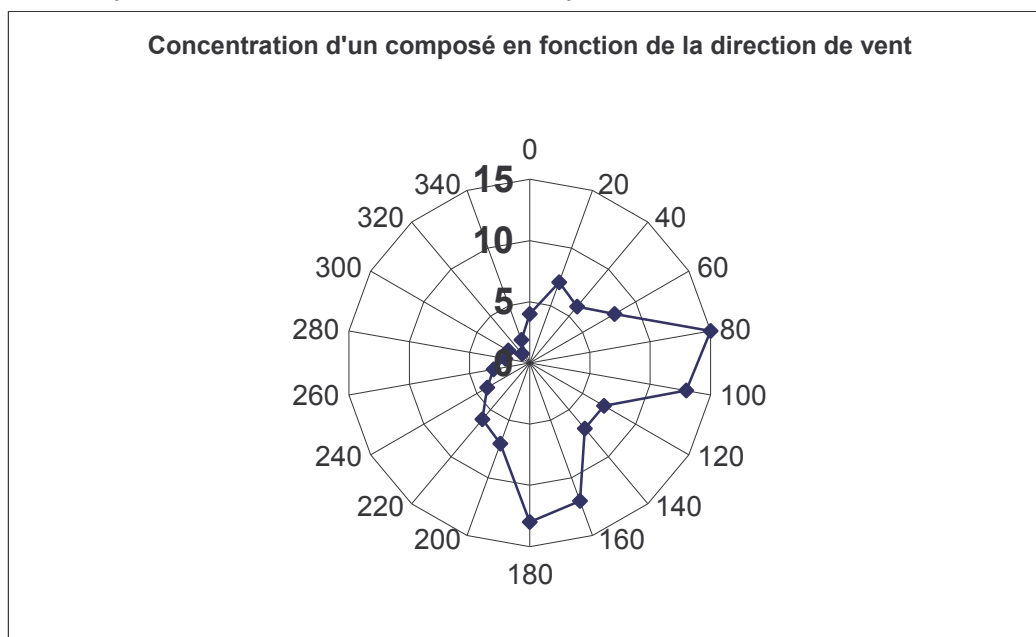


Figure 1.5 : Exemple de représentation graphique d'une rose de pollution

Dans l'exemple ci-dessus (figure 1.5), les concentrations mesurées pour le polluant sont maximales pour une direction de vent Est et Sud. Ceci laisse à penser que ce

polluant aura deux sources principales situées à l'Est et au Sud du lieu où la mesure aura été réalisée.

### 1.3.2. Les méthodes statistiques bivariées et multivariées

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

#### 1.3.2.1. La régression linéaire simple (RLS)

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

$$y = a.x + b$$

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

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

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  $R^2 > 0,75$ .

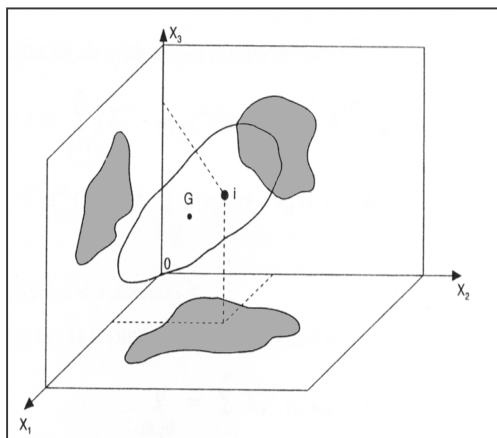
Dans le cadre de ce travail, les régressions linéaires simples seront utilisées pour représenter la corrélation d'un composé par rapport à un autre considéré comme traceur d'une activité (trafic routier, industrie, tertiaire,...). En cas de forte corrélation, les teneurs en ce composé pourront être perçues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

#### 1.3.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP)

##### 1.3.2.2.1. Généralités

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 un maximum d'information, l'utilisateur doit regarder plusieurs axes. Une bonne explication du phénomène est observée

lorsque la part d'information cumulée par chaque axe atteint 75 % d'information. Lorsque ceci est possible avec trois axes (figure 1.6), la représentation se fait alors sur trois plans : X1X2, X1X3, X2X3 et permet une compréhension plus facile.



**Figure 1.6 : 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'information issue des composantes décroît au cours du processus. L'axe Xn ne portera qu'une information négligeable par rapport à X1.

#### 1.3.2.2.2. Les variables centrées réduites

Avant toute analyse, les valeurs doivent être centrées, c'est-à-dire qu'il faut soustraire à toutes les valeurs numériques la valeur moyenne. Cette nouvelle donnée peut ensuite être divisée par l'écart type afin d'obtenir des variables centrées réduites.

##### Variable centrée

$$X_{ik} - \bar{X}_k$$

##### Variable centrée réduite

$$\frac{X_{ik} - \bar{X}_k}{S_k}$$

k représentant les variables et i les individus.

#### 1.3.2.2.3. La matrice de corrélation

L'étape suivante est d'appliquer le même poids à chaque variable. Pour cela, une matrice de corrélation est établie. Pour l'obtenir, le coefficient de linéarité de corrélation est appliqué au tableau des valeurs centrées réduites.

$$r(h, k) = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \left( \frac{X_{ik} - \bar{X}_k}{S_k} \right) \left( \frac{X_{ih} - \bar{X}_h}{S_h} \right)$$

La matrice de corrélation apparaît sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} 1 & a & \cdots & \cdots & n \\ a & 1 & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & 1 & \vdots \\ n & \cdots & \cdots & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

#### 1.3.2.2.4. Les valeurs propres

Après avoir obtenu la matrice de corrélation, la diagonalisation de celle-ci permet d'obtenir la matrice des valeurs propres, comme représentée ci-dessous.

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{bmatrix}$$

$\lambda_1$  est la variance la plus grande, c'est celle de première composante principale (cf. figure 1.7).

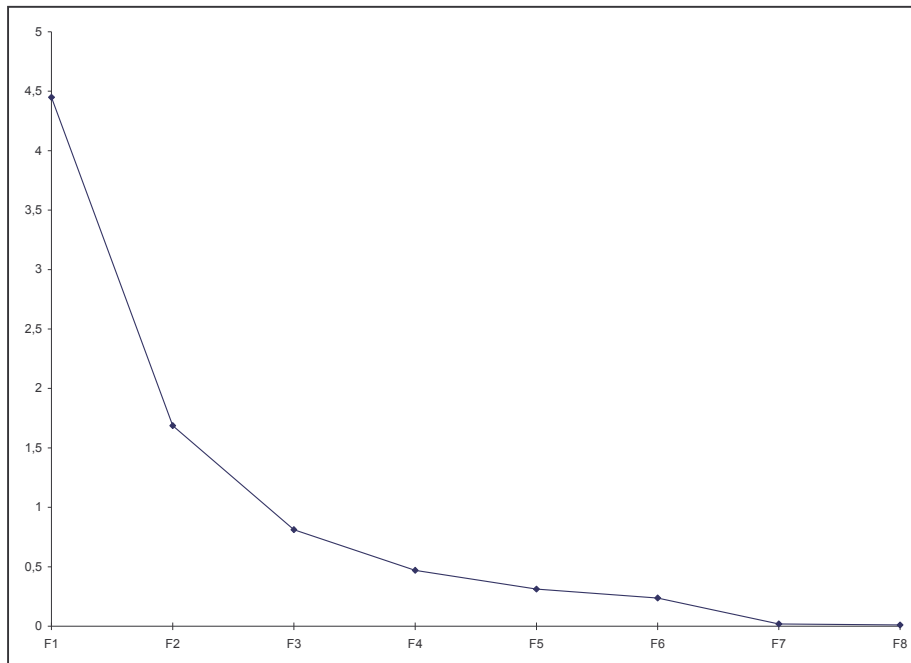


Figure 1.7 : Représentation du poids de chaque valeur propre

#### 1.3.2.2.5. Les vecteurs propres et les composantes principales

Les composantes principales sont obtenues à partir des vecteurs propres, qui sont eux mêmes issus des variables centrées réduites (cf. précédemment).

$$\begin{matrix} V_1 & V_2 & \cdots & V_n \\ \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Les colonnes de cette matrice représentent les vecteurs propres. Les composantes principales sont alors définies comme suit :

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_1 &= \mathbf{X} a_{11} + \mathbf{Y} a_{21} + \dots + \mathbf{N} a_{n1} \\ \mathbf{C}_2 &= \mathbf{X} a_{12} + \mathbf{Y} a_{22} + \dots + \mathbf{N} a_{n2} \\ \mathbf{C}_n &= \mathbf{X} a_{1n} + \mathbf{Y} a_{2n} + \dots + \mathbf{N} a_{nn} \end{aligned}$$

Avec X, Y, ..., N coefficients numériques.

### 1.3.2.2.6. Le cercle de corrélation

Lors de l'examen des corrélations entre les variables et les axes principaux ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ), nous allons pouvoir dire comment sont structurées les variables (figure 1.8). Une variable est d'autant mieux représentée qu'elle est proche du cercle de corrélation.

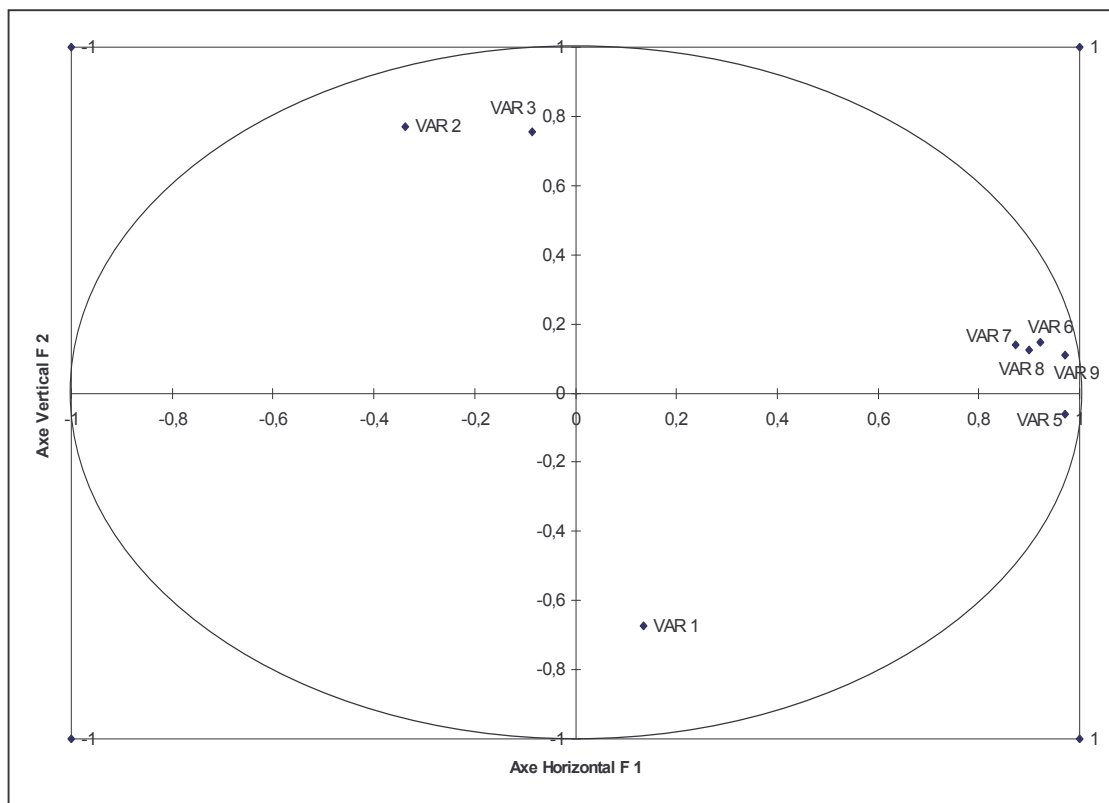


Figure 1.8 : Exemple de cercle de corrélation

La corrélation entre les variables et les axes principaux se fait de la manière suivante :

$$F_1 = \sqrt{\lambda_1} V_1 \quad F_2 = \sqrt{\lambda_2} V_2 \quad \dots \quad F_n = \sqrt{\lambda_n} V_n$$

### 1.3.2.2.7. Représentativité des individus

En général la représentativité d'un individu est rapportée par l'angle  $\varphi$ . Ce dernier est formé par l'intersection d'un axe principal avec la droite issue d'un individu et passant par l'origine. Plus l'individu est proche de l'axe, plus le cosinus de l'angle  $\varphi$  est proche de 1 et plus il est représentatif de l'axe.

### 1.3.2.2.8. Avantages et inconvénients de la méthode ACP

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

### 1.3.3. 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  $j^{\text{ième}}$  observation

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

$g_{kj}$  est la contribution de la  $k^{\text{ième}}$  source pour la  $j^{\text{ième}}$  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  $n \times m$  des  $n$  observations et des  $m$  concentrations mesurées,

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

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

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

### 1.3.3.1. Chemical Mass Balance (CMB)

#### □ Principe

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

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

où

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

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

$V_{ij}$  est la variance effective

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

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

- ① la composition des sources d'émissions est constante sur la période d'échantillonnage
- ② les espèces chimiques ne sont pas réactives
- ③ toutes les sources majeures sont identifiées
- ④ les compositions des sources sont linéairement indépendantes
- ⑤ le nombre de sources est inférieur au nombre de composés
- ⑥ les incertitudes de mesures sont aléatoires, non corrélées et normalement distribuées

Les six hypothèses précédentes sont tellement restrictives, que la résolution du modèle CMB pourra se faire sans toutes les satisfaire strictement (généralement les hypothèses 2 et 4). Cependant le non respect de ces hypothèses entraînera une augmentation de l'incertitude sur l'estimation de la contribution des sources (Watson, 1991).

Pour résumer, les données d'entrée sont :

- la concentration de l'ensemble des composés pour plusieurs d'observations ainsi que l'incertitude liée à ces concentrations

- la composition des sources d'émissions et leur incertitude

Les données de sortie du modèle seront :

- les contributions de chaque source et leur incertitude
- les coefficients de détermination ( $R^2$ ) de chaque composé entre valeur prédite et valeur mesurée et leur incertitude
- $\chi^2$  pour chaque observation et son incertitude
- le pourcentage massique total expliqué par l'ensemble des sources et son incertitude

#### □ Applications

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

### 1.3.3.2. UNMIX

#### □ Principe

A l'opposé du modèle CMB, UNMIX, le modèle développé par Henry, ne nécessite pas de connaître les compositions exactes et les incertitudes des sources influençant le site de mesure. Les concentrations sont considérées comme étant la combinaison linéaire d'un nombre inconnu de sources dont les compositions sont elles aussi inconnues. La résolution se fait géométriquement (cf. annexe 5) et fait appel à l'équivalent des composantes principales d'une ACP : l'extended self modeling curve resolution (Lawton et Sylvestre, 1971). Le problème se décrit de la manière suivante :

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

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

Cette équation peut être aussi déclinée sous forme matricielle :

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

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

L'application du modèle UNMIX sur l'ensemble d'un jeu de données environnementales est rendue difficile par la présence d'outliers qui empêche la



bonne résolution du problème (déviation du modèle). Les observations (j) présentant des outliers doivent donc être écartées.

Une fois que l'utilisateur a fourni les données des concentrations de l'ensemble des composés, qu'il a choisi lui même le nombre de sources (p) qu'il désirait introduire et qu'il a choisi un composé qui contribue majoritairement à une source (traceur), le modèle peut commencer à résoudre l'équation ci-dessus. Les détails de l'algorithme de résolution (dont la première étape est la réduction des données) sont présentés dans la notice d'UNMIX (Henry 2000)

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

Pour résumer, les données d'entrée sont :

- la concentration de l'ensemble des composés pour plusieurs observations ainsi que l'incertitude liée à ces concentrations
- le nombre de sources désiré pour la modélisation
- un composé traceur d'une activité

Les données de sortie du modèle seront :

- les contributions de chaque source et leur incertitude
- les coefficients de détermination ( $R^2$ ) de chaque composé entre valeur prédite et valeur mesurée et leur incertitude
- les ratios signal/bruit de fond pour tous les composés (non exposés ici)
- la pourcentage massique total expliqué par l'ensemble des sources et son incertitude

#### □ Applications

Le modèle UNMIX présente une grande diversité d'utilisation dans les publications (Chen et al., 2002, Lu et al., 2003). La littérature montre aussi que ce modèle peut être appliqué sur un jeu de données de concentrations de COV (Henry, 2000 ; Hellén et al., 2003 ; Choi, 2004). La première référence présente le résultat de la modélisation d'UNMIX sur un jeu de données issu d'un site industriel américain. Le deuxième article, expose les résultats de la modélisation UNMIX sur un jeu de données constitué des teneurs (données bi-horaires) d'une trentaine de COV ( $C_2$ - $C_{10}$ ) mesurées sur la ville d'Helsinki (cf. paragraphe précédent). Heidi Hellén conclut que la solution apportée par le modèle (+ de 50% des émissions dues au trafic automobile) est en accord avec les inventaires d'émissions finlandais (Lyly et al., 2000) et par conséquent la modélisation faite par UNMIX est satisfaisante. Le troisième et dernier article précédemment cité, dévoile les résultats de la modélisation UNMIX sur des données horaires mesurées dans la ville de Baltimore pendant les périodes estivales de 1996 à 1999. La solution la plus probable est obtenue pour 6 sources différentes (trois pour le trafic automobile, une pour les sources biogéniques, une pour le revêtement de surface et une pour le gaz naturel). Comme pour l'ensemble des sites urbains, la prépondérance des sources dues au trafic automobile est mise en évidence (environ 63% des émissions totales de COV). En outre, la comparaison des résultats de la modélisation UNMIX avec les concentrations mesurées en ozone est réalisée. L'auteur conclut que la diminution

au cours d'un été (par rapport aux autres étés de la campagne) des émissions dues à l'échappement automobile permet la diminution de la production d'ozone.

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

### 1.3.3.3. Positive Matrix Factorisation (PMF)

#### □ Principe

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

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

Cette équation peut être aussi déclinée sous forme matricielle :

$$X = GF + E$$

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

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

Où,

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

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

Une solution satisfaisante est atteinte lorsque le résidu de chaque composé se situe entre plus ou moins trois fois la déviation standard. Dans le cas contraire, le nombre de sources précédemment indiqué doit être réexaminé.

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

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

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

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

Lors de l'utilisation du modèle PMF, un paramètre appelé FPEAK (r) permet de contrôler ces rotations. Si r est supérieur à zéro alors les valeurs de la matrice F diminueront et celles de G augmenteront et vice et versa. La limite de ces diminutions est la valeur 0 dans les matrices car au delà les contraintes de non

négativité des sources et des contributions ne seront plus respectées. Chaque valeur de  $r$  fera varier la quantité  $Q$  et conduira à une solution différente. Il n'y a pas de méthode particulière pour choisir la valeur du FPEAK et, seul l'œil critique de l'utilisateur pourra déterminer quelle solution lui convient le mieux. Par défaut, pour les utilisateurs débutants, Paatero conseille de laisser la valeur du FPEAK à 0.

Pour résumer, les données d'entrée sont :

- la concentration de l'ensemble des composés pour plusieurs observations ainsi que l'incertitude liée à ces concentrations
- le nombre de sources désiré pour la modélisation

Les données de sortie du modèle seront :

- les contributions de chaque source et leur incertitude
- les coefficients de détermination ( $R^2$ ) de chaque composé entre valeur prédite et valeur mesurée et leur incertitude
- la pourcentage massique total expliqué par l'ensemble des sources et son incertitude

#### □ Applications

Le modèle PMF présente une majorité de publications concernant l'identification des sources d'aérosols (Xie et al., 1998 ; Lee et al., 1999 ; Ramadan et al., 2000). Cependant, il est possible de trouver des publications où l'identification des sources est pratiquée pour des données de concentrations de COV (Miller et al., 2002 ; Jorquera et Rappenglück, 2004). Les deux publications précédemment citées ne se contentent pas d'utiliser le modèle PMF, elles comparent les modèles de type source-récepteur entre eux.

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

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

modèle PMF car celui-ci a été capable de différencier un plus grand nombre de sources que UNMIX (6 contre 5 respectivement).

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

## Références

**Anderson M.J., Daly E.P., Miller S.L., Milford J.B.**, (2002) Source apportionment of exposures to volatile organic compounds: II. Application of receptor models to TEAM study data, *Atmospheric Environment*, 36, 3643-3658.

**Borbon A.**, (2002) Le comportement des hydrocarbures non méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources, *thèse de doctorat* présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

**Carter W.P.L.**, (1994) Development of ozone reactivity scales for Volatile Organic Compounds, *Air & Waste*, 44, 881-889.

**CCFA**, Analyse et statistiques – Edition 2004 disponible sur <http://www.ccfa.fr/>.

**Chan Y.C., Simpson R.W., Mctainish G.H., Volwes P.D., Cohen D.D., Bailey G.M.**, (1999) Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Bisbane (Australia) by receptor modelling, *Atmospheric Environment*, 33, 3251-3268.

**Chen L.W.A., Dobbridge B.G., Dickerson R.R., Chow J.C., Henry R.C.**, (2002) Origins of fine aerosols mass in Baltimore-Washington corridor: implications from observation, factor analysis, and ensemble air parcel back trajectories, *Atmospheric Environment*, 36,4541-4554.

**Choi Y.J, Ehrman J.H.**, (2004) Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time resolved measurements, *Atmospheric Environment*, 38, 775-791.

**Christensen C.S., Skov H., Nielsen T., Lohse C.**, (2000) Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atmospheric Environment*, 34, 287-296.

**CITEPA**, Emissions dans l'air - Données annuelles nationales disponible sur <http://www.citepa.org/>.

**Colòn M., Pleil J.D., Hartage T.A., Guardani M.C., Martins M.H.**, (2001) Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 35, 4017-4031.

**Décret n°2002-213 du 15 février 2002**, (2002) relatif à la « Surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites », JO 42.

**Derwent, Jenkins, Saunders, Pilling**, (1998) Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 32, 2429-2441.

**Dewulf J., van Langenhove H.**, (1997) Analytical techniques for the determination and measurement data of 7 chlorinated C<sub>1</sub>- and C<sub>2</sub>-hydrocarbons and 6 monocyclic

aromatic hydrocarbons in remote air masses: an overview, *Atmospheric Environment*, 31 (20) 3291.

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

**Fontaine H.**, (2000) Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : Etablissement de profils d'émissions représentatifs des différentes conditions de conduite, *thèse de doctorat* présentée à l'Université de Technologies de Compiègne.

**Fujita E.M., Watson J.G., Chow J.C.**, (1995) Receptor model and emissions inventory source apportionments of non-methane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area, *Atmospheric Environment*, 29, 3019-3035.

**Hakola H., Tarvainem V., Laurica T., Hiltunen V., Hellén H., Keronen P.**, (2003) Seasonal variation of VOC, concentrations above a boreal coniferous forest, *Atmospheric Environment*, 37, 1623-1634.

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

**Henry R.C.**, (2000) *UNMIX Version 2 Manual*. US Environmental Protection Agency, March.

**Hopke P.K., Song X-H.**, (1997) The chemical mass balance as a multivariate calibration problem, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 5-14.

**Jorquera H., Rappenglück B.**, (2004) Receptor modelling of ambient VOC at Santiago, Chile, *Atmospheric Environment*, 38, 4243-4263.

**Lawrimore J.H., Anesa P.**, (1997) A chemical mass balance analysis of nonmethane hydrocarbon emissions in North Carolina, *Chemosphere*, 35, 2751-2765.

**Lawton C.L., Sylvestre E.A.**, (1971) Elimination of linear parameters in nonlinear regression, *Technometrics*, 13, 461-467.

**Leach J., Blanch A., Bianchi A.C.**, (1999) Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant, *Atmospheric Environment*, 33, 4309.

**Lee E., Chan C.H., Paatero P.**, (1999) Application of positive matrix factorization in Source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 3201-3212.

**Locoge N., Galloo J.C., Guillermo R.**, (1997) Analyse des composés organiques volatils en réseau, *Rapport d'activités n°5 de l'EMD*, Mars 1997, marché ADEME n°4620046.

**Lu D., Moran E., Bastitella M.**, (2003) Linear mixture model applied to Amazonian vegetation classification, *Remote Sensing of Environment*, 87, 456-469.

**Lyly O., Riki V., Syrjälä V.**, (2000) *Annual emissions of volatile organic compounds (VOC) in Helsinki area 1998-1999*, City of Helsinki Environment centre, Publications of city Helsinki Environment Centre 91200, Helsinki, 34p.

**Miller S.L., Anderson M.J., Daly E.P., Milford J.B.**, (2002) Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data, *Atmospheric Environment*, 36, 3629-3641.

**Paatero P., Tapper U.**, (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126.

**Passant N. R.**, (2002), Spéciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, février 2002, [www.aeat.co.uk/netcen/airqual](http://www.aeat.co.uk/netcen/airqual).

**Ramadan Z., Song X.H., Hopke P.K.**, (2000) Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 1308-1320.

**Scheff P.A., Wadden R.A., Kenski D.M et al.**, (1996) Receptor model evaluation of the Southwest Michigan Ozone Study ambient NMOC measurements, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46, 1048-1057.

**Seila R.L., Main H.H., Arriaga J.L., Martinez V.G., Ramadan A.B.**, (2001) Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso de Norte Ozone Study, *The Science of the total Environment*, 276, 153-169.

**Singh H.B, Salas L., Viezee W., Sitton B., Ferek R.**, (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A (16) 2929.

**Tanaka T., Samukawa T.**, (1996) The source characterization and chemical change of ambient aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, 11, 2247-2261.

**Tham K. W., Zuraimi M. S., Sekhar S. C.**, (2004) Emission modelling and validation of VOCs' source strengths in air-conditioned office premises, *Environment International*, 30, 1075-1088.

**Tranchant J., Gardais J.F., Gorins P. et al.**, (1982) *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 3<sup>e</sup> édition, Paris, 504p.

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

**Watson J.G., Cooper J.A., Huntzicker J.J.,** (1984) The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, 18, 1347-1355.

**Watson J.G., Chow J.C., T.G, P.,** (1991) *Receptor modelling for air quality management*, Elsevier ed., Hopke, P.K., Vol.7, 83-112.

**Watson J.G., Robinson N.F, Fujita E.M., Chow J.G., T.G., Lewis C., Coulter T.,** (1998) *CMB8 Applications and validation protocol for PM<sub>2.5</sub> and VOCs*, Desert Research Institute Document N°1808.2D1.

**Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M.,** (2001) Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, 35, 1567-1584.

**Xie Y.L., Hopke P.K., Paatero P., Barrie L.A., Li S.M.,** (1999) Identification of source nature and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine, *Atmospheric Environment*, 33, 2549-2562.

**Zou S.C., Lee S.C., Chan C.Y., Ho K.F., Wang X.M., Chan L.Y., Zhang Z.X.,** (2003) Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, in press.



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

Composés	k (OH) (cm <sup>3</sup> /molecule s) (a)	τ (OH) (s) (a)	temps de vie τ (a)	PCOP (b)	MIR (c)
1,3-butadiène	6,66E-11	1,50E+04	2,6 h	-	10,9
1-butène	3,14E-11	3,18E+04	5,5 h	95,9	8,9
1-hexène	-	-	-	-	4,4
1-pentène	3,14E-11	3,18E+04	5,5 h	105,9	6,2
1,2,3-triméthylbenzène	3,27E-11	3,06E+04	5,3 h	117	8,9
1,2,4-triméthylbenzène	3,25E-11	3,08E+04	5,3 h	120	8,8
1,3,5-triméthylbenzène	5,75E-11	1,74E+04	3 h	115	10,1
Acétylène	9,00E-13	1,11E+06	8 j	16,8	0,5
Benzène	1,20E-12	8,33E+05	6 j	18,9	0,42
c-2-butène	5,64E-11	1,77E+04	3 h	99,2	10
c-2-pentène	6,50E-11	1,54E+04	2,7 h	93	8,8
Ethane	2,57E-13	3,89E+06	28 j	8,2	0,25
Ethylbenzène	7,10E-12	1,41E+05	1 j	59,3	2,7
Ethylène	8,52E-12	1,17E+05	20 h	100	7,4
i-butane	2,33E-12	4,29E+05	3 j	31,5	1,21
i-octane	3,59E-12	2,79E+05	2 j	-	0,93
i-pentane	3,90E-12	2,56E+05	2 j	29,6	1,38
Isoprène	1,01E-10	9,90E+03	1,7 h	-	9,1
m-xylène	2,36E-11	4,24E+04	7 h	99,3	8,2
n-butane	2,54E-12	3,94E+05	3 j	41,4	1,02
n-heptane	7,15E-12	1,40E+05	1 j	52,9	0,81
n-hexane	6,51E-12	1,54E+05	1 j	42,1	0,98
n-octane	8,68E-12	1,15E+05	20 h	49,3	0,6
n-pentane	3,94E-12	2,54E+05	4 j	40,8	1,04
o-xylène	1,37E-11	7,30E+04	13 h	66,6	6,5
Propane	8,40E-13	1,19E+06	9 j	42,1	0,48
Propène	2,63E-11	3,80E+04	6,5 h	103	9,4
p-xylène	1,43E-11	6,99E+04	12 h	88,8	6,6
Toluène	5,96E-12	1,68E+05	1,2 j	56,3	2,7
t-2-butène	6,40E-11	1,56E+04	2,7 h	99,2	10
t-2-pentène	6,70E-11	1,49E+04	2,6 h	93	8,8

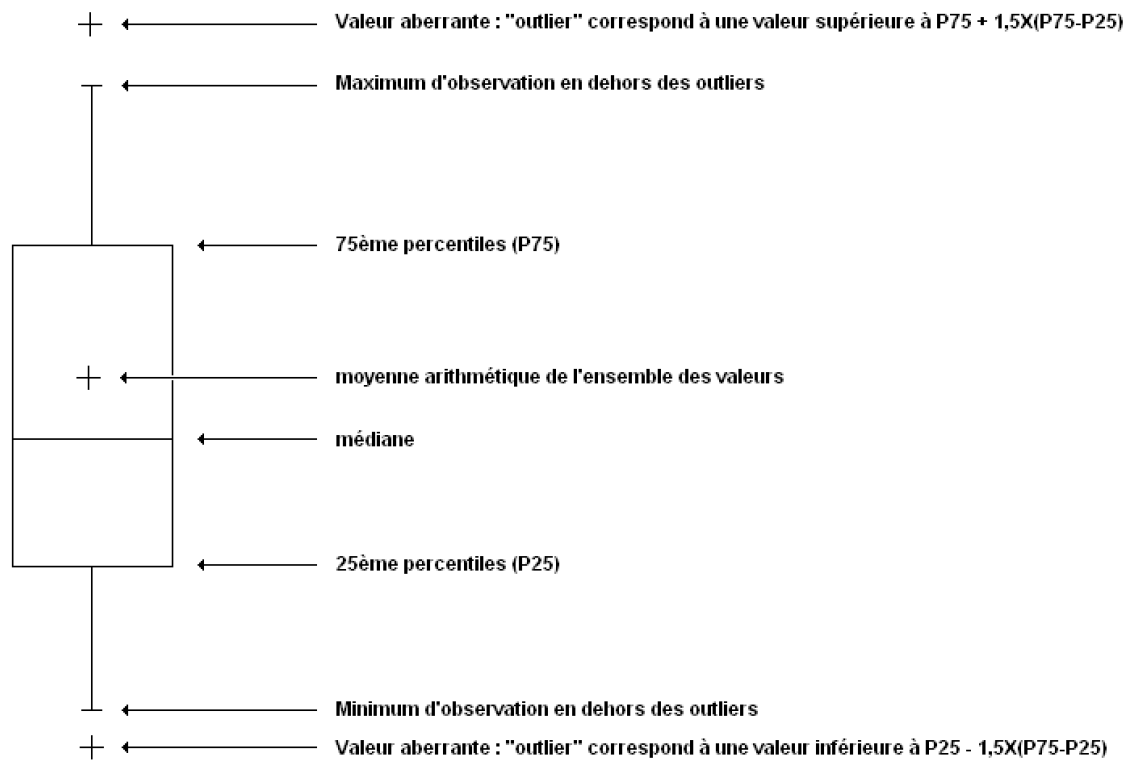
(a) pour [OH] =  $1 \times 10^6$  molécules/cm<sup>3</sup> (Atkinson, 2000)

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

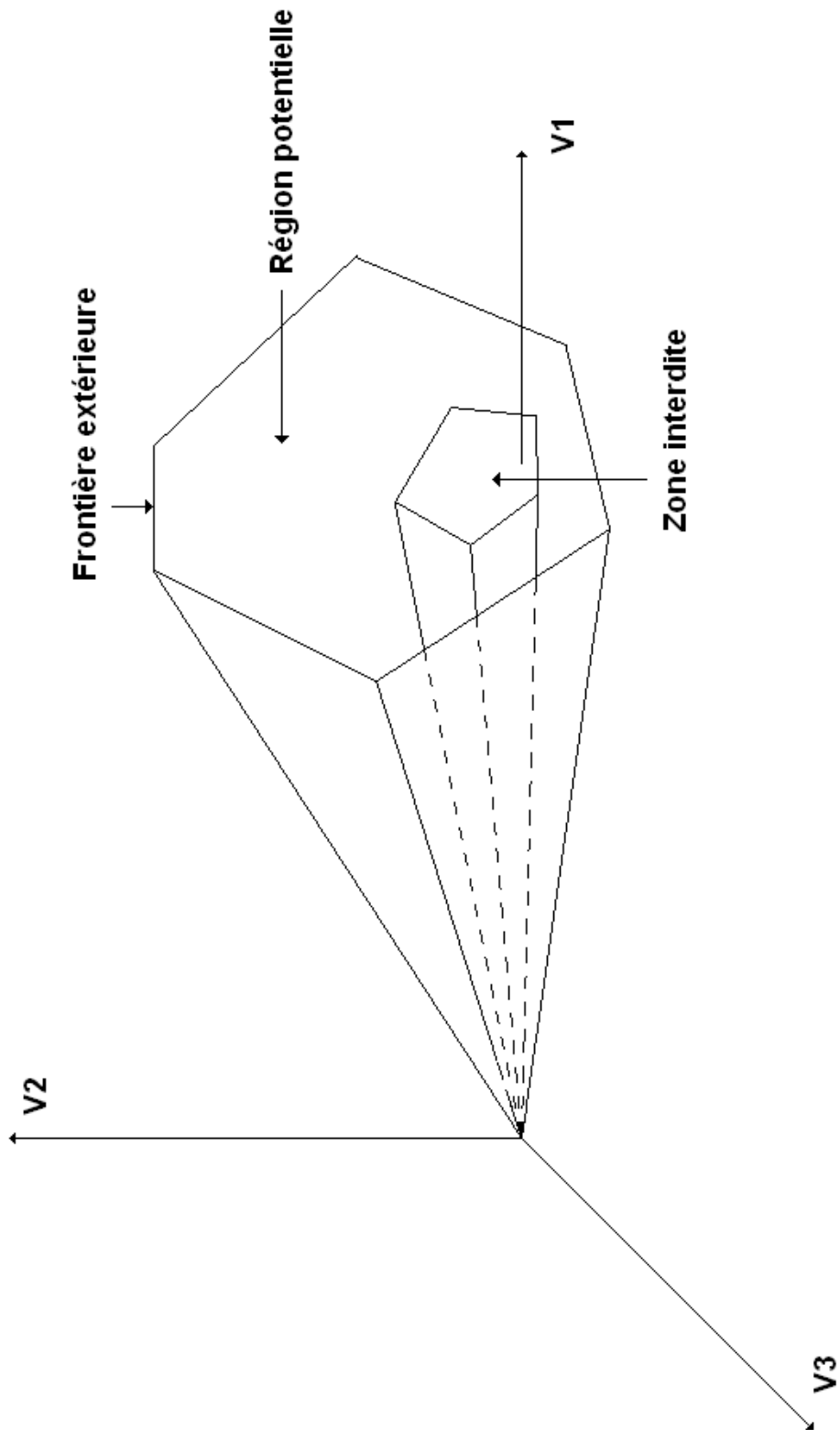
(c) incrément d'activité en grammes d'ozone formée par gramme de COV émis ; valeurs issues du tableau p.888 et 889 d'AIR & WASTE, Carter W. P. L., Vol. 44, Juillet 1994

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

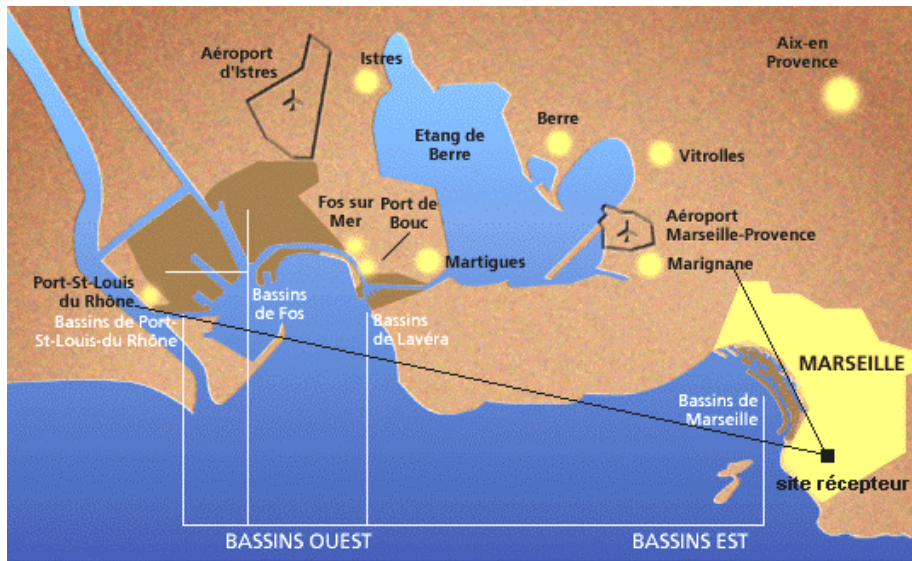
Troubles perceptibles	COV impliqués
Action cancérogène et mutagène	BTEX hydrocarbures insaturés (alcènes, oléfines...) hydrocarbures halogénés dérivés de l'éthylène et du butène certains composés aromatiques (styrène, benzène,...)
Irritations cutanées	hydrocarbures halogénés ou aromatiques
Irritations des organes respiratoires	hydrocarbures aromatiques
Irritations des yeux	hydrocarbures aromatiques non substitués (BTEX, ...) noyaux benzéniques substitués
Maux de tête	la plupart des COV
Troubles cardiaques	toluène, chloroforme 1,1,1-trichloroéthane
Troubles digestifs	benzène
	toluène
	hydrocarbures halogénés (CH <sub>3</sub> Cl, CCl <sub>4</sub> , ...)
Troubles rénaux et hépatiques	les BTEX
	cumène (isopropylbenzène)
	hydrocarbures halogénés aliphatiques
Troubles du système nerveux	hydrocarbures aromatiques et halogénés dichlorométhane, chloroforme toluène benzène 1,1,1-trichloroéthane

**ANNEXE 4 : Schéma descriptif d'une boîte à moustache**

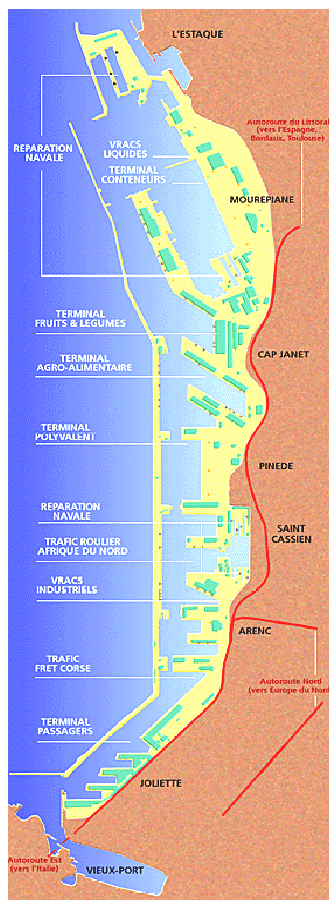
**ANNEXE 5 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques (d'après Henry)**



**ANNEXE 6 : Port autonome de Marseille (source : <http://www.marseille-port.fr/>)**

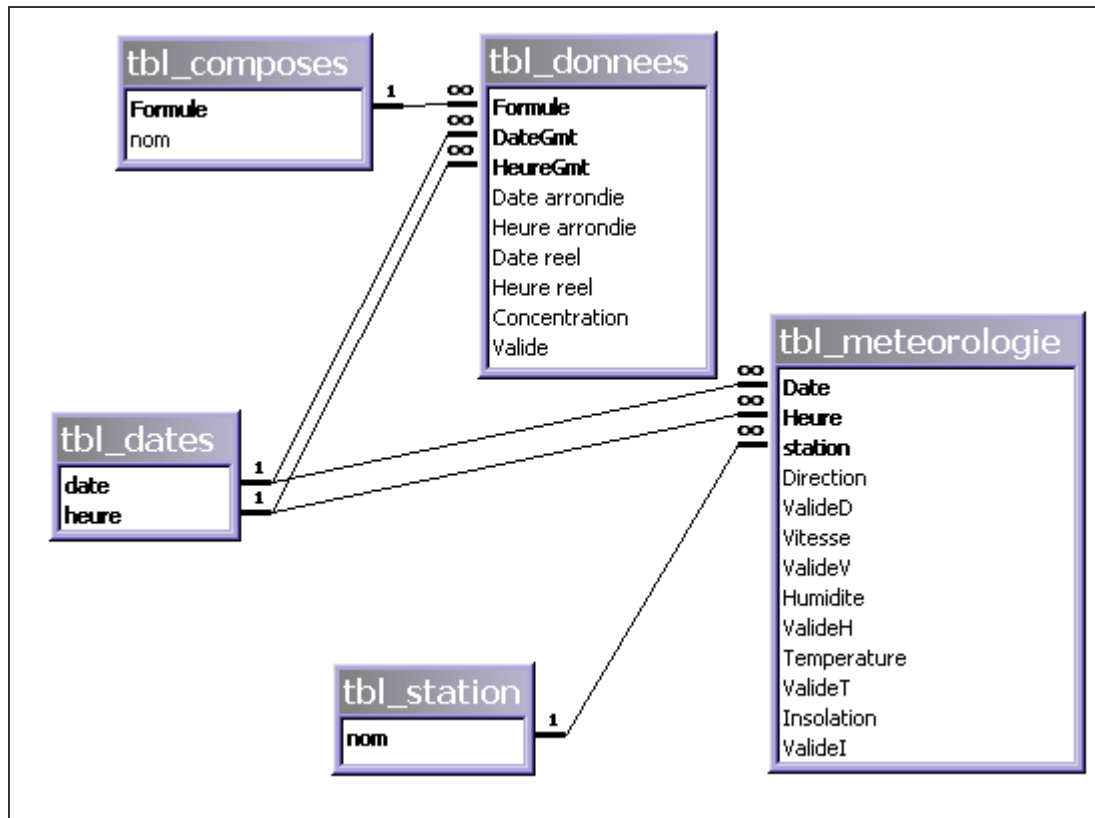


**Port autonome de Marseille dans sa globalité**



**Plan détaillé de la partie Est du port autonome de Marseille**

## ANNEXE 7 : Schéma de l'architecture type des bases de données COV



### ANNEXE 8 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo

	MOIS	ANNEE	% valeur de concentration	% vent	% température
<b>GRENOBLE</b>	février	2002	51,51	100,00	100,00
	mars	2002	94,43	100,00	100,00
	avril	2002	99,09	100,00	100,00
	mai	2002	98,23	100,00	100,00
	juin	2002	63,75	100,00	100,00
	juillet	2002	85,62	100,00	100,00
	août	2002	33,41	92,88	92,88
	septembre	2002	93,33	97,22	97,22
	octobre	2002	34,27	100,00	100,00
	novembre	2002	37,64	100,00	100,00
	décembre	2002	96,81	100,00	100,00
	<b>TOTAL</b>	<b>2002</b>	<b>71,81</b>	<b>99,09</b>	<b>99,09</b>
	janvier	2003	72,45	100,00	100,00
	février	2003	70,54	100,00	100,00
	mars	2003	98,12	100,00	100,00
	avril	2003	98,89	100,00	100,00
	mai	2003	99,33	100,00	100,00
	juin	2003	75,42	97,36	97,36
	juillet	2003	38,98	100,00	100,00
	août	2003	88,17	94,22	94,22
	septembre	2003	87,50	99,72	99,72
	octobre	2003	70,16	66,26	97,45
	novembre	2003	86,67	91,81	99,86
	décembre	2003	76,48	98,79	96,91
	<b>TOTAL</b>	<b>2003</b>	<b>80,23</b>	<b>95,63</b>	<b>98,78</b>
	<b>TOTAL</b>		<b>76,20</b>	<b>97,28</b>	<b>98,93</b>

**ANNEXE 8 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo (suite)**

	MOIS	ANNEE	% valeur de concentration	% vent	% température
<b>STRASBOURG</b>	janvier	2002	-	64,38	100,00
	février	2002	-	88,39	100,00
	mars	2002	44,89	69,89	98,93
	avril	2002	68,88	84,58	100,00
	mai	2002	5,24	72,31	99,86
	juin	2002	94,56	78,33	99,86
	juillet	2002	81,18	66,26	100,00
	août	2002	99,06	61,83	100,00
	septembre	2002	91,11	69,72	98,75
	octobre	2002	89,11	69,89	100,00
	novembre	2002	99,09	19,58	100,00
	décembre	2002	99,67	72,04	100,00
	<b>TOTAL</b>	<b>2002</b>	<b>77,13</b>	<b>67,99</b>	<b>99,78</b>
	janvier	2003	93,47	86,16	98,79
	février	2003	99,26	78,27	100,00
	mars	2003	83,20	79,70	99,86
	avril	2003	97,50	84,86	100,00
	mai	2003	89,92	74,87	100,00
	juin	2003	88,06	76,53	100,00
	juillet	2003	98,92	67,20	99,86
	août	2003	99,33	76,08	99,19
	septembre	2003	81,41	64,03	99,86
	octobre	2003	97,21	74,87	99,60
	novembre	2003	97,94	71,11	100,00
	décembre	2003	95,71	80,11	100,00
	<b>TOTAL</b>	<b>2003</b>	<b>93,47</b>	<b>76,15</b>	<b>99,76</b>
<b>TOTAL</b>		<b>86,02</b>	<b>72,07</b>	<b>99,77</b>	



### ANNEXE 8 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo (suite)

	MOIS	ANNEE	% valeur de concentration	% vent	% température
<b>MARSEILLE</b>	juin	2001	86,07	100,00	100,00
	juillet	2001	87,38	100,00	100,00
	août	2001	28,55	100,00	100,00
	septembre	2001	31,34	100,00	100,00
	octobre	2001	46,91	100,00	100,00
	novembre	2001	50,69	100,00	100,00
	décembre	2001	0,00	100,00	100,00
	<b>TOTAL</b>	<b>2001</b>	<b>47,15</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
	janvier	2002	18,55	100,00	100,00
	février	2002	31,60	100,00	100,00
	mars	2002	0,00	100,00	100,00
	avril	2002	0,00	100,00	100,00
	mai	2002	44,33	100,00	100,00
	juin	2002	96,81	100,00	100,00
	juillet	2002	56,45	100,00	100,00
	août	2002	0,00	100,00	100,00
	septembre	2002	33,61	100,00	100,00
	octobre	2002	54,22	100,00	100,00
	novembre	2002	78,43	100,00	100,00
	décembre	2002	69,06	100,00	100,00
	<b>TOTAL</b>	<b>2002</b>	<b>40,19</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
	janvier	2003	46,96	100,00	99,87
	février	2003	51,14	100,00	100,00
	mars	2003	15,68	100,00	100,00
	avril	2003	0,61	100,00	100,00
	mai	2003	17,91	96,64	95,70
	juin	2003	63,00	100,00	99,31
	juillet	2003	59,11	100,00	100,00
	août	2003	75,04	100,00	100,00
	septembre	2003	17,73	100,00	100,00
	octobre	2003	0,00	100,00	100,00
	novembre	2003	0,00	100,00	100,00
	décembre	2003	0,00	100,00	100,00
	<b>TOTAL</b>	<b>2003</b>	<b>28,84</b>	<b>99,71</b>	<b>99,57</b>
	<b>TOTAL</b>		<b>37,38</b>	<b>99,89</b>	<b>99,83</b>