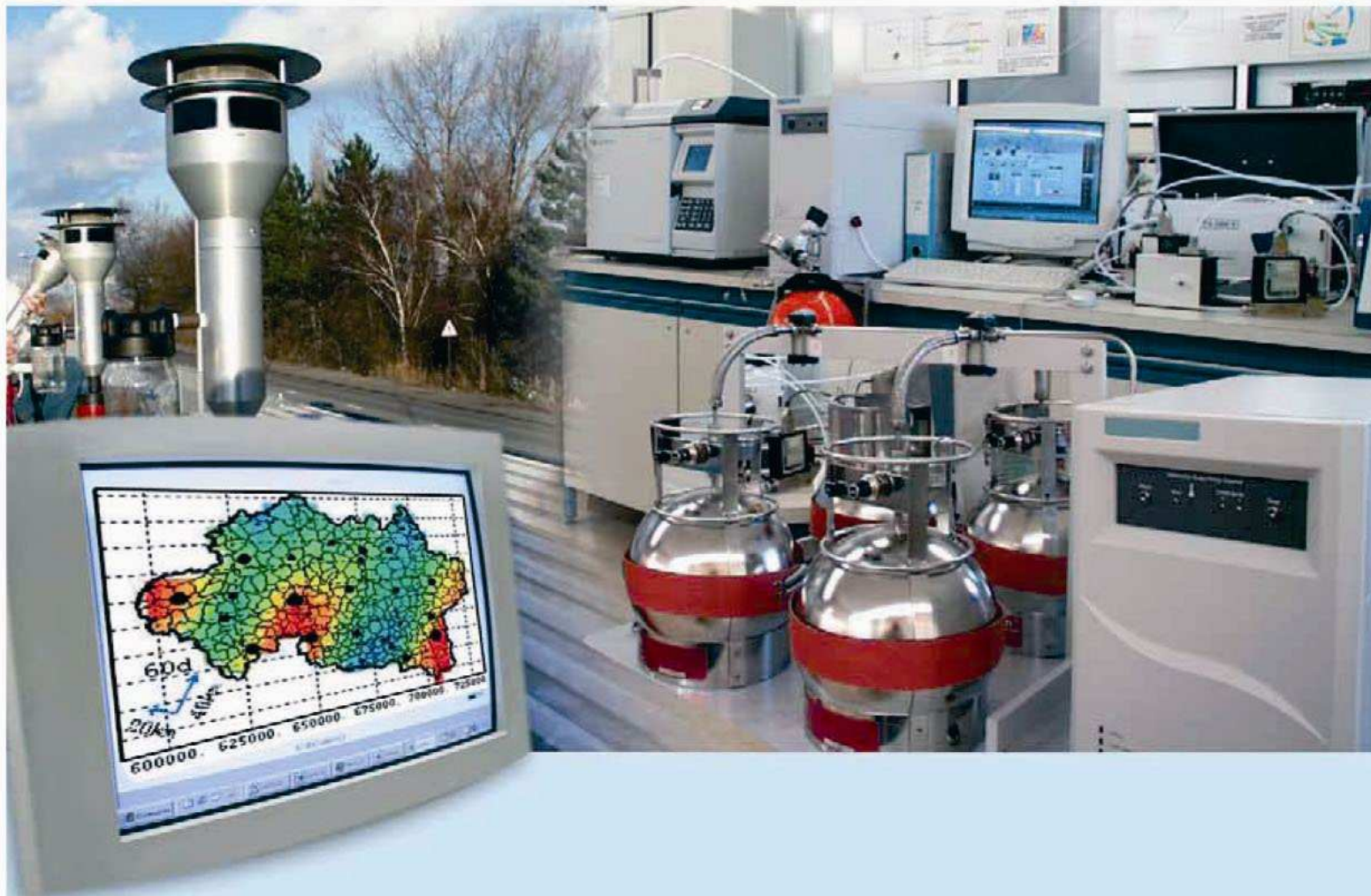




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Fabien TROUSSIER et Nadine LOCOGE

Novembre 2005



Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

Fabien TROUSSIER et Nadine LOCOGE

Novembre 2005

SOMMAIRE

RESUME de l'étude de l'EMD 2005	4
Introduction.....	7
1. Résumé de la partie bibliographique	9
1.1. LES COV : DÉFINITION, SOURCES, DIFFUSIONS, ACTIONS ET CONSÉQUENCES	9
1.1.1. Définition.....	9
1.1.2. Sources	9
1.1.3. Dispersion et réactions photochimiques	10
1.1.4. Actions et conséquences	10
1.2. L'ÉTUDE ET LA MESURE DES COV DANS LE MONDE	10
1.3. CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES DE COVNM	12
1.3.1. Analyses statistiques univariées	12
1.3.1.1. Les boîtes à moustaches	12
1.3.1.2. Les moyennes mobiles	12
1.3.1.3. Les roses de pollution.....	13
1.3.2. Les méthodes statistiques bivariées et multivariées.....	13
1.3.2.1. La régression linéaire simple (RLS).....	13
1.3.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP).....	14
1.3.3. Les modèles type source-récepteur	15
1.4. PROBLÉMATIQUE	16
2. Description des sites de mesure, de la chaîne analytique de mesure et des bases de données	17
2.1. LES SITES DE MESURE DES COV	17
2.1.1. Site de Marseille.....	17
2.1.2. Site de Strasbourg	17
2.1.3. Site de Grenoble.....	18
2.2. LA CHAÎNE ANALYTIQUE DE MESURE DES COV	18
2.3. ARCHITECTURE DES BASES DE DONNÉES	20
2.4. COMPARAISON DES JEUX DE DONNÉES.....	20
3. Analyse qualitative	22
3.1. INTRODUCTION	22
3.2. COMPARAISON DES VALEURS MESURÉES AVEC CELLES D'AUTRES SITES FRANÇAIS.....	22
3.2.1. Hiérarchisation des sites de mesure.....	22
3.2.2. Comparaison des valeurs mesurées sur les sites de Marseille, Strasbourg, Grenoble et MERA	25
3.2.3. Etude de quelques cas particuliers.....	29
3.3. COMPARAISON DES VALEURS MESURÉES AVEC CELLES D'AUTRES SITES À TRAVERS LE MONDE	31
3.4. DESCRIPTION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COMPOSÉS MESURÉS SUR LES SITES DE MARSEILLE, STRASBOURG ET GRENOBLE	35
3.4.1. Evolution temporelle des teneurs	35
3.4.1.1. Evolution saisonnière de la part relative des différentes familles de composés	35
3.4.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés	37

3.4.1.2.1. Evolution générale : évolution dominée par les sources liées au trafic automobile.....	37
3.4.1.2.2. Evolution dominée par les sources surfaciques.....	38
3.4.1.2.3. Evolution dominée par les sources biogéniques	40
3.4.1.2.4. Evolution régies par les sources industrielles	41
3.4.2. <i>Evolution spatiale des teneurs</i>	44
3.4.2.1. Site de Grenoble	44
3.4.2.2. Site de Strasbourg.....	47
3.4.2.3. Site de Marseille.....	48
3.5. ANALYSES MULTIVARIÉES : UTILISATION DE L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)	50
3.5.1. <i>Analyse sur l'ensemble des données de Grenoble</i>	51
3.5.1.1. Le tableau des poids des variables	51
3.5.1.2. La distribution des variables	52
3.5.1.3. Conclusion.....	53
3.5.2. <i>Analyse sur les données de l'été 2002 du site de Grenoble</i>	54
3.5.2.1. Le tableau des poids des variables	54
3.5.2.2. La distribution des variables	55
3.5.2.3. Conclusion.....	57
3.5.3. <i>Analyse sur les données de l'hiver 2002-2003 du site de Grenoble</i>	57
3.5.3.1. Le tableau des poids des variables	57
3.5.3.2. La distribution des variables	59
3.5.3.3. Conclusion.....	60
3.5.4. <i>Conclusion sur les Analyses en Composantes Principales</i>	60
3.6. CONCLUSION	61
4. Quantification de la contribution des sources.....	63
4.1. INTRODUCTION	63
4.2. LES MODÉLISATIONS CMB.....	63
4.2.1. <i>Travail préparatoire</i>	63
4.2.1.1. Mise en forme des données de concentrations	63
4.2.1.2. Les profils de sources	64
4.2.2. <i>Mise en œuvre du modèle CMB</i>	65
4.2.2.1. La méthode de sélection des espèces	65
4.2.2.2. La méthode de sélection des profils de sources	65
4.2.3. <i>Résultats des modélisations CMB</i>	66
4.2.3.1. Modélisations des évolutions saisonnières.....	67
4.2.3.1.1. Contributions saisonnières globales de chaque source	67
4.2.3.1.2. Evolution horaire de la contribution des sources avec la saisonnalité	71
4.2.3.2. Modélisations des évolutions sur l'ensemble de la campagne	78
4.2.3.2.1. Contributions sur l'ensemble de la campagne de chaque source	78
4.2.3.2.2. Evolution annuelle de la contribution des sources : application à l'étude d'un phénomène climatique exceptionnel.....	80
4.3. CONCLUSION	80
Conclusion et perspectives	82
Références	85
ANNEXES	89

RESUME de l'étude de l'EMD 2005

Etude suivie par Fabien TROUSSIER et Nadine LOCOGE

Tél. : 03 27 71 26 12 et 03 27 71 26 19

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

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 quatre 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 internationaux et 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 chaque site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Ainsi, pour le site de Marseille, des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été attribuées à des émissions liées à une usine spécialisée dans la chimie située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et de Strasbourg. Les émissions liées à ces dernières ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères. En dernier lieu, l'isoprène a présenté des maxima pendant la période estivale. Le caractère biogénique de ce composé avec une production accrue en présence de lumière et lorsque la température s'élève est ainsi, une nouvelle fois, démontrée. 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 ont été effectuées à l'aide du modèle CMB afin d'attribuer la contribution de l'ensemble des sources aux teneurs ambiantes. Il semble que, quelle que soit la saison ou le site de mesure, peu de sources semblent contribuer aux concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur cette source. Ainsi la hiérarchie des sources les plus influentes varie non seulement avec le site mais aussi avec la saison.

Trois sources qui ont été recensées sont d'origines industrielles. Comme l'ensemble des sources leurs contributions présentent une variation saisonnière. La source "imprimerie " est présente sur le site de Strasbourg. Sa contribution est modeste et varie entre 0,5 et 1,4%. La source relative à l'usine Polimeri Europa Elastomères de Champagnier a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution saisonnière de cette source varie de 2,7 à 6,4%. Enfin, la contribution de la source relative à l'usine ATOFINA qui se trouve à l'Est de Marseille atteint presque 10% en hiver.

En outre, les différentes modélisations réalisées ont pu nous renseigner sur deux phénomènes qui ont largement influencés l'évaluation des contributions d'une ou plusieurs sources. Ainsi, en plus de la variation propre de l'émission de la source, les conditions de dispersion peuvent avoir également un rôle important dans les concentrations mesurées. Par exemple, une nette différence de profil en fin d'après midi, peut s'expliquer par une hauteur de couche de mélange totalement différente entre l'hiver et l'été. D'autre part, la comparaison de la concentration modélisée pour

la source biogénique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les concentrations émises par certaines sources

Enfin, les résultats et les hypothèses des analyses descriptives ont été vérifiées. Ainsi, l'important travail décrit dans le chapitre 3, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats des modélisation des contributions de sources.

A terme, les résultats des modélisations effectuées avec les modèles de type source-récepteur 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 quatre 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 succincte 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.

La troisième partie expose 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. Ces résultats nous permettront de caractériser le comportement spatio-temporel de l'ensemble des COV.

Enfin, la quatrième partie permettra d'évaluer les contributions de sources sur les trois sites de mesure à partir des premières modélisations effectuées sur différents pas de temps (horaire, journalier et mensuel).

Ainsi, la première partie du rapport (p 9 à 50) a été reprise du rapport 2004. Ce choix a été fait afin de bien situer l'étude de manière globale. Néanmoins, certains éléments ont été apportés en particulier la comparaison des teneurs mesurées en France avec des mesures réalisées sur d'autres sites à travers le monde. La partie située après la page 50 constitue l'essentiel des travaux réalisés en 2005.

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 dans le rapport d'activités LCSQA de l'EMD de 2004 (Etude n°9).

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, www.citepa.org). Les familles de composés qui participent le plus fortement aux émissions nationales sont les alcanes, les alcènes et les aromatiques.

1.1.2. Sources

Comme le montre la figure 1.1, en France, les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont l'industrie, le "tertiaire", les transports routiers et l'agriculture, avec respectivement 32, 26, 21 et 12%.

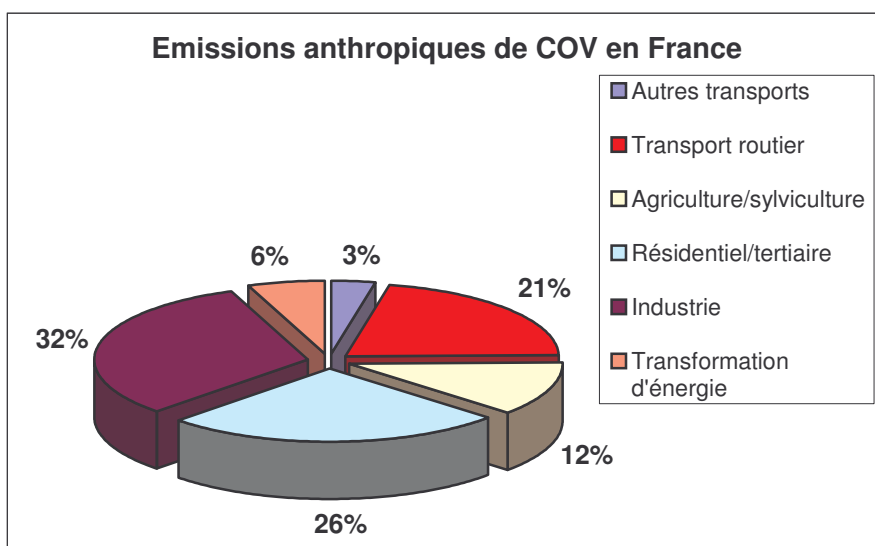


Figure 1.1 : Répartition des émissions de COVNM issus de sources anthropiques en France métropolitaine pour l'année 2004 (d'après les données CITEPA, 2005)

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 1). 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

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

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

L'impact sur notre santé peut provenir soit de l'inhalation des COV soit de leur contact avec la peau. C'est pourquoi des précautions doivent être prises avant toute manipulation ou exposition à ces composés. Concernant les COV toxiques, seule la mesure du benzène est réglementée dans l'air ambiant. 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 (applicable au 01/01/2010, directive européenne 2000/69/CE).

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 à 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^{ème} percentile et le 75^{ème} percentile de l'ensemble des données. Les moustaches, segments issus de la boîte, s'étirent soit jusqu'à 1,5 fois l'interquartile c'est à dire 1,5 fois l'espace entre le 25^{ème} percentile et le 75^{ème} percentile soit, si toutes les valeurs sont inférieures à 1,5 fois l'interquartile, jusqu'à la valeur minimale ou maximale. Une croix (généralement dans la boîte à moustache 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^{ème} et le 75^{ème}) et pourra être facilement comparée aux autres heures de la journée. Ainsi le profil de la variation de la teneur de chaque composé en fonction de l'heure pourra être tracé.

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 : X1X2, X1X3, X2X3 et permet une compréhension plus facile.

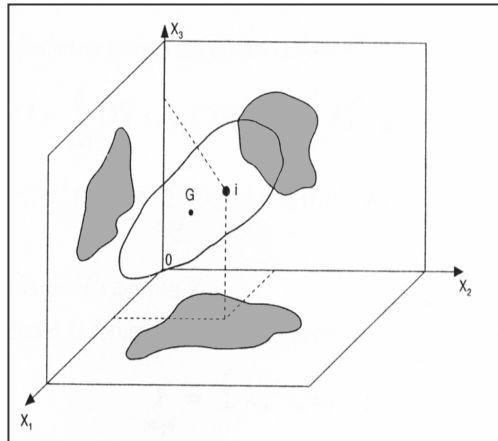


Figure 1.2 : Projection d'un nuage de points dans un espace à trois dimensions

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 sous influence industrielle).

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 $COV_i/\text{traceur}$ 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 les trois sites de mesure. 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 (saisonnière et journalière) très rarement renseignées 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, de la chaîne analytique de mesure et des bases de données

La chaîne de mesure permettant le dosage des COV spécifiques a été implantée dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air français dans le cadre du programme national pilote de mesure des COV. Parmi les cinq réseaux qui ont été équipés d'analyseurs de type Perkin Elmer, trois d'entre eux ont démarré leur installation en mode on-line au cours de l'année 2001 et 2002 et par conséquent leurs données horaires en COV sont disponibles. Pour le réseau ATMO-Picardie l'installation a été réalisée en mode off-line et par conséquent seules des mesures séquentielles ont été acquises. Pour le réseau AIRPARIF l'analyseur a débuté des mesures en mode on-line qui ont pu être validées sur les sites de Halles à compter de janvier 2005.

Dans un premier temps, nous décrivons rapidement les trois sites où sont mesurées les concentrations en COVNM (une présentation plus exhaustive est disponible dans le rapport d'activités LCSQA de 2004). 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. Les sites de mesure des COV

2.1.1. Site de Marseille

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

2.1.2. Site de Strasbourg

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

100 hectares, des entreprises telles que AVENTIS ou le service des eaux et de l'assainissement du Bas-Rhin (SDEA) mais aussi des établissements scolaires tel que l'IUT Louis Pasteur.

2.1.3. Site de Grenoble

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

2.2. La chaîne analytique de mesure des COV

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

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

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

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

□ Vérification de l'identification des pics

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

□ Contrôle Chart de la réponse de l'analyseur

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

□ Contrôle des blancs

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

□ Intercomparaison

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

peuvent ainsi valider leurs résultats et repérer d'éventuels dysfonctionnements de leur dispositif analytique.

2.3. Architecture des bases de données

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

La base de données utilisée, est une base de données ACCESS dont l'architecture a été développée au sein même du laboratoire (Borbon, 2002). Son architecture se compose de 5 tables différentes (reliées par une table dite table de liens) dont les principales sont les tables de concentrations et de données météo (cf. annexe 5). 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.

2.4. 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 2.1).

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.

Tableau 2.1 : Récapitulatif des taux de fonctionnement

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

3. Analyse qualitative

3.1. Introduction

Dans cette troisième partie, nous allons analyser des premiers résultats issus des bases de données précédemment créées (cf. paragraphe 2.3). Après une comparaison avec les données d'autres sites de mesure français et internationaux, 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, seuls les comportements généraux et quelques cas singuliers seront exposés. Bien qu'ayant déjà été exposés en partie dans le rapport d'activités 2004, les résultats fournis dans cette partie sont indispensables à la pleine compréhension du cheminement qui nous a permis d'expliquer les résultats du chapitre 4. En outre, certaines parties ont été soit mises à jour soit rajoutées.

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 en France (Lille Fives, Lille Liberté et Dunkerque). De manière générale, les sites précédemment cités peuvent être caractérisés d'urbains. Néanmoins, il peut être aussi intéressant de procéder à un comparatif avec des données d'origine rurale. Le dispositif MERA est la structure se chargeant de la mesure de la pollution rurale de fond en France. Ainsi, il dispose de sites de mesure placés volontairement à l'écart de toute source de proximité de pollutions 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 issues des sites de Marseille, Schiltigheim et Champagnier. Dans cette optique, les données en COV pour les composés communs des sites du Donon (Bas Rhin), de la Tardière (Vendée) et de Peyrusse Vieille (Gers) 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 dans cette partie 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^{ème}, 75^{ème} et 95^{ème} 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

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) en 1,3-butadiène sur ce site qui indique très certainement un caractère industriel comme source principale de ce composé. Pour Strasbourg, la zone d'implantation du site de mesure correspond à une zone moyennement habitée, constituée de bureaux, de petites entreprises et d'établissements scolaires. Le site de mesure est donc éloigné des principales sources de COV et sera soumis ponctuellement aux émissions d'industries plus lointaines. Enfin, Dunkerque présente de faibles teneurs qui peuvent s'expliquer par la localisation du site. En effet, les directions de vent majoritaires (Sud Ouest – Nord Est) sont favorables à la dispersion des polluants et ramènent au niveau du site des masses d'air venant de zones rurales. (Badol, 2005).

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 23 et 5 jours, sont les composés présentant les moyennes les plus fortes.

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

Composé	Marseille		Strasbourg		Grenoble		MERA		Lille Liberté		Lille Fives		Dunkerque	
	Urbain	moy.	Périurbain	moy.	Rural	moy.	Rural (fond)	moy.	Traffic	moy.	Urbain	moy.	Urbain	moy.
	06/01-12/03		03/02-12/03		02/02-12/03		2002-2003		05/97-04/99		07/99-02/01		06/01-12/03	
toluène	11,08	14,76	2,26	4,63	3,60	4,97	0,50	0,82	10,54	19,63	4,56	8,89	2,99	4,06
iso-pentane	8,40	11,40	2,10	3,00	1,74	2,76	0,39	0,52	8,76	15,69	3,18	4,29	1,71	2,82
méta+para-xylène	7,87	11,34	1,67	2,85	1,67	2,50	0,22	0,38	6,18	11,31	2,21	3,14	1,68	2,34
n-butane	4,83	6,98	2,10	3,08	1,74	2,32	0,46	0,72	5,15	7,42	2,90	3,89	1,74	2,49
éthane	4,37	6,32	3,53	4,09	2,78	3,27	2,03	2,19	5,15	6,08	4,03	4,95	4,35	5,50
propane	3,02	4,30	2,21	3,03	1,87	3,37	1,01	1,26	3,21	4,55	2,51	3,30	3,01	4,18
benzène	2,70	5,14	1,33	1,68	0,97	1,34	0,39	0,51	4,75	7,90	1,98	2,54	1,27	1,72
ortho-xylène	2,55	3,51	0,73	1,14	0,75	1,12	0,13	0,17	2,43	4,37	0,80	1,10	0,66	0,88
éthylbenzène	2,48	3,49	0,59	0,93	0,66	0,91	0,09	0,14	2,08	3,58	0,84	1,15	0,53	0,75
n-pentane	2,27	3,06	0,99	1,37	0,39	0,56	0,27	0,39	2,82	4,53	1,17	1,62	0,78	1,59
iso-butane	2,22	3,29	1,28	2,10	0,72	1,00	0,24	0,47	2,61	3,96	1,47	2,10	1,11	1,64
éthylène	2,09	3,30	1,68	3,00	1,99	4,02	0,43	0,68	5,45	9,14	2,22	3,17	1,74	3,57
1,2,4-triméthylbenzène	1,90	2,58	0,55	1,03	0,50	0,71	0,05	0,11	2,15	3,90	0,70	1,00	0,50	0,70
acétylène	1,44	2,25	0,81	1,36	0,76	1,14	0,37	0,51	3,15	5,56	1,20	1,67	0,70	0,94
propène	1,35	2,20	0,93	1,32	0,47	0,86	0,18	0,23	1,98	3,52	0,79	1,17	0,63	1,87
n-hexane	1,01	1,36	0,45	0,64	0,11	0,19	0,07	0,10	1,15	1,79	0,54	0,82	0,43	0,79
1,2,3-triméthylbenzène	0,90	1,17	0,41	0,59	0,30	0,41	0,05	0,14	0,80	1,20	0,30	0,45	0,25	0,35
iso-octane	0,76	0,99	0,37	0,53	0,24	0,40	0,05	0,09	0,38	0,62	0,24	0,29	0,14	0,24
n-heptane	0,75	1,00	0,32	0,45	0,17	0,26	0,04	0,08	0,92	1,67	0,38	0,58	0,29	0,46
1,3,5-triméthylbenzène	0,66	0,98	0,21	0,38	0,15	0,21	0,05	0,06	0,75	1,35	0,25	0,35	0,20	0,25
1-butène	0,54	0,80	0,22	0,35	0,16	0,26	0,05	0,11	0,82	1,42	0,33	0,44	0,16	0,33
trans-2-pentène	0,41	0,61	0,17	0,29	0,06	0,13	0,03	0,03	0,44	0,93	0,09	0,15	0,09	0,18
1-hexène	0,39	0,51	0,10	0,13	-	0,03	0,04	0,04	0,25	0,39	0,42	0,42	0,04	0,11
trans-2-butène	0,37	0,57	0,24	0,37	0,14	0,21	0,02	0,06	0,77	1,38	0,79	0,86	0,09	0,19
1,3-butadiène	0,36	0,52	0,13	0,29	0,36	2,23	0,02	0,03	0,49	0,93	0,16	0,26	0,07	0,16
cis-2-butène	0,36	0,53	0,17	0,28	0,09	0,14	0,02	0,05	0,56	1,00	0,30	0,37	0,07	0,16
isoprène	0,34	0,67	0,10	0,19	0,11	0,37	0,23	1,06	0,29	0,55	0,09	0,15	0,06	0,09
n-octane	0,29	0,40	0,21	0,27	0,09	0,13	0,05	0,08	0,33	0,62	0,19	0,24	0,14	0,24
1-pentène	0,26	0,37	0,10	0,14	0,06	0,10	-	-	0,20	0,44	0,06	0,09	0,06	0,09
cis-2-pentène	0,25	0,36	0,09	0,16	0,06	0,08	0,03	0,03	0,23	0,47	0,06	0,09	0,03	0,06
Total	66,22	94,76	26,05	39,67	22,71	36,00	7,51	11,06	74,77	125,87	34,74	49,54	25,52	38,74

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

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.

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 l'examen attentif de 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

Rapport	Marseille	Strasbourg	Grenoble
moyenne/médiane	1,43	1,52	1,59
percentile95/moyenne	2,84	2,96	3,04
percentile95/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. Plus les ratios sont importants, et 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 probablement 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 semble être épargné par ce phénomène.

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

Composé	Marseille (urbain) 06/01-12/03			Strasbourg (périurbain) 03/02-12/03			Grenoble (rural) 02/02-12/03			MERA (rural-fond) 2002-2003		
	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95
toluène	11,08	14,76	38,84	2,26	4,63	15,73	3,6	4,97	13,73	0,5	0,82	2,29
iso-pentane	8,4	11,4	30,97	2,1	3	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	2,5	7,58	0,22	0,38	1,23
n-butane	4,83	6,98	19,92	2,1	3,08	8,59	1,74	2,32	6,15	0,46	0,72	1,88
éthane	4,37	6,32	17,8	3,53	4,09	8,49	2,78	3,27	7,21	2,03	2,19	3,79
propane	3,02	4,3	12,3	2,21	3,03	8,29	1,87	3,37	12	1,01	1,26	2,93
benzène	2,7	5,14	18,42	1,33	1,68	4,26	0,97	1,34	3,7	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	2,6	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	2,1	6,46	0,72	1	2,63	0,24	0,47	1,18
éthylène	2,09	3,3	10,23	1,68	3	9,99	1,99	4,02	14,42	0,43	0,68	2,09
1,2,4-triméthylbenzène	1,9	2,58	6,75	0,55	1,03	3,7	0,5	0,71	2,1	0,05	0,11	0,3
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	2,2	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	0,1	0,29
1,2,3-triméthylbenzène	0,9	1,17	2,95	0,41	0,59	1,6	0,3	0,41	1,1	0,05	0,14	0,45
iso-octane	0,76	0,99	2,56	0,37	0,53	1,52	0,24	0,4	1,09	0,05	0,09	0,19
n-heptane	0,75	1	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	0,1
1-butène	0,54	0,8	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	0,1	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	0,1	0,19	0,6	0,11	0,37	1,67	0,23	1,06	4,72
n-octane	0,29	0,4	1,2	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	0,1	0,14	0,41	0,06	0,1	0,29	-	-	-
cis-2-pentène	0,25	0,36	1,02	0,09	0,16	0,5	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	109,49	7,51	11,06	28,82

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 (non présentés) de chaque composé. Celles-ci sont grisées dans le tableau 3.2. Ainsi chacun des sites possède des composés avec des valeurs se démarquant des autres.

Quel que soit le site de mesure, l'isoprène possède des valeurs pour ses descripteurs assez singulières. 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 (43°16'55" N) avec un ensoleillement maximal et des températures plus clémentes peuvent être à l'origine de ce phénomène en privilégiant l'activité de la flore située à proximité du site de mesure de la ville de Marseille. Le site de Strasbourg semble le moins influencé par les concentrations en isoprène (3,5 fois moins pour la moyenne par rapport au site de Marseille). Cependant les rapports entre ses descripteurs présentent des valeurs supérieures à celles des autres composés. Pour le site de Grenoble, 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 (qui sera renseignée ultérieurement) 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.

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 comparativement à la médiane. 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) et le ratio p95/médiane (6.82 contre 4,06 en moyenne pour les autres composés). Ceci pourrait être la conséquence de l'apport de sources d'origine industrielle, par conditions météorologiques particulières.

Pour le site de Strasbourg, en dehors de l'isoprène, 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, peut être avancé pour expliquer cette observation.

Pour le site de Grenoble, 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. 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 (supérieur à celui de l'éthylène mesuré sur le site de Marseille). Le rapport percentile 95/médiane de ces deux composés (environ égal à 7) est largement supérieur à celui des autres composés. Compte tenu de l'absence de sources industrielles identifiées

pour ces deux composés, ceci peut être vraisemblablement attribué 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.

Enfin, à titre de comparaison, pour chacun des composés mesurés, les 3 descripteurs (médiane, moyenne et percentile 95) ont été confrontés à ceux calculés pour 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 (d'après la médiane) 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
6	propane	iso-pentane

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

- la présence en concentrations sensiblement plus faibles en zone rurale des composés lourds principalement liées à l'activité urbaine (trafic automobile, activité industrielle, usage de solvants, ...),
- la présence de sources exclusivement rurales (agriculture, sylviculture,...)
- l'âge plus important des masses d'air des sites ruraux et la déplétion de certains COV liée à l'activité photochimique au cours du transport de la masse d'air ($\tau_{(\text{toluène})} = 1$ jour, $\tau_{(\text{iso-pentane})} = 1,6$ jour et $\tau_{(\text{méta+para-xylène})} = 10$ heures).

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)

Compte tenu des résultats présentés dans le tableau 3.5, la faible présence des composés lourds en zone rurale s'explique par la moindre présence de sources potentielles en zone rurale et des temps de vie relativement courts. A l'opposé, les temps de vie de l'éthane et du propane se traduisent par une faible déplétion liée à l'activité photochimique au cours du transport de la masse d'air. Enfin, le temps de vie de l'éthylène ne lui permet pas d'être transporté sur de longues distances et la

* τ : temps de vie par rapport au radical OH

présence de sources exclusivement rurales (sylviculture) est certainement à l'origine des concentrations mesurées sur les sites du dispositif MERA.

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

Composé	Rapport Marseille/MERA			Temps de vie τ avec le radical OH
	médiane	moyenne	percentile 95	
méta+para-xylène	35,77	29,84	26,45	10,0 h
éthylbenzène	27,56	24,93	22,52	19,8 h
éthane	2,15	2,89	4,70	23,3 j
propane	2,99	3,41	4,20	5,3 j
éthylène	4,86	4,85	4,89	16,3 h

3.2.3. Etude de quelques cas particuliers

La simple étude des valeurs obtenues pour chacun des trois descripteurs pour un même site, telle que réalisée dans le paragraphe précédent, ne permet pas de mettre en évidence l'éventuelle influence d'une source particulière. En effet, 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 (surfaciques, urbaines et industrielles) sera très variable et très caractéristique de nos trois sites. Par conséquent, dans ce paragraphe, nous avons décidé de mettre en évidence les comportements singuliers de certains composés en étudiant l'évolution de la médiane, de la moyenne et du percentile 95 d'un composé d'un site par rapport aux mêmes descripteurs du même composé pour les autres sites de mesure. Ainsi, nous avons travaillé avec des composés généralement issus de sources n'étant pas liées au trafic automobile (cf. figure 3.1) auxquels nous avons décidé de rajouter l'iso-pentane, composé presque exclusivement issu des sources liées au trafic automobile (évaporation et échappement), qui nous servira de référence. Pour notre comparatif, l'ajout des trois mêmes descripteurs des sites MERA (regroupés en un seul site caractéristique de ces sites ruraux) a permis de décrire le comportement de fond de l'ensemble des composés. Pour la suite de notre étude ce regroupement de données sera appelé "site MERA".

L'étude, sur la figure 3.1, des descripteurs de l'iso-pentane permet de mettre en évidence le comportement typique des composés dont la source principale est le trafic automobile. La valeur de la médiane de l'iso-pentane mesuré sur le site de Marseille est nettement supérieure à celles de 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 commune dont l'intensité est variable pour chaque site. Ceci n'est pas vrai pour tous les composés. Ainsi, il est possible de constater une augmentation relative des valeurs des descripteurs du toluène mesuré sur le site de Strasbourg vis à vis de ceux de Marseille et de Grenoble. En effet, la médiane du toluène mesuré sur ce site est nettement inférieure à celle de Marseille mais aussi à celle de Grenoble alors que

son percentile 95 est supérieur à celui de Grenoble et bien moins en retrait par rapport à celui de Marseille. Ainsi le rapport descripteur-Marseille /descripteur-Strasbourg passe de 4,90 pour la médiane à seulement 2,47 pour le percentile 95.

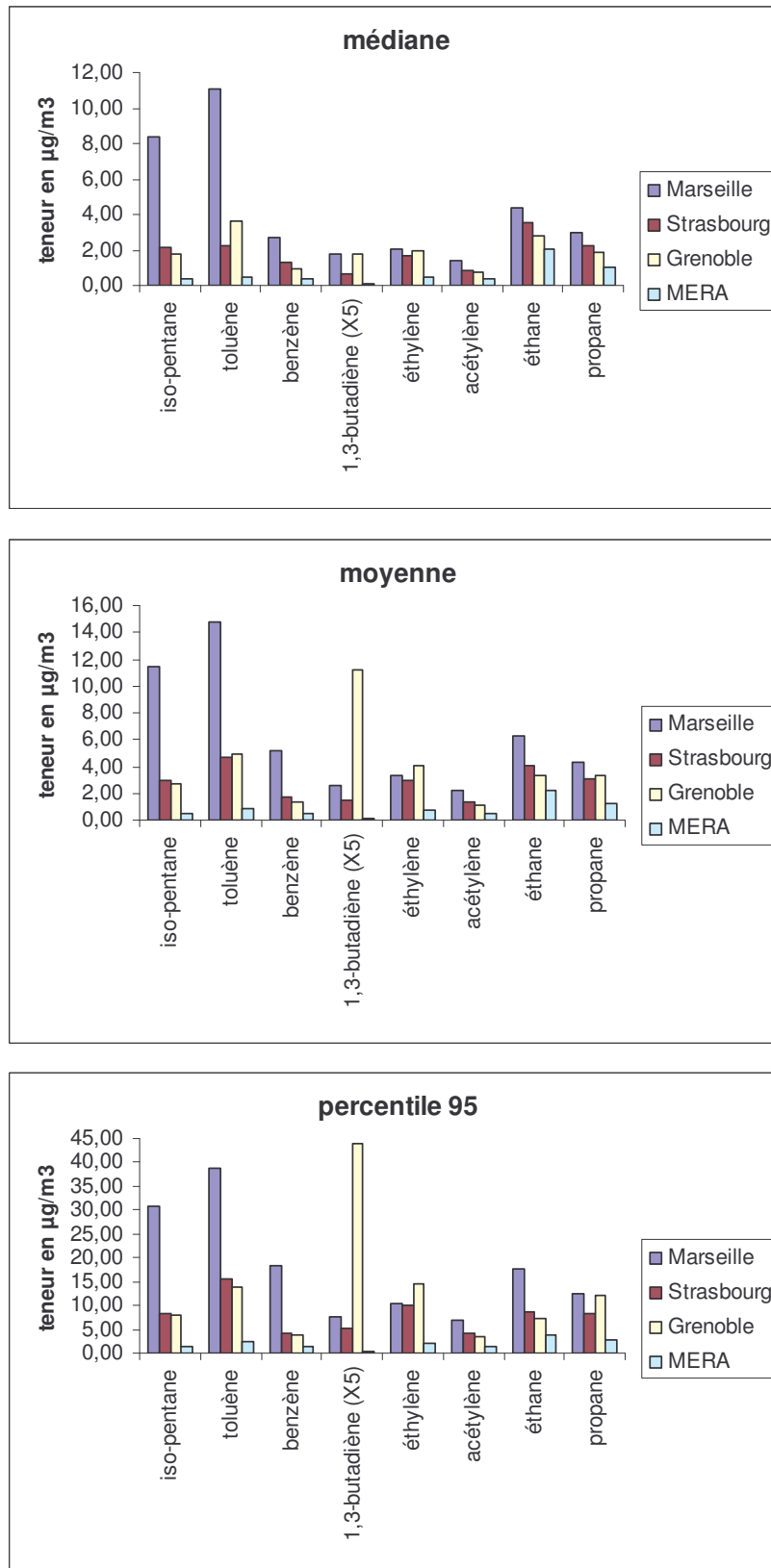


Figure 3.1 : Evolution des descripteurs (médiane, moyenne, P 95) des composés singuliers

Par conséquent, il est possible d'affirmer que les teneurs en toluène de Strasbourg sont périodiquement beaucoup plus élevées que la médiane donnant ainsi une moyenne et un percentile 95 élevés. Ceci met en évidence le caractère industriel des émissions à l'origine des teneurs en toluène mesurées 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 (ratio P95/médiane égal à 4,1 et 24,4 pour Marseille et Grenoble respectivement).

Une double comparaison permet aussi de mettre en avant le caractère singulier de l'évolution des teneurs d'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 connu pour être émis par les mêmes sources.

Par exemple, les composés tels que l'éthylène et l'acétylène, composés issus majoritairement des combustions, sont très corrélés ($R^2=0,71$ et $0,92$ pour Marseille et Strasbourg respectivement) 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 ne suit pas la même évolution que l'acétylène avec notamment des valeurs de la moyenne et de la médiane maximales pour ce site. Ceci nous montre qu'une source émettant plus d'éthylène que d'acétylène est à l'origine d'une partie des émissions pour ce site. C'est le cas du profil d'émission du chauffage domestique avec 38% pour l'éthylène contre seulement 10% pour l'acétylène (cf. chapitre 4).

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.

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

3.3. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites à travers le monde

Dans cette partie, les concentrations des sites français et celles mesurées par d'autres équipes à travers le monde sont comparées. Pour cela, une partie des articles de l'étude bibliographique présente dans le rapport d'activités 2004 est utilisée. L'exercice comparatif adopté s'appuie sur le parallèle entre les

concentrations moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de huit composés majeurs caractéristiques des atmosphères urbaines (cf. figure 3.2, graphique avec échelle logarithmique). Pour cette comparaison, dans un souci d'homogénéité, nous avons choisi de travailler avec des données dont la mesure a été effectuée en période estivale ou dans les deux mois qui précèdent ou suivent cette période.

Les articles retenus sont ceux de Na et al. (2001), Na et Kim (2001), Lin et al. (2004), Lawrimore et Aneja (1997) et Latella et al. (2005). Le lieu de mesure et la typologie du site de chaque étude sont explicités dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Récapitulatif du lieu de mesure et de la typologie du site de chaque étude choisie pour l'exercice comparatif

Auteurs	Lieu de mesure	Typologie des sites
Na et al. (2001)	Ulsan, Corée du Nord	1 site urbain
Na et Kim (2001)	Séoul, Corée du Nord	1 site urbain
Lin et al. (2004)	Taiwan	zone résidentielle à proximité d'une raffinerie
Lawrimore et Aneja (1997)	Raleigh, USA	1 site urbain
Latella et al. (2005)	Milan, Italie	1 site urbain

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.6, quatre sites urbains ont été choisis et pourront, ainsi, servir de point de comparaison avec les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble.

De même, les teneurs mesurées dans une zone résidentielle se trouvant à proximité d'une raffinerie ont été utilisées. Par comparaison avec les valeurs des sites urbains, elles nous permettront de confronter les niveaux de concentrations auxquels les habitants de différentes zones (zones soumises soit à une activité anthropique classique soit à une activité industrielle) sont exposés.

Enfin, pour notre comparatif, l'ajout des valeurs des sites MERA (regroupés en un seul site caractéristique de ces sites ruraux) et des valeurs mesurées sur deux sites du réseau EMEP (un norvégien et un espagnol) a permis de décrire le comportement de fond de l'ensemble des composés. En outre, l'ajout des valeurs EMEP permettra de comparer les niveaux de fond mesurés sur trois sites du territoire français aux niveaux de fond mesurés sur 2 autres sites européens.

La figure 3.2 montre que la distribution des points représentant les logarithmes des concentrations moyennes de 8 composés majeurs 11 sites est constituée de trois parties :

- ❶ Les points représentant le site de Taiwan
- ❷ Les points représentant les sites urbains étrangers + les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble
- ❸ Les points représentant les sites ruraux (MERA et EMEP)

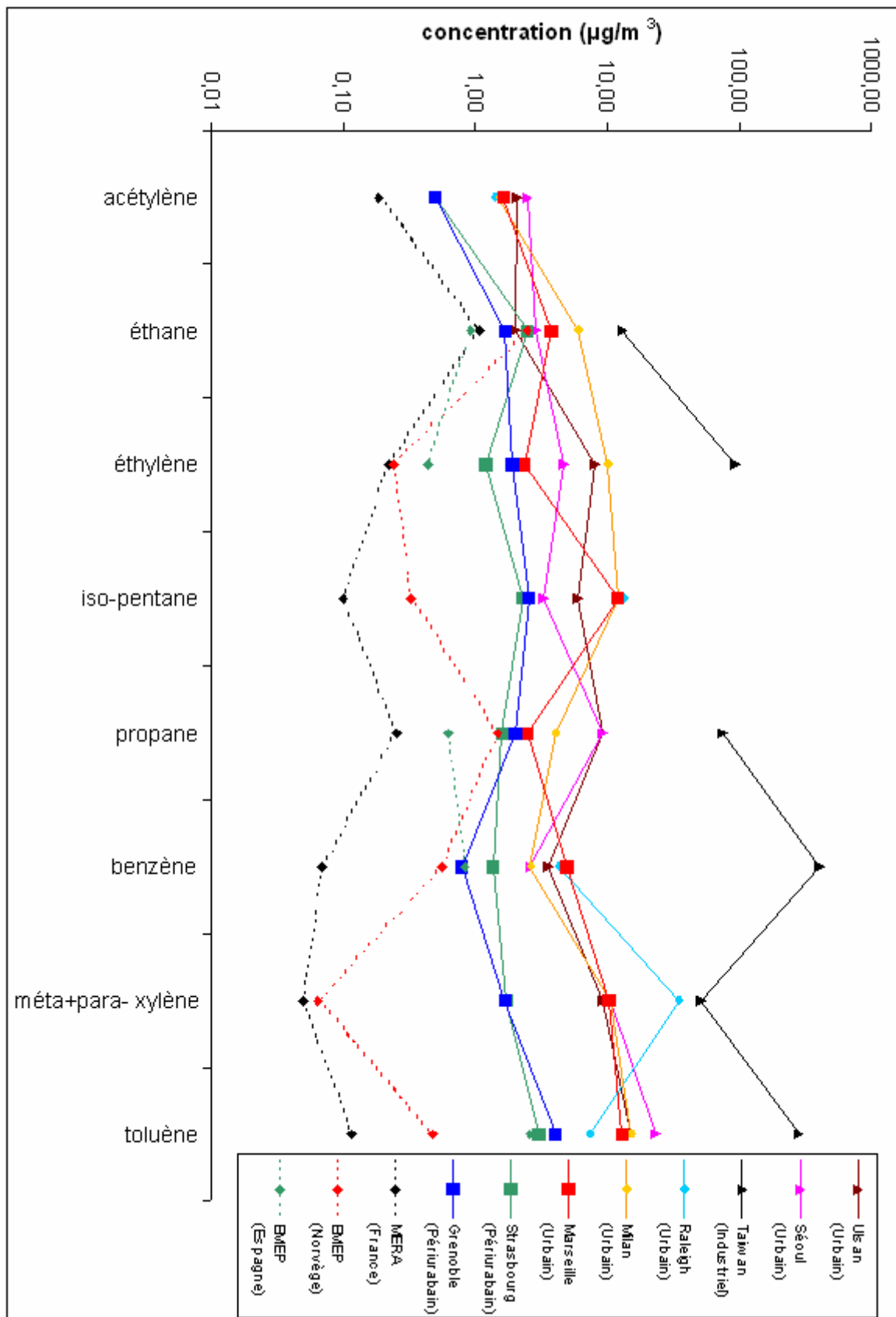


Figure 3.2 : Logarithme de la moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de 8 composés majeurs mesurés sur 10 sites de mesure à travers le monde

Ainsi, quel que soit le composé qui est présenté ici, les concentrations mesurées à proximité de l'unité industrielle (raffinerie) sont très largement supérieures à celles relevées sur tous les autres sites. A titre d'exemple, la concentration en benzène peut atteindre $400\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit 80 fois la valeur limite pour la protection de la santé humaine imposée en Europe par la directive 2000/69/CE.

A l'opposé, les concentrations mesurées sur les sites ruraux (MERA et EMEP) sont les plus faibles. Les valeurs mesurées sur ces sites sont du même ordre bien que celles d'origines françaises soient sensiblement inférieures. Ainsi, il est possible d'affirmer que la pollution atmosphérique de fond française en COV est moindre que celles de la Norvège et de l'Espagne.

Enfin, les sites urbains présentent pour l'ensemble des composés des valeurs relativement proches. Il est tout de même possible de noter que les concentrations des composés mesurés à Strasbourg et à Grenoble sont globalement toujours plus faibles que celles mesurées sur les cinq autres sites urbains. Cette constatation peut s'expliquer par le caractère moins urbain de ces deux sites.

Parmi les huit composés de cette étude comparative, l'évolution de certains de ces composés sur un ou plusieurs sites peut être qualifiée de singulière.

Ainsi, sur le site de Marseille, la concentration moyenne en benzène est supérieure à celle de tous les autres sites urbains. C'est le seul composé où un site français possède la plus forte valeur tous sites urbains confondus. Ces concentrations élevées avaient déjà été mises en évidence dans le paragraphe 3.2.2. et l'hypothèse selon laquelle un apport industriel ponctuel pourrait être à l'origine de cette observation peut être avancée une nouvelle fois.

A contrario, les concentrations moyennes en éthylène des sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble sont en deçà de celle des trois autres sites urbains (il n'y a pas de valeurs pour l'éthylène pour le site Américain). La concentration de ce composé étant de même ordre pour Milan Séoul et Ulsan, il est possible d'affirmer que ce sont les concentrations des sites français qui sont faibles. Pour expliquer cela, il est nécessaire de trouver une différence majeure dans les émissions d'éthylène entre Marseille et les deux autres sites. La bibliographie ne permet pas de mettre en avant le profil d'une source qui serait présente en Italie et en Corée du Sud mais pas en France. Cependant, lorsque l'on étudie la production électrique française, sud-coréenne et italienne, il est possible d'observer de grandes différences. En effet, contrairement à la France, en Italie et en Corée du Sud, la production d'électricité par combustion d'énergies fossiles est largement majoritaire (www.industrie.gouv.fr et www.worldpress.org). Sachant que l'éthylène est un composé majeur dans les profils relatifs à la combustion d'hydrocarbures, cette différence d'approvisionnement électrique pourrait expliquer en partie la concentration moyenne en éthylène étonnamment basse mesurée sur les sites français.

D'autres phénomènes susceptibles d'influencer les concentrations en COV d'une atmosphère urbaine peuvent être aussi envisagés pour expliquer cette concentration moyenne en éthylène. En effet, la figure 3.1, dont les résultats ont été précédemment discutés, nous avait permis de voir que la concentration moyenne en éthylène du site de Marseille était modeste même vis-à-vis des sites de Grenoble et de Strasbourg. Ainsi, il est possible d'imaginer que l'ensoleillement supérieur sur la ville de Marseille accroît l'activité photochimique et conduit à la destruction accrue (et donc à la

diminution de la concentration) par rapport aux deux autres sites français de certains composés réactifs tel que l'éthylène.

Enfin, une nette différence est observable entre les concentrations moyennes des composés légers des sites urbains européens et celles des sites de Séoul et d'Ulsan. Cette différence est particulièrement sensible pour l'éthane, l'éthylène, le propane et l'iso-pentane. L'éthane et l'iso-pentane présentent de faibles teneurs pour le site d'Ulsan et de Séoul alors que la concentration en propane mesurée sur ces sites est 3,7 fois plus forte que celle mesurée, par exemple, sur le site de Marseille. De telles concentrations sont difficiles de prime abord à expliquer. Cependant, nous pouvons faire quelques hypothèses. La faible concentration en iso-pentane pourrait être due par exemple à une composition de carburant différente sur le continent asiatique. Quant aux concentrations paradoxales de l'éthane et du propane (ces deux composés étant généralement corrélés), elles pourraient être dues à l'utilisation moindre dans les villes sud-coréennes du gaz naturel au profit du GPL dont le profil montre une prépondérance du propane.

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

3.4.1. Evolution temporelle des teneurs

Pour cette étude, dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier le comportement temporel de l'ensemble des composés de 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

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

Dans un premier temps, la répartition des teneurs par famille de composés en hiver 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 3.3.

D'après la figure 3.3, la répartition par famille de composés est spécifique de chaque site de mesure. Le site de Marseille est celui qui est le moins affecté par la saisonnalité. Les composés aromatiques avec 48 et 46% selon la saison et les alcanes avec 39 ou 43% sont les composés largement majoritaires. Une proportion aussi importante des composés aromatiques est caractéristique d'un site sous l'influence majoritaire du trafic automobile 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.

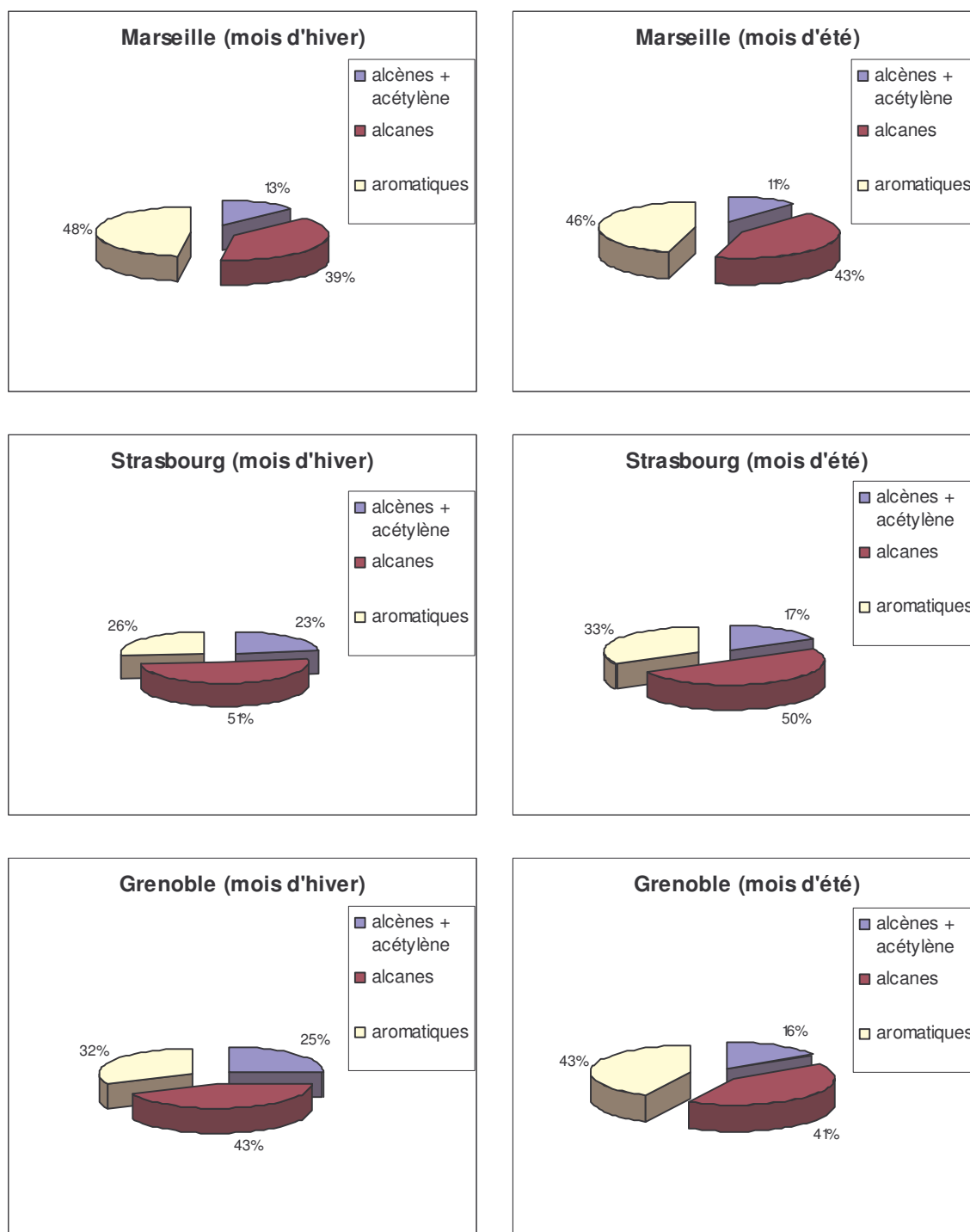


Figure 3.3 : Répartition saisonnière des différentes familles de composés

3.4.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés

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

Quel que soit le site, la grande majorité des composés présente un profil proche doté d'une « double vague » avec un fort accroissement des valeurs entre 8 et 10h du matin puis une décroissance au cours de la journée avec de nouveau une augmentation, moins importante que la première, en fin de journée entre 17h-20h (cf. figure 3.4, 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 proche d'une importante voie de circulation et la prépondérance des sources dont les principales 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.

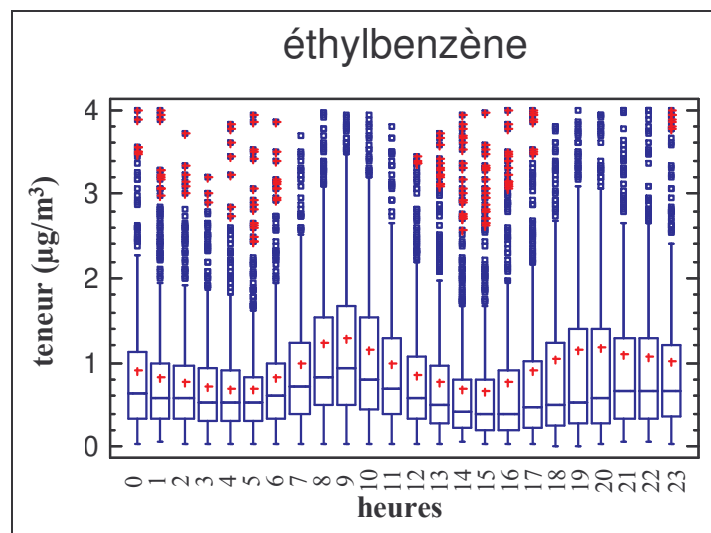


Figure 3.4 : Evolution journalière type d'un composé issu majoritairement d'une source liée au trafic automobile (exemple de l'éthylbenzène mesuré à Strasbourg)

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 aussi à une hauteur de couche de mélange environ 2,5 fois moins 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, de l'augmentation des émissions en période hivernales (combustion accrue due au chauffage, cf. figure 3.5). En outre, la dispersion des teneurs moyennes journalières en période estivale est moins importante pour les composés légers.

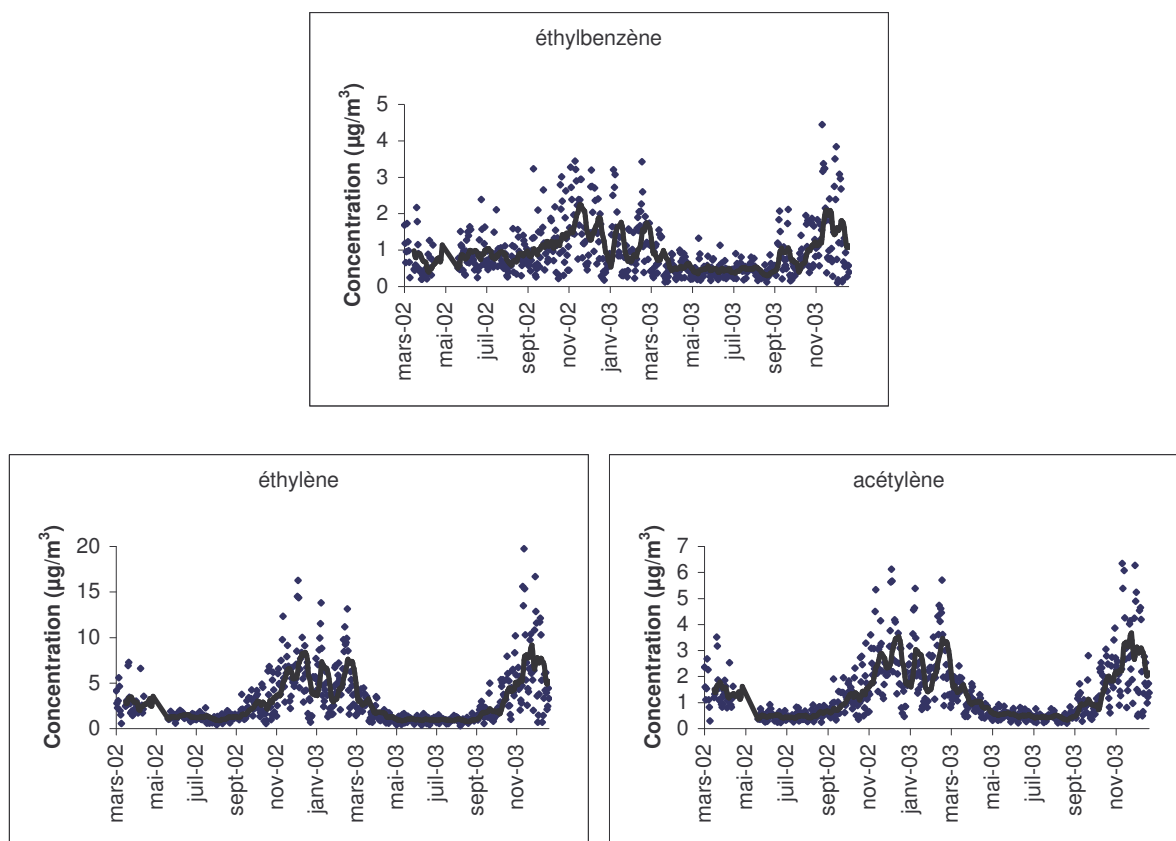


Figure 3.5 : Comparaison de l'évolution saisonnière de composés lourds et légers (exemple de trois composés sur le site de Strasbourg)

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

3.4.1.2.2. 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 suivi 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 3.6).

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).

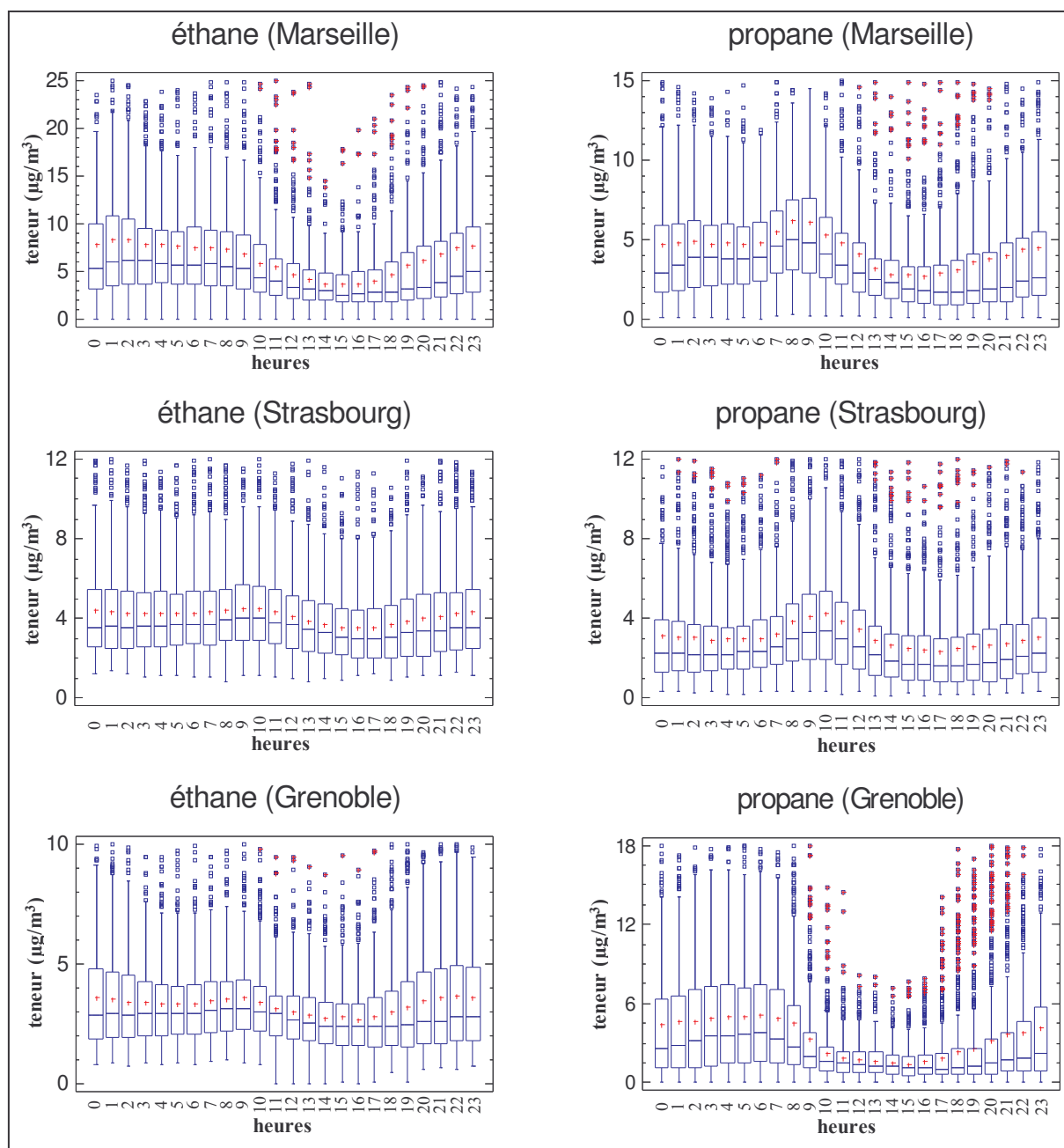


Figure 3.6 : Evolution journalière des deux principaux composés issus des fuites de gaz naturel

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 hausse des teneurs aux alentours de 9-10h laissant penser que ce composé est aussi soumis à influence 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 est expliqué.

3.4.1.2.3. Evolution dominée par les sources biogéniques

Parmi les composés mesurés sur les 3 sites, l'isoprène est le seul à posséder une source biogénique. En effet, les végétaux produisent ce composé lorsque l'ensoleillement est fort et la température élevée (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 3.7).

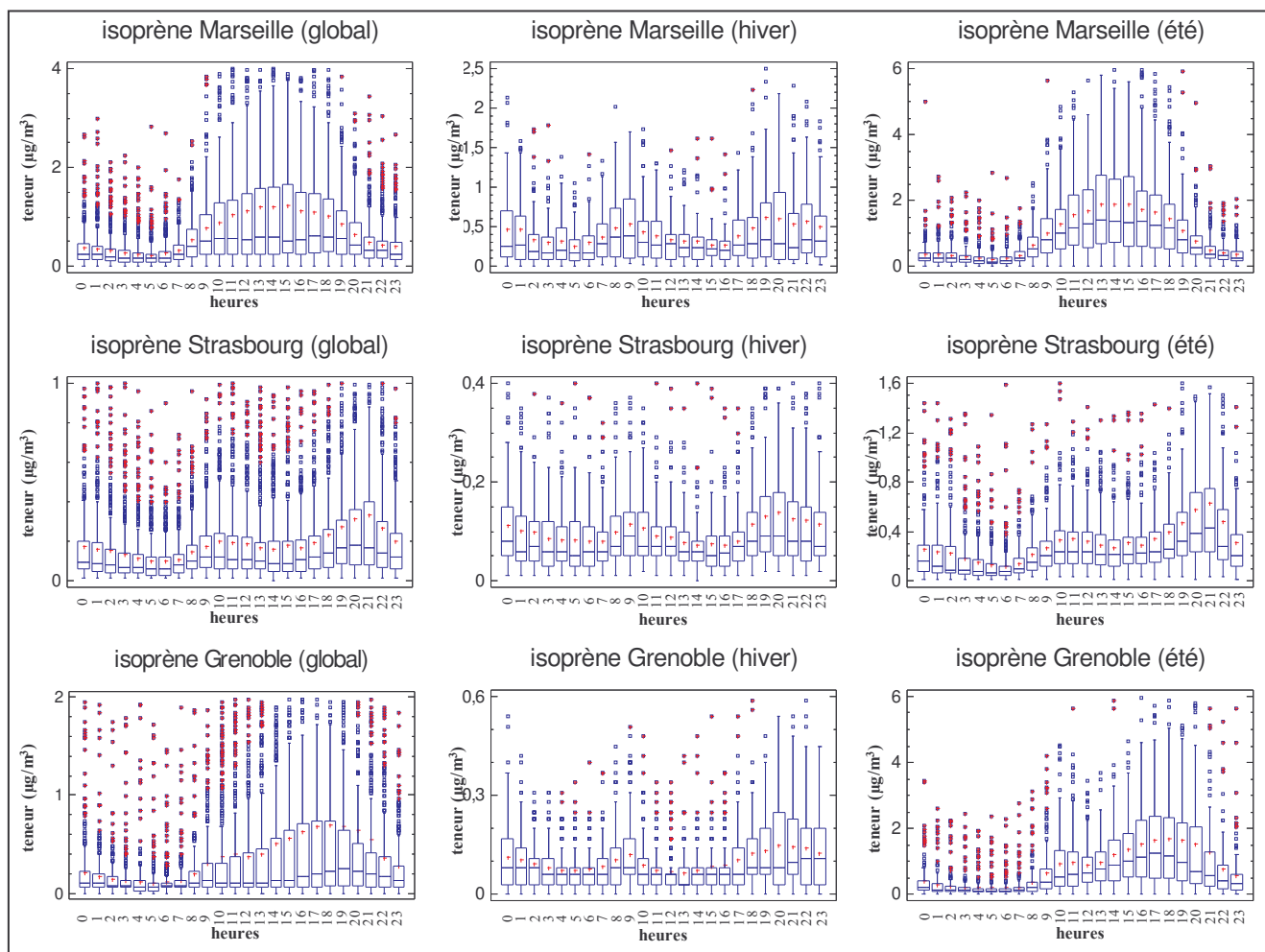


Figure 3.7 : Comparaison de l'évolution journalière des teneurs en isoprène sur les trois sites de mesure

Si le résultat global 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 un profil caractérisé par une double vague. Cela signifie que les teneurs seraient donc issues très majoritairement 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. Afin de voir si l'origine biogénique des teneurs de l'isoprène pouvait néanmoins être mise en

évidence sur le site de Strasbourg, une étude avec discrimination des teneurs estivales et hivernales a été réalisée. 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 en période hivernale 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, sur le site de Strasbourg, 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.

3.4.1.2.4. Evolution régies par les sources industrielles

L'influence des sources industrielles peut être très variable d'un site à un autre et selon la proximité de la source. Pour illustrer ceci, le comportement de quelques composés décrivant un profil type a été étudié.

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

Le toluène présente un profil journalier avec une double vague caractéristique des composés dont l'origine est principalement associée au trafic automobile et en particulier à l'échappement. Cependant les teneurs nocturnes sont marquées par des moyennes se trouvant au delà de l'espace interquartile (cf. figure 3.8). Cette observation est révélatrice de la présence de fortes teneurs nocturnes pouvant être liées à une importante 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 en partie à l'origine des concentrations mesurées et en particulier en période nocturne. La rose des vents de ce composé pourra nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse

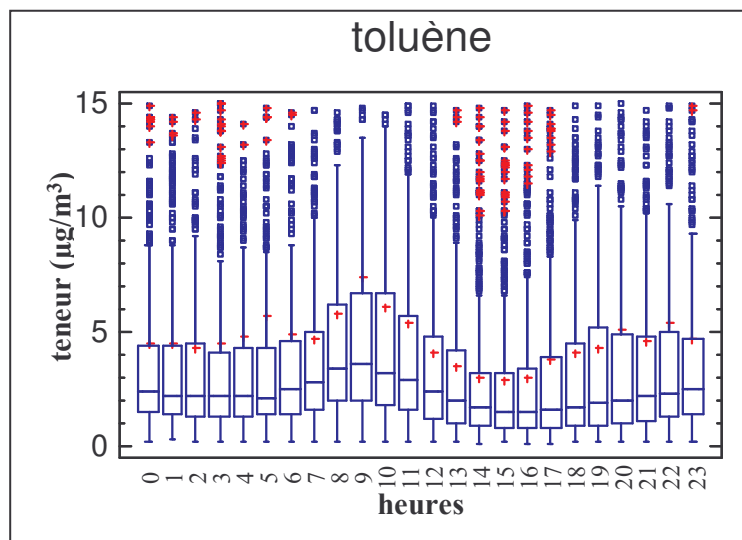


Figure 3.8 : Evolution journalière des teneurs en toluène du site de Strasbourg

Le profil journalier du 1,3-butadiène montre une "double vague" avec une majorité de faibles teneurs (voir médiane) accompagnées de très fortes valeurs au cours de la nuit (cf. figure 3.9). Ainsi les moyennes horaires nocturnes sont hors de l'espace interquartile. Il est a priori difficile d'attribuer une source (qui doit être ponctuelle ou éloignée) à ce composé car il est très certainement issu d'une source nocturne ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit (régime de vent nocturne). L'étude ultérieure des roses de vents nous permettra de localiser la ou les sources à l'origine de ce phénomène.

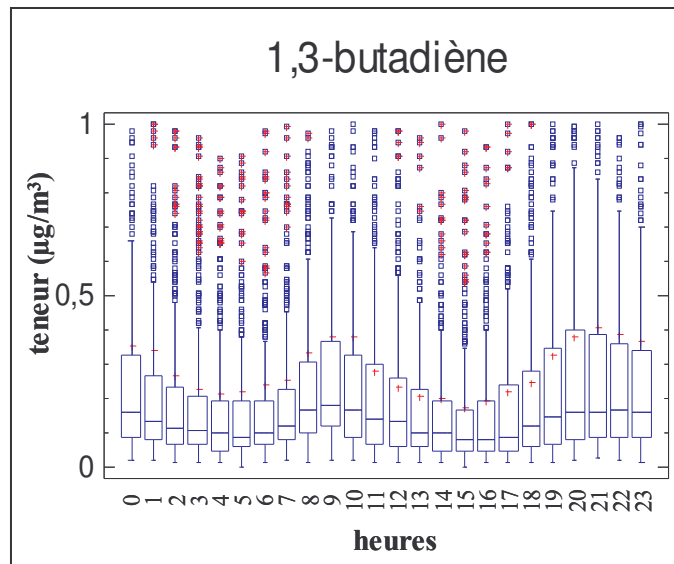


Figure 3.9 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Strasbourg

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

Ce composé présente un profil marqué, d'une part par de très fortes teneurs nocturnes ($2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne entre 1h et 7h et jusqu'à une valeur horaire de $204 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et des valeurs diurnes plus faibles ($0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne), et d'autre part par des moyennes se trouvant au delà de l'espace interquartile quelle que soit la tranche horaire (cf. figure 3.10).

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.

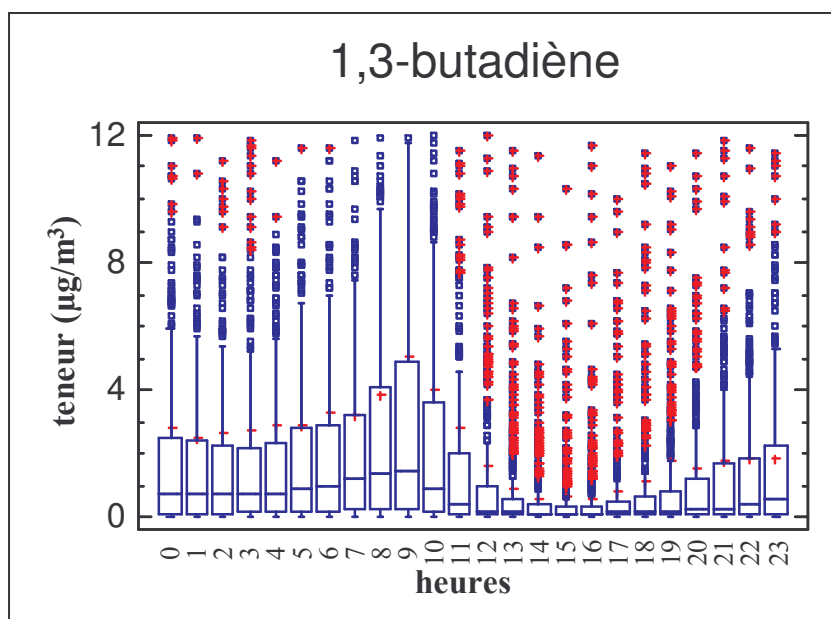


Figure 3.10 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Grenoble

□ Le benzène et le cyclohexane mesurés sur le site de Marseille
 Ces deux composés présentent un profil horaire identique : de très fortes teneurs nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (cf. figure 3.11). Ceci est très singulier car, pour un site urbain, le benzène possède généralement un profil ressemblant à la plupart des composés : un profil à double vague (Borbon, 2002). Pour ces deux composés, l'hypothèse d'une source additionnelle émettant principalement la nuit ou dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site récepteur peut être avancée.

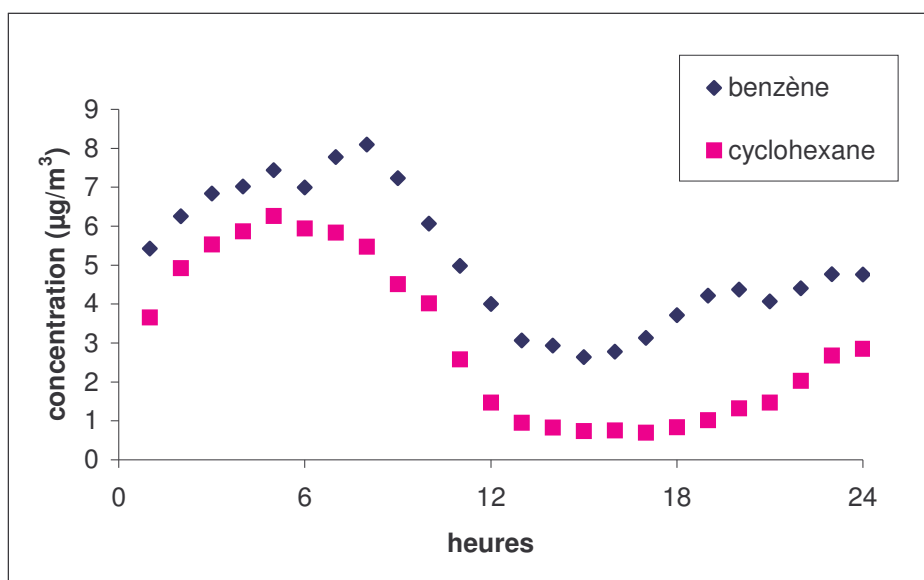


Figure 3.11 : Variation des concentrations horaires en benzène et en cyclohexane sur le site de Marseille au cours de la journée

L'inventaire du chapitre 2 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 (émission évaluée à 71 kt en 2002, selon la DRIRE PACA, www.paca.drire.gouv.fr), il est possible, lorsque le vent souffle dans une direction entraînant les émissions liées à cette source vers le site récepteur, qu'une partie des émissions de cette usine soit à l'origine des concentrations mesurées. L'étude ultérieure des roses de vents nous permettra d'infirmer ou d'affirmer cette hypothèse. Lors de l'examen approfondi de la figure 3.11, 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.

3.4.2. Evolution spatiale des teneurs

Le suivi de l'évolution géographique sera réalisé au travers de l'établissement des roses de pollution. Cette représentation géométrique nous permettra de qualifier chacun des sites en terme de nombre de sources mais aussi nous servira à définir dans certains cas de manière précise les diverses sources à l'origine des teneurs mesurées pour un composé. En effet, la confrontation des observations menées au travers des roses de pollution avec les inventaires des différentes sources permettra 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 mais seuls quelques profils permettant d'illustrer l'ensemble des comportements seront présentés.

3.4.2.1. 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 3.12). Les concentrations maximales sont observées pour la direction Est.

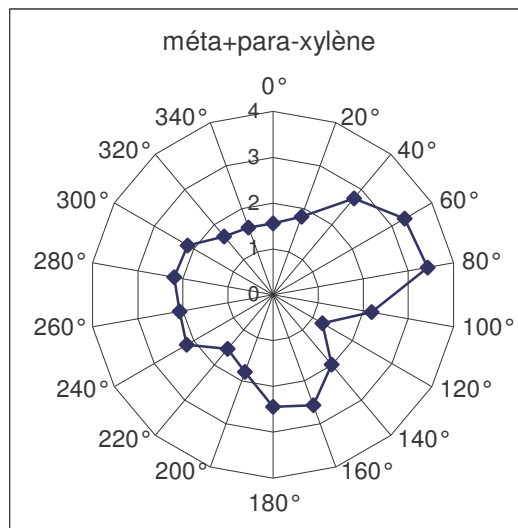


Figure 3.12 : Empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Cette direction correspond à la localisation de la départementale 64 dans le village de Champagnier ainsi qu'à une partie résidentielle de ce même village. Il apparaît donc probable que la majorité des émissions de COV leurs soit dues. Cependant parmi les 31 composés mesurés, 4 présentent des profils géographiques sensiblement différents : le 1,3-butadiène, l'heptane, l'octane et l'ortho-xylène.

□ Le 1,3-butadiène

Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour tout le secteur sud de la rose des vents (cf. figure 3.13). 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 très majoritairement présent. Sachant que la société Polimeri Europa Elastomères se trouve dans le secteur Sud et qu'elle est reconnue pour émettre ce composé (voir fiche sur le site Internet du SPIRAL, www.lyon-spiral.org), il apparaît que les émissions liées à l'activité industrielle de cette société soient largement à l'origine des concentrations mesurées.

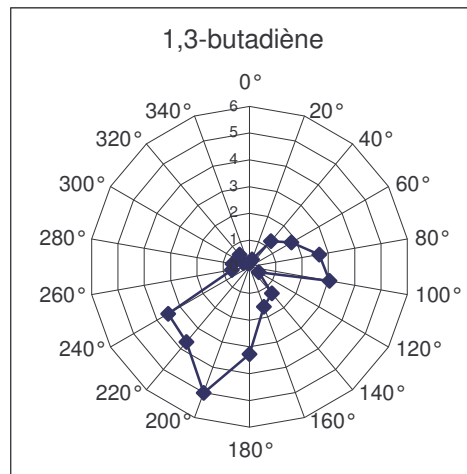


Figure 3.13 : Rose de pollution du 1,3-butadiène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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, la rose de pollution a été discriminée en 2 roses : une rose établie à partir des données nocturnes et une autre établie à partir des données diurnes (cf. figure 3.14). Pour cela, deux plages horaires de 6 heures ont été choisies en fonction des résultats précédents et de la figure 3.13.

D'après la figure 3.14, 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.

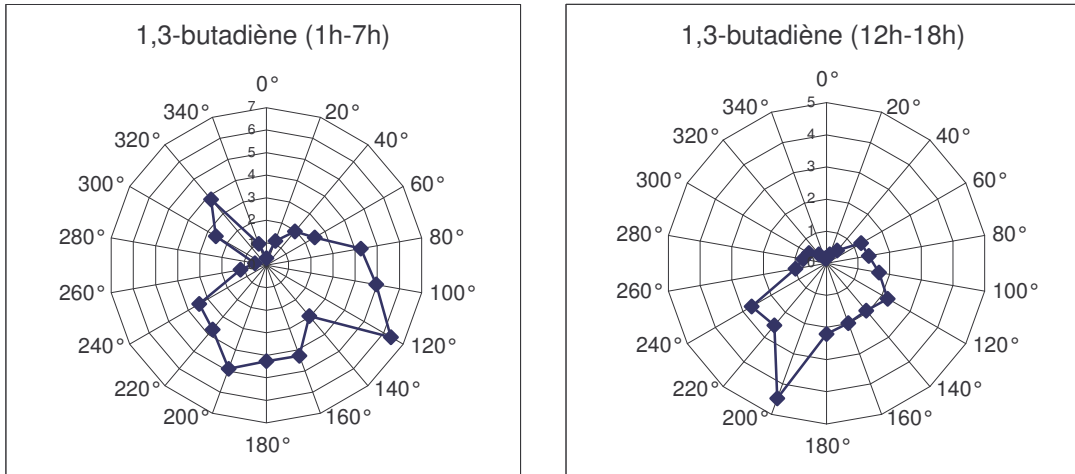


Figure 3.14 : Discrimination des valeurs nocturnes et diurnes pour le 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ L'heptane et l'octane

Ces deux composés possèdent une rose de pollution très voisine. Le maximum des teneurs est obtenu pour une direction de vent Sud-Sud-Est ; c'est à dire en direction d'un site industriel regroupant l'usine CEZUS, Air liquide, RSA le rubis et Atofina.

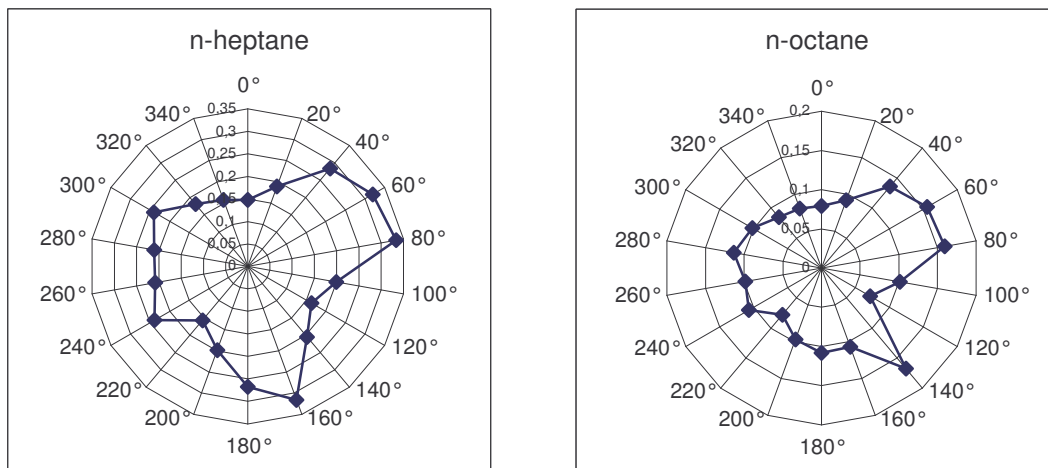


Figure 3.15 : Rose de pollution de l'heptane et de l'octane (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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.

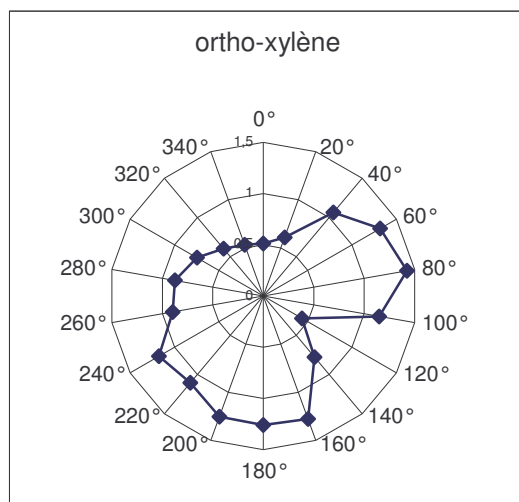


Figure 3.16 : Rose de pollution de l'ortho-xylène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.4.2.2. Site de Strasbourg

Comme pour le site de Marseille, les profils des roses de pollution de l'ensemble des composés présentent une assez grande diversité. Peu de profils possèdent une représentation marquée susceptible d'être expliquée et beaucoup de composés possèdent un des deux profils type présents ci-dessous (cf. figure 3.17).

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

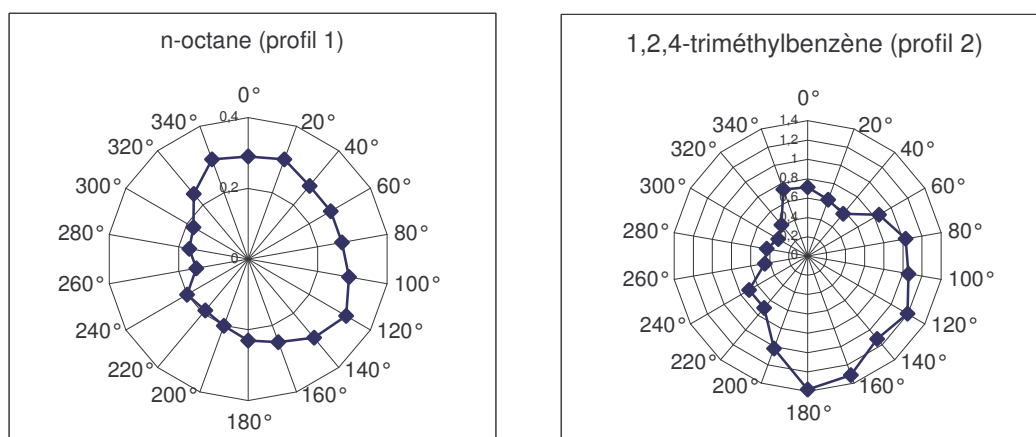


Figure 3.17 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Strasbourg (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ Le 1,3-butadiène

Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour la direction Nord-Est de la rose de concentration (cf. figure 3.18). 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 récepteur. 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.

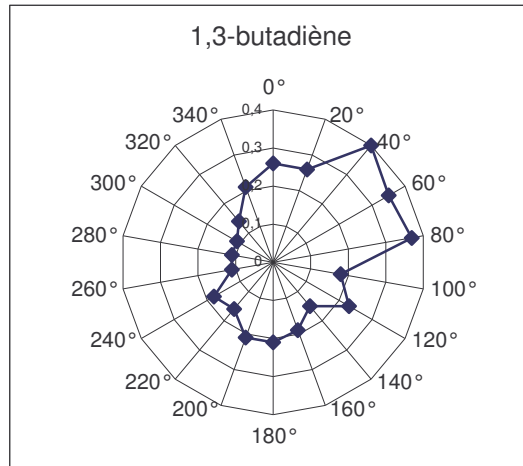


Figure 3.18 : Rose de pollution du 1,3-butadiène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ Le toluène

La rose de concentration pointe en direction du Sud (cf. figure 3.19), 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.

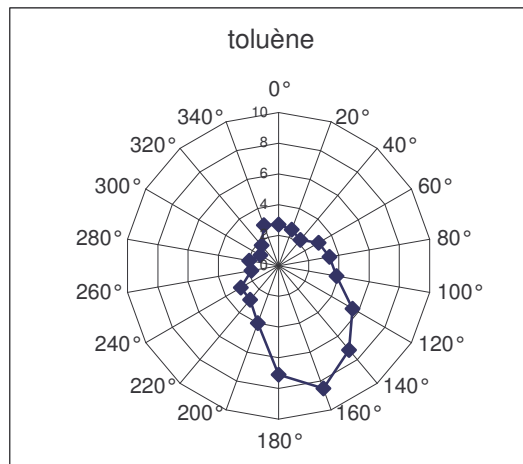


Figure 3.19 : Rose de pollution du toluène (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.4.2.3. Site de Marseille

Les 53 COVNM mesurés sur le site du Prado, présentent, compte tenu du tissu urbain dense et varié en terme de diversité de sources, tout un panel de profil de roses de pollutions. Il se dégage cependant trois profils type (cf. figure 3.20) 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.

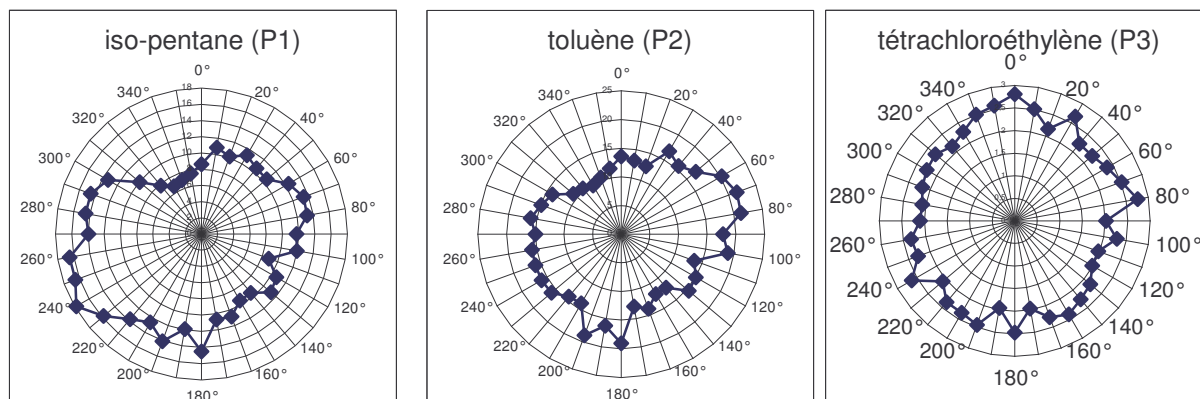


Figure 3.20 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Marseille (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ 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 3.21). Dans cette direction se trouve la vallée de l'Huveaune où se situe l'usine ATOFINA dont les process utilisent notamment le benzène (émission évaluée à 71 kt en 2002, selon la DRIRE PACA, www.paca.drirc.gouv.fr). 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, sur la ville de Marseille, certaines nuits, une brise de terre souffle d'Est en Ouest. Ainsi les émissions de l'usine seraient transportées par la brise de terre, la nuit, le long du couloir de l'Huveaune jusqu'au site de mesure.

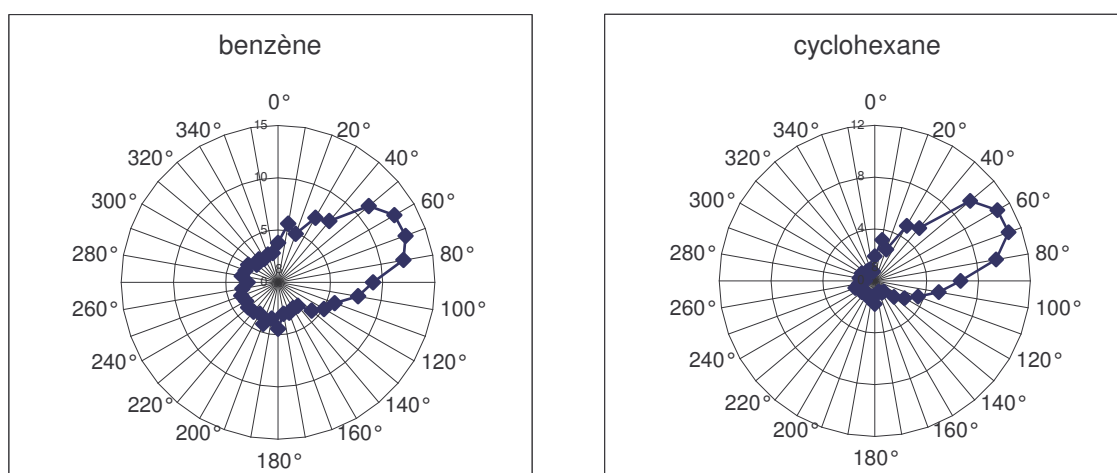


Figure 3.21 : Rose de pollution du benzène et du cyclohexane (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ L'éthane et le propane

L'éthane et le propane possèdent un profil avec des valeurs maximales dans l'ensemble du secteur Nord-Est (cf. figure 3.22). 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. Or 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.

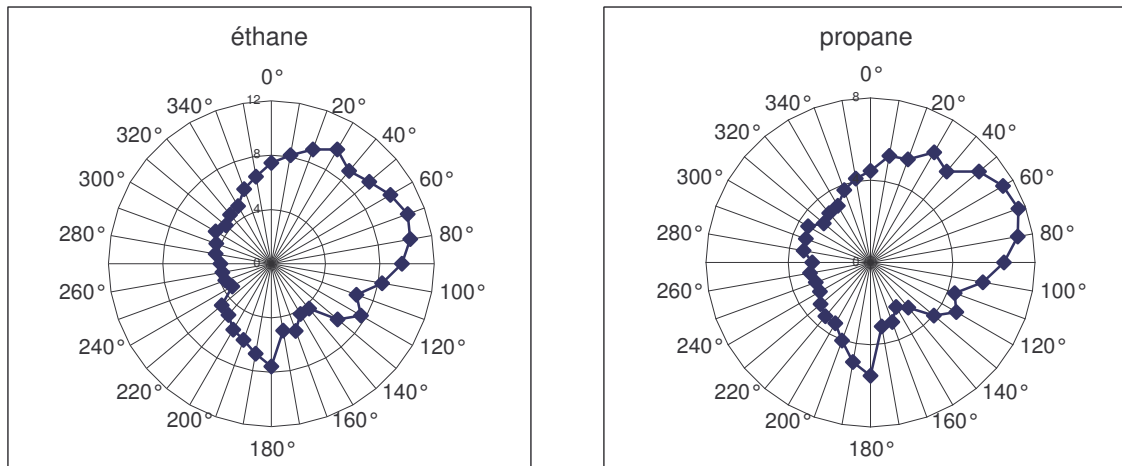


Figure 3.22 : Rose de pollution de l'éthane et du propane (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.5. Analyses multivariées : utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP)

Grâce aux analyses descriptives effectuées précédemment, quelques sources ont pu être mises en évidence. Nous nous proposons maintenant d'effectuer des analyses en composantes principales (ACP). Ce type d'analyse mathématique se situe à l'interface entre l'analyse descriptive et le calcul des contributions de sources. En effet, la bibliographie indique que la mise en évidence des contributions des sources aux teneurs mesurées sur un site peut être effectuée grâce aux ACP (Anderson et al., 2002). Chaque composante peut être vue comme une source de COV, et le poids des variables (les COV) dans chacune de ces composantes sera la contribution de la source pour chaque composé. Contrairement aux modèles type source-récepteur ; l'ACP n'est certainement pas l'outil le plus puissant pour calculer la contribution des sources. De plus la possibilité d'obtenir des contributions négatives est un réel problème. Cependant, sa facilité d'utilisation et sa puissance de calcul nous permettront de confirmer certaines hypothèses précédemment évoquées. Le logiciel utilisé est STATGRAPHICS PLUS®, logiciel permettant l'insertion de jeux de données présentant des données manquantes (particulièrement adapté aux données horaires environnementales). Ce logiciel possède quelques limites et imperfections qui sont décrites en annexe 6.

3.5.1. Analyse sur l'ensemble des données de Grenoble

Le site de Grenoble semblant être influencé par un nombre limité de sources, nous avons choisi de travailler, dans un premier temps, sur les données de ce site. Pour cette première ACP, l'ensemble des données disponibles pour le site de Champagnier sera utilisé. Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise (cf. paragraphe 1.3.2.2.), est atteint pour 5 composantes principales (cf. annexe 7).

3.5.1.1. Le tableau des poids des variables

En premier lieu, nous pouvons observer la présence de valeurs négatives dans le tableau regroupant le poids des variables de chaque composante principale (cf. tableau 3.7) pour chacun des 31 COV mesurés. L'interprétation qu'il serait possible d'amener est que les contributions des sources sont négatives pour certains composés.

Tableau 3.7 : Poids des valeurs pour chaque composante principale (analyse globale)

Composé	F1	F2	F3	F4	F5
1,3-butadiène	0,0457	-0,0957	-0,2551	-0,359	0,2361
1-butène	0,2212	-0,1247	0,1823	0,0074	-0,0606
1-pentène	0,2122	0,1828	0,0855	-0,0719	-0,0673
acétylène	0,1979	-0,2079	-0,0416	0,1264	-0,129
cis-2-butène	0,2043	-0,0463	0,1254	-0,0392	-0,0498
cis-2-pentène	0,2028	0,2759	0,0889	-0,0799	-0,0585
éthane	0,1662	-0,3425	0,0758	0,0714	-0,1878
éthylène	0,1591	-0,3092	-0,0472	-0,0495	-0,0107
iso-butane	0,0898	-0,1322	0,4666	-0,0336	0,5396
iso-pentane	0,1974	0,314	0,0803	-0,0767	-0,0275
isoprène	-0,0135	0,1358	-0,0965	-0,336	0,5168
n-butane	0,1896	-0,0848	0,3528	-0,0226	0,2834
n-pentane	0,2129	0,233	0,0687	-0,0467	-0,0523
propane	0,1343	-0,2709	0,0322	-0,0628	0,0006
propène	0,1858	-0,284	0,1061	0,0318	-0,0399
trans-2-butène	0,2206	0,0384	0,1848	-0,0412	-0,0566
trans-2-pentène	0,2091	0,2737	0,0841	-0,082	-0,0573
1,2,3-triméthylbenzène	0,175	-0,1275	-0,2684	-0,172	0,111
1,2,4-triméthylbenzène	0,2203	-0,0798	-0,2369	-0,0467	0,0117
1,3,5-triméthylbenzène	0,2144	-0,0451	-0,2375	-0,0183	0,0119
1-hexène	0,1531	0,2281	0,1813	0,0103	-0,1462
benzène	0,2121	-0,1992	0,0765	0,0582	-0,0555
éthylbenzène	0,2255	0,0415	-0,1891	0,0582	0,0137
iso-octane	0,1604	0,1784	-0,0499	0,0941	0,01
méta+para-xylène	0,2212	0,0536	-0,1944	0,0358	0,0087
n-heptane	0,136	0,1412	-0,0772	0,4292	0,1728
n-hexane	0,1607	0,051	0,0005	0,0547	-0,0814
n-octane	0,0575	0,0376	-0,1704	0,6698	0,3804
ortho-xylène	0,1959	-0,0079	-0,3025	-0,1116	0,0962
toluène	0,2248	0,0649	-0,1381	-0,0345	0,0109

Cela n'étant pas possible, nous pouvons constater que dans notre cas l'ACP n'est pas adaptée au calcul de la composition des différentes sources. Cependant, il est possible de tirer quelques informations de cette d'analyse en composante principale. Par exemple, les valeurs extrêmes de certains composés par rapport à d'autres pour une composante, nous indiquent que ces composés sont essentiellement émis à partir d'une source originale.

Au regard de la première composante principale, il est possible de mettre en évidence que la plupart des composés, à l'exception du 1,3-butadiène, du n-octane, de l'iso-butane et de l'isoprène, présentent une valeur positive et significative (autour de 0,15-0,20). Cette composante peut être interprétée comme associée à la source due au trafic automobile (échappement et évaporation). Par conséquent, les 4 composés précédemment cités ne sont peu ou pas issus de cette source ou sont issus majoritairement d'une ou plusieurs autres sources.

La deuxième et la troisième composantes présentent de nombreuses composés avec des valeurs qui se démarquent de la majorité. Il semble que ce soit l'image de la conjonction de plusieurs sources qu'il n'est pas possible, pour l'instant, d'identifier.

Enfin, les quatrième et cinquième composantes semblent être le reflet du mélange de toutes les sources des composés dont le comportement avait été décrit comme singulier : 1,3-butadiène, isoprène, n-heptane, n-octane. De plus un nouveau composé émerge : l'iso-butane ; déjà mis en avant dans la première composante principale. Ces deux composantes peuvent donc être interprétées comme associées aux sources industrielles émises par l'ensemble des usines se trouvant à proximité du site de mesure et à la source biogénique.

3.5.1.2. La distribution des variables

Dans un deuxième temps, après l'étude des poids des variables, il est intéressant de regarder la distribution des variables dans le plan formé par la première et la deuxième composante principale (présenté sur la figure 3.23, 63% de l'inertie). Cette distribution spatiale, permet de classer l'ensemble des variables par nuages de points.

Ainsi nous observons 4 nuages de points distincts auxquels s'ajoutent 4 composés ne présentant pas de corrélations particulières :

Nuage 1 (rouge) : acétylène, benzène, éthane, éthylène et propane et propène

Nuage 2 (vert) : 1-hexène, iso-octane, n-heptane et n-hexane

Nuage 3 (bleu) : 1-pentène, cis-2-pentène, iso-pentane, n-pentane et trans-2-pentène

Nuage 4 (noir) : les autres composés

Composés solitaires : 1,3-butadiène, iso-butane, isoprène et n-octane

Ainsi, nous retrouvons les composés cités lors des analyses descriptives précédentes et de la première partie de l'ACP. Nous remarquons cependant que le n-heptane n'est pas corrélé avec le n-octane comme l'avaient laissé penser les analyses descriptives. Ceci peut s'expliquer par une source différente pour ces deux composés ou une deuxième source pour le n-heptane (celle à l'origine du nuage 2).

Le nuage 1 (rouge) étant formé par les composés les plus légers (à part le benzène), il est probable qu'il puisse être interprété comme associé aux sources issues du chauffage domestique.

Le nuage 2 (vert) est composé de quatre composés ayant de 6 à 8 carbones. Il est a priori difficile d'attribuer une source à ces composés, cependant le caractère lourd de ces composés peut être le reflet d'une source liée au stockage d'hydrocarbures.

Le nuage 3 (bleu) comporte toute la famille des COV en C₅. Dans la littérature, aucun profil spécié ne fait état de sources exclusivement composées par ces COV. La provenance de ces composés reste donc inexpliquée même si on peut penser que le trafic automobile occupe une part prépondérante dans leur origine.

Enfin, tous les composés (11) qui n'ont pas été cités ci-dessus sont rassemblés au sein du nuage 4.(noir) Ce sont des composés généralement aromatiques et issus des sources liées au trafic automobile.

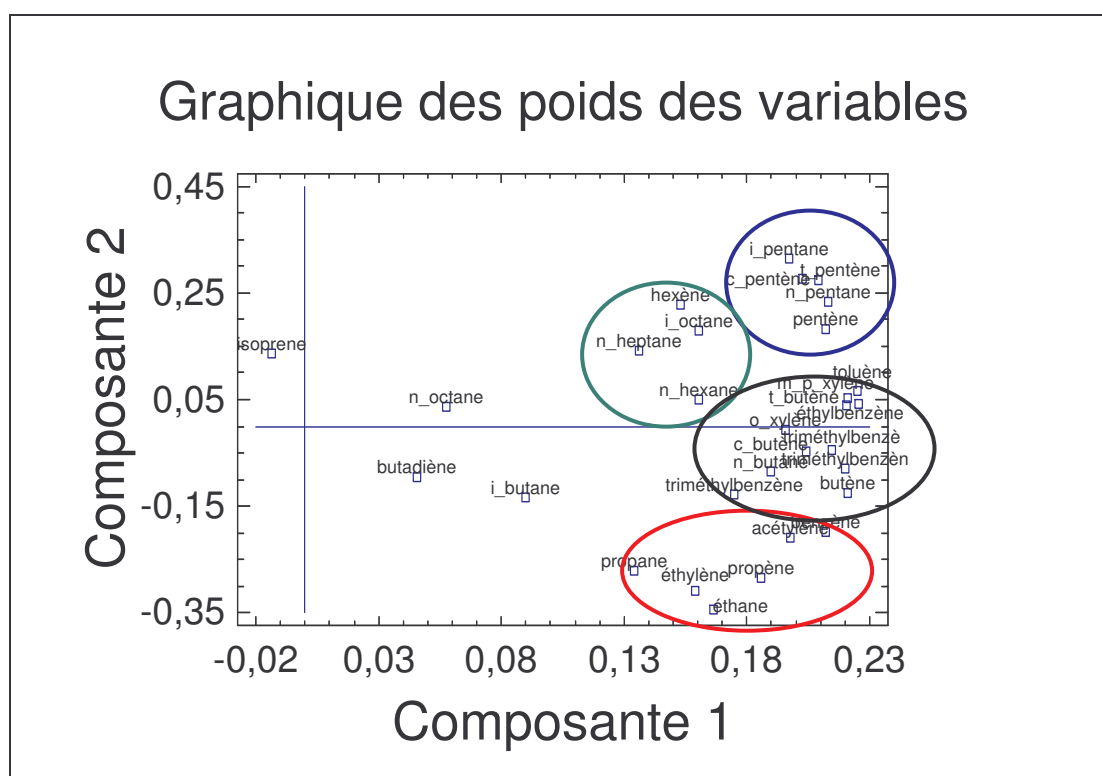


Figure 3.23 : Plan constitué des deux premières composantes principales

3.5.1.3. Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que les composés qui avaient eu un comportement singulier lors des analyses descriptives des paragraphes précédents ont de nouveau présenté un comportement différent. L'iso-butane, dont le comportement spatio-temporel n'avait pas permis de le distinguer des autres composés, est apparu comme étant un COV susceptible d'avoir une source différente de l'ensemble des autres composés. Quelques familles de composés ont commencé à se dessiner, mais, d'autres analyses complémentaires sont à prévoir pour confirmer ceci et extraire de nouvelles informations. Pour aller plus loin, nous procéderons à une discrimination des données. Ainsi, deux analyses supplémentaires seront effectuées : une analyse sur des données estivales et une analyse sur des données hivernales.

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

Pour cette deuxième analyse, compte tenu des conclusions précédentes, l'ensemble du jeu de données de Grenoble a été fractionné de manière à utiliser seulement les données de concentrations de l'été 2002 (juin, juillet et août). Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise, est atteint pour 3 composantes principales (cf. annexe 7).

3.5.2.1. Le tableau des poids des variables

Comme pour l'analyse de l'ensemble des données, nous pouvons observer la présence de valeurs négatives dans le tableau regroupant le poids des variables de chaque composante principale (cf. tableau 3.7) pour chacun des 31 COV mesurés.

Tableau 3.7 : Poids des valeurs pour chaque composante principale (analyse estivale)

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

Une nouvelle fois l'ACP ne pourra pas être utilisée pour modéliser les compositions et les contributions de sources. Cependant, la discrimination saisonnière qui vient d'être effectuée pourra très certainement apporter de nouvelles informations complémentaires.

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

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

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

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

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

3.5.2.2. La distribution des variables

Après l'étude des poids des variables, la distribution des variables dans le plan formé par la première et la deuxième composante principale puis dans le plan formé par la première et la troisième composante principale a été étudiée (cf. figure 3.24, soit 78% de l'inertie). Cette distribution en trois dimensions, permet de classer l'ensemble des variables par nuages de points. Ainsi nous observons 5 nuages de points distincts auxquels s'ajoutent 4 composés ne présentant pas de corrélations particulières :

Nuage 1 (vert): éthane et propane

Nuage 2 (rouge): 1,3-butadiène et 1,2,3-triméthylbenzène

Nuage 3 (rose): iso-butane et n-butane

Nuage 4 (bleu): cis-2-butène, cis-2-pentène, 1-pentène, iso-pentane, n-butane, n-pentane, cis-2-butène, cis-2-pentène et n-hexane

Nuage 5 (noir): les autres composés

Composés solitaires : éthylène, isoprène, acétylène et propène

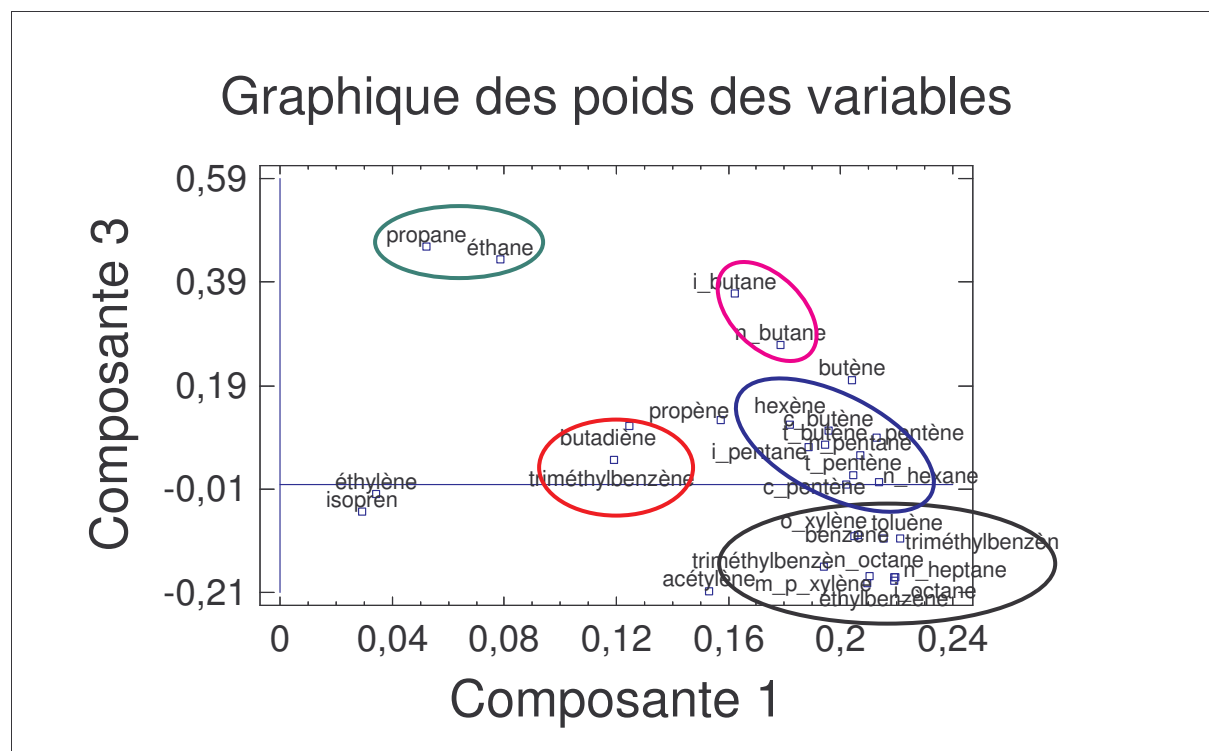
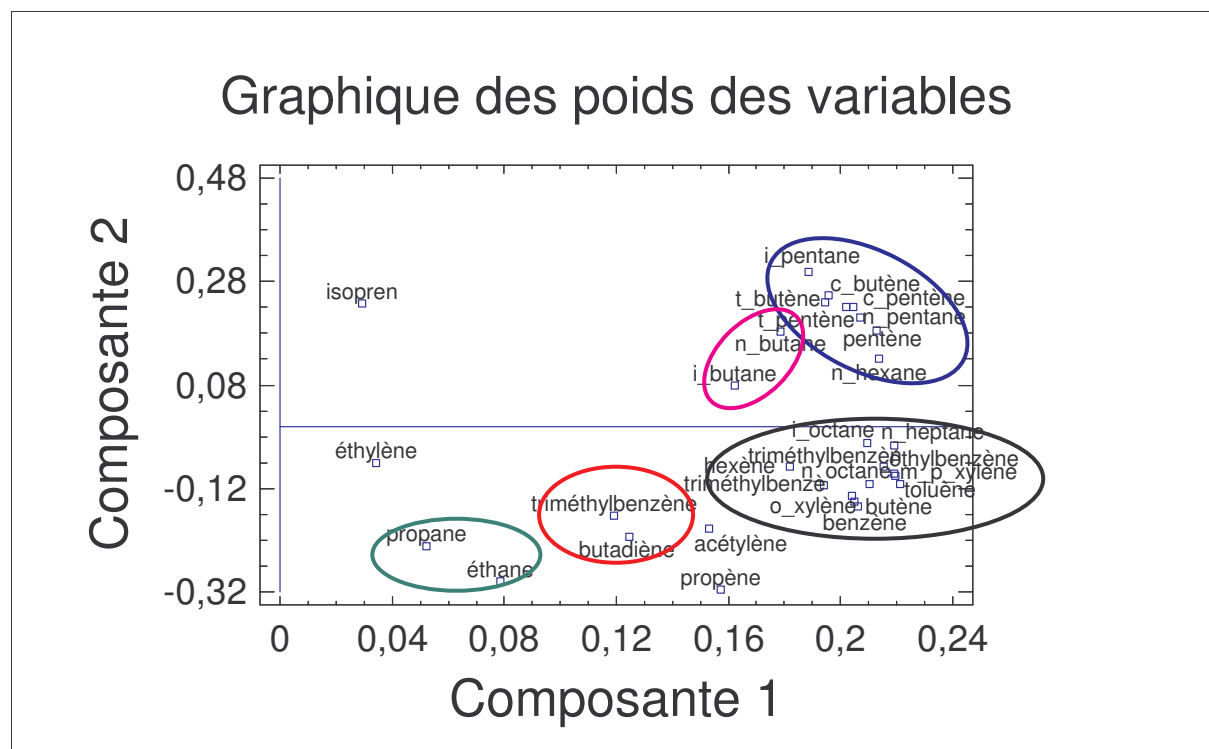


Figure 3.24 : Plans constitués avec les trois premières composantes principales

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

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

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

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

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

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

3.5.2.3. Conclusion

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

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

Pour cette troisième analyse, les données de concentrations de l'hiver 2002-2003 (décembre, janvier et février) seront utilisées. Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise, est atteint pour 2 composantes principales seulement (cf. annexe 7).

3.5.3.1. Le tableau des poids des variables

Contrairement aux deux analyses précédentes, six composantes principales ont été observées. En effet, certains composés ont montré, pour la sixième composante, un comportement caractéristique d'une source originale (cf. tableau 3.8).

Tableau 3.8 : Poids des valeurs pour chaque composante principale (analyse hivernale)

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

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

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

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

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

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

3.5.3.2. La distribution des variables

Pour cette analyse sur des données hivernales, un grand nombre de composés sont réunis dans un seul nuage de points (cf. figure 3.24a et 3.24b). Il s'agit de la famille des COV en C₄ et C₅ et des composés ayant de 6 à 9 atomes de carbones. Il semble donc qu'en hiver, les températures plus basses font que les composés en C₄ et C₅ sont moins issus de la source "évaporation d'essence". La fraction légère et la fraction lourde de la source "échappement automobile" sont donc mieux corrélées et forment un nuage de points important de par le nombre d'unités qui le compose.

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

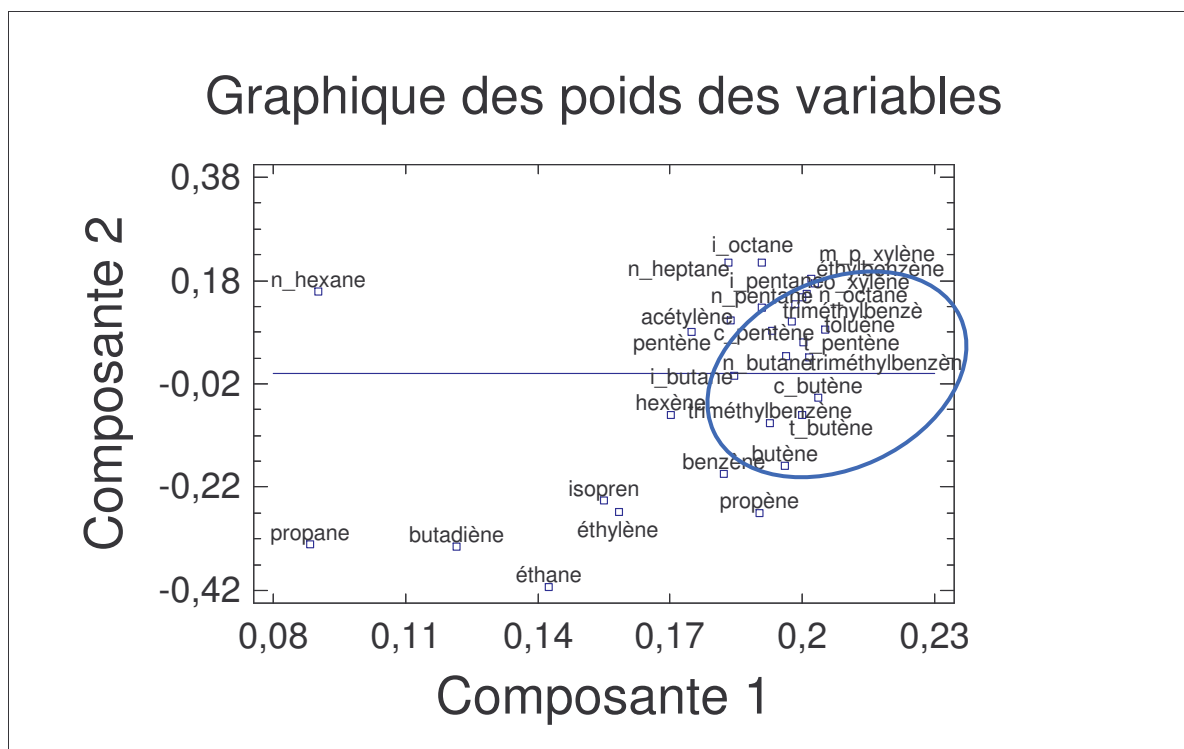


Figure 3.24a : Plan constitué des deux premières composantes principales

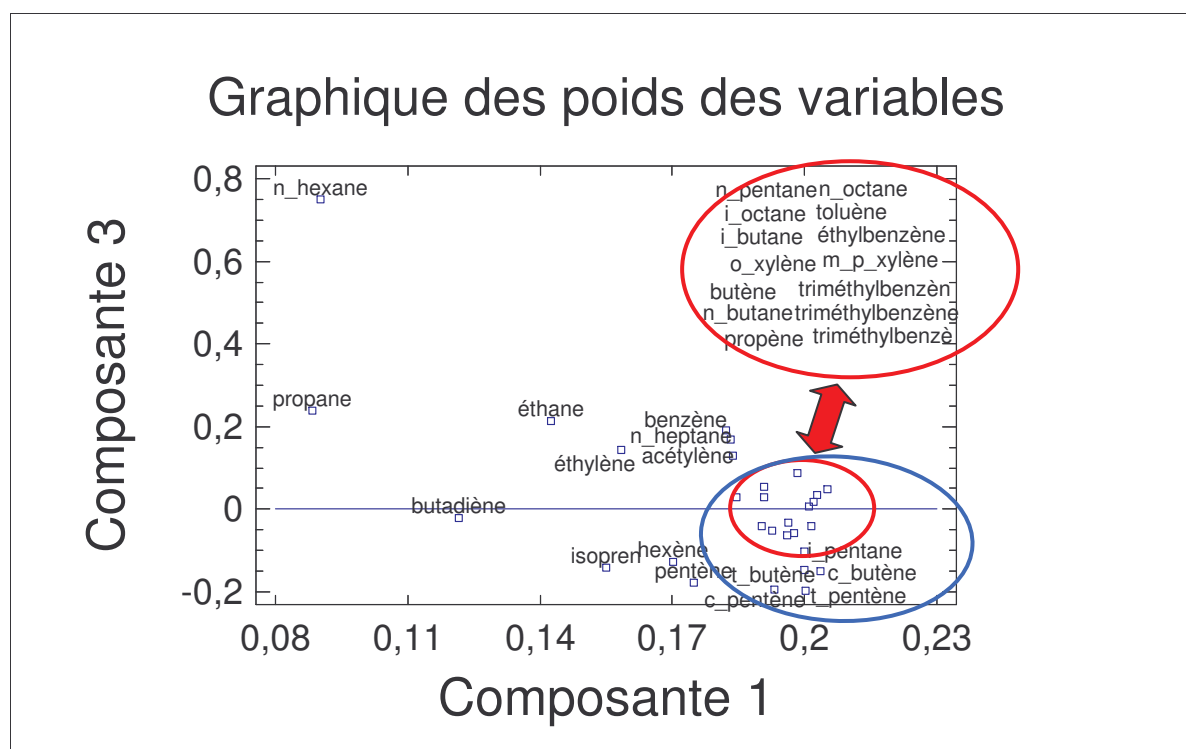


Figure 3.24b : Plan constitué la première et de la troisième composante principale

3.5.3.3. Conclusion

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

3.5.4. Conclusion sur les Analyses en Composantes Principales

Dans ce paragraphe, nous avons effectué trois analyses en composantes principales. La première a été effectuée sur l'ensemble des données du site de Grenoble. L'ensemble des composés qui avaient eu un comportement singulier lors des analyses descriptives des paragraphes précédents a de nouveau présenté un comportement différent. De plus, quelques familles de composés ont commencé à se dessiner. Néanmoins les résultats se sont révélés être décevants.

Pour aller plus loin, nous avons ensuite procédé à une discrimination des données. Ainsi, deux analyses supplémentaires seront effectuées : une analyse sur des données estivales et une analyse sur des données hivernales.

Les résultats de l'analyse estivale des données du site de Grenoble ont permis de mettre en évidence que le comportement global (sur l'ensemble des données) de certains composés est totalement différent de celui qu'ils ont pour une période plus ciblée de l'année. A contrario, l'isoprène et le 1,3-butadiène qui avaient eu un comportement singulier lors des analyses descriptives des paragraphes précédents

et de l'analyse globale ont de nouveau présenté un comportement différent. Enfin, lors de cette analyse, certaines composantes principales ont été associées aux sources "échappement automobile", "évaporation d'essence" et "fuites de gaz de ville".

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

Cependant, en dépit de ces résultats permettant la confirmation des hypothèses des paragraphes précédents et l'apport de nouveaux résultats, l'ACP ne permet pas une quantification des sources telle que nous souhaitons l'obtenir. Ainsi, les résultats issus des concentrations des sites de Marseille et de Strasbourg ne seront pas ici discutés. Néanmoins, ces résultats seront bien évidemment pris en compte pour les futures modélisations (chapitre 4) pratiquées avec les modèles type source-récepteur.

3.6. Conclusion

Ce quatrième chapitre a permis d'exposer les résultats des analyses descriptives qui ont été réalisées sur les données de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de ces trois sites de mesure et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France, des sites ruraux français et quelques sites internationaux a été effectuée. L'exposition des sites aux sources de COV a ainsi pu être quantifiée. Après comparaison des valeurs des sites français avec des valeurs étrangères, il est possible de voir que les teneurs mesurées pour certains composés sont étonnamment faibles (éthylène) ou fortes (éthane). La relative homogénéité de l'importance relative des différents COV, quel que soit le site de mesure, peut nous laisser penser que les teneurs mesurées sur les trois sites de mesure sont caractéristiques de la qualité de l'air en France. De plus, le site de Marseille présente une exposition moyenne aux COV deux à trois fois plus importante que celles des 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. Compte tenu de la brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille, il est possible d'en déduire que les teneurs nocturnes ont pour principale origine les émissions liées à l'usine ATOFINA située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et de Strasbourg. Les émissions à l'origine de ces dernières ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères. 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, une nouvelle fois, démontrée. Cependant, pour le site de Strasbourg, compte tenu du profil à double vague, les teneurs en isoprène ne semblent pas issues majoritairement des sources biogéniques.

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

4. Quantification de la contribution des sources

4.1. Introduction

Les derniers résultats du chapitre 3 ont démontré que l'ACP n'était certainement pas l'outil le plus puissant ni le plus adapté pour calculer la contribution des sources. La possibilité d'obtenir des contributions négatives est un réel problème. Compte tenu du travail préparatoire conséquent pratiqué dans les chapitres 2 et 3, nos connaissances sur les trois sites de mesure et leur environnement sont suffisamment développées pour faire appel à de nouveaux outils plus puissants. Dans ce cinquième chapitre, des modèles type source-récepteur seront employés. Dans un premier temps, nous utiliserons les modèles CMB et PMF. L'utilisation de ces deux modèles requiert un important travail préparatoire (CMB) et un grand esprit d'analyse et quelques notions de programmation (PMF). C'est pourquoi dans un souci de concision, seuls les étapes importantes et les résultats majeurs seront par la suite commentés. Dans le but de comparer les résultats des deux modèles, lorsque cela sera possible, un traitement identique sera pratiqué sur les données d'entrées (discrimination sur différents pas de temps). Compte tenu de l'abondante bibliographie et de l'expérience acquise au sein du laboratoire (Badol, 2005), nous allons, tout d'abord, travailler sur le modèle CMB.

4.2. Les modélisations CMB

4.2.1. Travail préparatoire

Comme cela a été exposé dans le chapitre 2, les jeux de données de Grenoble (Champagnier) et Strasbourg (Schiltigheim) sont sensiblement identiques : les campagnes de mesures ont commencé à un mois d'intervalle (respectivement février et mars 2002) sur une liste identique de 31 COV. Le jeu de données de Marseille (Prado) est quant à lui plus important puisque 53 composés sont mesurés depuis juin 2001. L'obtention de profils de sources avec ces 53 composés étant difficile, un effort sur l'harmonisation des jeux de données sera fait par la suite. Ainsi, les modélisations seront faites, quel que soit le site, sur une liste commune de 31 COV (ceux de l'annexe VI de la directive 2002/3/CE) dont la présence dans les profils des sources est mieux renseignée.

4.2.1.1. Mise en forme des données de concentrations

La mise en forme des données a été faite sur un jeu de 31 COV communs aux trois sites de mesure. Ces composés correspondent à ceux dont la mesure est préconisée par la directive européenne 2002/3/CE. La mesure horaire sur les trois sites de mesure a permis la création de plusieurs milliers d'échantillons. Une modélisation sur chaque échantillon n'est pas envisageable et une agrégation des données sous forme de moyennes a été pratiquée. Des modélisations ont ainsi été réalisées sur différents pas de temps. Compte tenu de la forte sensibilité du jeu de données à la saisonnalité (cf. chapitre 3), une discrimination saisonnière a été réalisée. Ainsi nous avons obtenu des échantillons de teneurs moyennes représentant des moyennes horaires hivernales et estivales. De même des moyennes mensuelles ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la contribution des sources aux teneurs en COV sur l'ensemble de la campagne de mesure des trois sites. Enfin, l'évolution de la contribution des sources pourra être étudiée pour différentes directions de vent.

Pour ce qui est des incertitudes attribuées aux teneurs ambiantes, suite aux travaux de Badol (2005), elles ont été fixées pour l'ensemble des composés à $\pm 10\%$.

4.2.1.2. Les profils de sources

Comme cela a été exposé au chapitre I lors de l'établissement de quelques profils type, ces derniers regroupent les fractions massiques de chacune des espèces. Cependant, les profils issus de la littérature ne comportent pas toujours les 31 COV de notre étude. Parallèlement des données sur d'autres composés sont parfois connues. Par conséquent, la somme des fractions massiques n'est pas toujours égale à 1. Or, l'application du modèle CMB implique que cette somme soit égale à 1. Ainsi, pour certains profils, nous avons effectué une normalisation des profils de manière à obtenir les sommes des fractions massiques égales à 1. L'ensemble des profils utilisés pour les modélisations est fourni en annexe 8. Pour la suite, nous avons décidé de traiter différemment les profils en fonction de leur provenance.

□ Les profils issus de la bibliographie

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

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

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

□ Les profils originaux

Compte tenu du dénombrement effectué précédemment (cf. rapport d'activités de l'EMD 2004) certaines industries n'ont toujours pas de profils associés à leurs émissions de COV. Il nous a donc fallu établir différents profils de source à partir de :

- certaines observations et conclusions des analyses du chapitre 3
- ratios entre les concentrations de différentes espèces dans des conditions météorologiques singulières ou des pas de temps caractéristiques

Ainsi, nous avons notamment établi, deux profils différents pour les sources relatives à l'usine Polimeri Europa Elastomères (Grenoble), ATOFINA (Marseille) et BAYER (Strasbourg). Bien évidemment compte tenu du caractère rudimentaire avec lequel ont été obtenus ces profils une grande incertitude a été affectée aux valeurs de ces derniers. A terme, lorsque cela sera possible, des profils seront créés à partir d'analyses d'échantillons prélevés à proximité des sources dont les profils d'émissions sont inconnus.

4.2.2. Mise en œuvre du modèle CMB

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

4.2.2.1. La méthode de sélection des espèces

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

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

4.2.2.2. La méthode de sélection des profils de sources

Tous les profils des sources influençant une aire d'étude sont insérés dans le fichier des profils de source (PRxxxxxx.TXT). La première modélisation se fera avec l'ensemble des profils des sources susceptibles d'influencer les teneurs sur les sites récepteurs. Cette modélisation est ensuite répétée en ôtant les profils des sources donnant des estimations de contributions négatives et des erreurs standards plus grandes que la valeur de la contribution (Fujita, 1995). En effet, bien que présentes sur l'aire d'étude, certaines sources peuvent ne pas contribuer significativement aux teneurs ambiantes.

Cependant, pour certaines sources, plusieurs profils sont disponibles (cf. paragraphe 4.2.1.2.). Une première étape à la modélisation consiste à tester l'ensemble des profils disponibles. La deuxième étape consiste à choisir le profil permettant d'atteindre les meilleurs paramètres de performance (R^2 , χ^2 et %MASS). A titre d'exemple, nous avons testé, pour chaque site, quatre profils différents pour la source "chauffage domestique" :

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

Dans le cadre de l'exploitation par direction de vent, les sources ne se trouvant pas dans la direction faisant l'objet de la modélisation ne seront pas insérées dans la modélisation. Ainsi chaque secteur de vent fera l'objet d'une modélisation distincte avec un panel de profils de source spécifique.

Au final, quel que soit le site de mesure, peu de sources semblent contribuer aux concentrations ambiantes. Il y a cinq sources communes (échappement de véhicule, évaporation d'essence, fuites de gaz, biogénique et chauffage domestique) auxquelles nous devons ajouter :

- la source due à l'usine de polymères pour Grenoble
- les sources dues aux imprimeries et à l'usage de solvant (évaporation) pour Strasbourg
- les sources dues aux imprimeries, à l'usage de solvant (évaporation) et à l'usine ATOFINA pour Marseille

4.2.3. Résultats des modélisations CMB

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

Les résultats de chacune des modélisations conduites sont exprimés en sortie de modèle sous la forme d'une concentration globale pour l'ensemble des COV et pour chacune des sources (contribution exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Afin de pouvoir présenter et expliciter de manière plus aisée ces résultats, nous avons choisis de les exprimer en pourcentage relatif.

L'ensemble des dénominations des sources qui ont influencé les sites récepteurs est donné dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Dénomination des sources

Dénomination	Description
AUTO	source "échappements automobiles"
EVAPES	source "évaporation essence"
FUITES	source "fuites de gaz"
CHAUF	source "chauffage domestique"
BIO	source biogénique
USSOLV	source "usage de solvants"
IMPRIM	source "imprimerie"
POLIME	source issue de l'usine Polimeri Europa Elastomères
ATOFI	source issue de l'usine ATOFINA

4.2.3.1. Modélisations des évolutions saisonnières

4.2.3.1.1. Contributions saisonnières globales de chaque source

Pour les trois sites, une variation significative de la contribution de chaque source peut être observée pendant le passage de la période estivale à la période hivernale (cf. figure 4.1 et le récapitulatif des valeurs dans le tableau 4.2) .

Tableau 4.2 : Récapitulatif du pourcentage relatif de la contribution estivale et hivernale des différentes sources sur les trois sites de mesure

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

Les résultats de la figure 4.1 montrent une variation saisonnière du pourcentage relatif chacune des sources sur les trois sites. Ainsi, comme il avait été possible de le percevoir dans le chapitre 3, la saisonnalité joue un rôle important notamment dans les contributions établies pour chacune des sources. Par la suite, nous détaillerons, la variation saisonnière des contributions des différentes sources pour l'ensemble des sites de mesure.

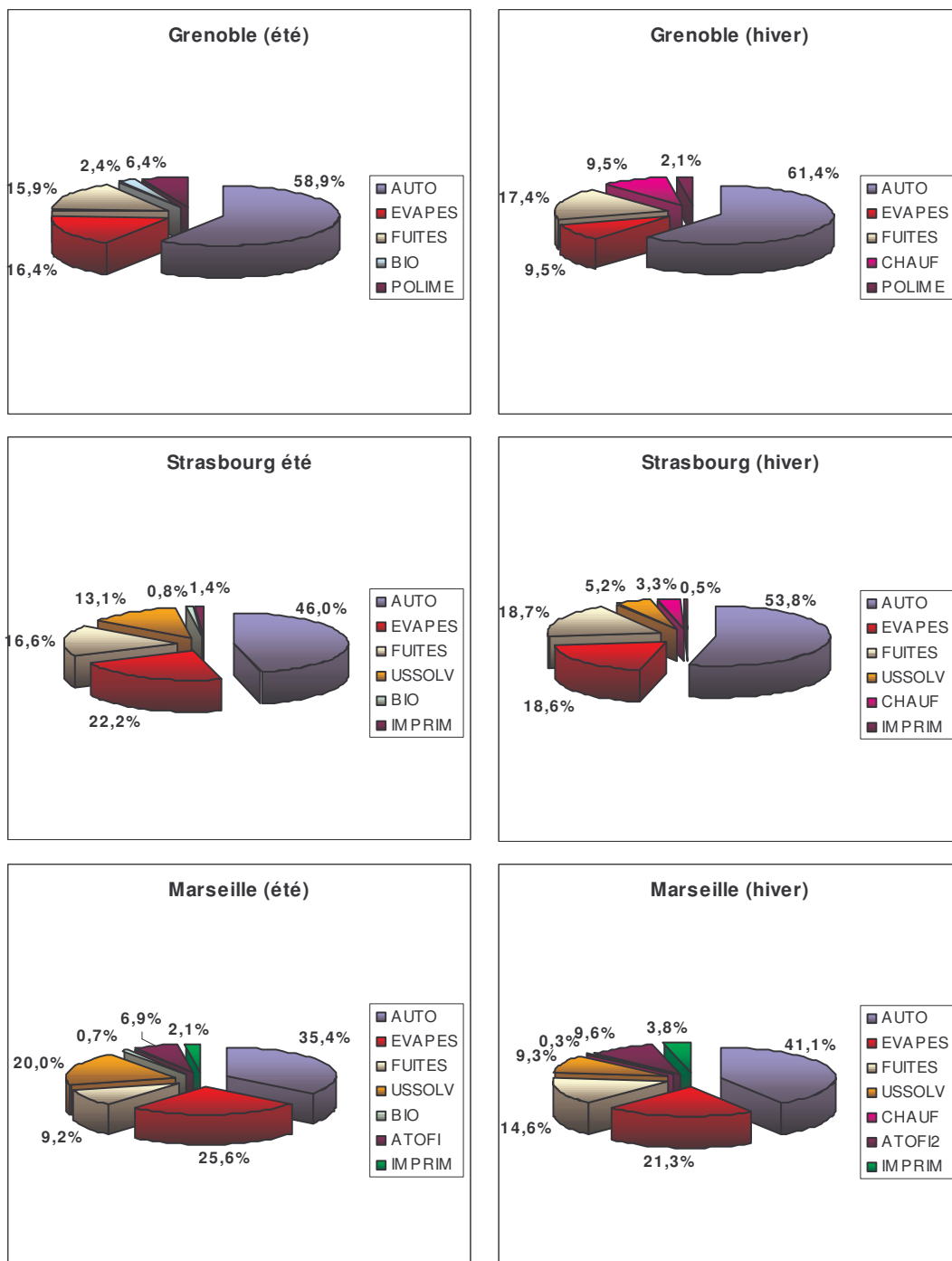


Figure 4.1 : Contributions estivales et hivernales de l'ensemble des sources influençant les trois sites de mesure

□ La source "échappement automobile"

Quel que soit le site de mesure, la source échappement automobile est la plus importante (35,4 à 61,4% des contributions totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source. De plus, les résultats du tableau 4.2 montrent une variation saisonnière du pourcentage relatif de la source échappement automobile avec des contributions plus fortes pendant les mois d'hiver.

En dépit du fait que le site de Marseille soit le plus exposé aux sources issues du trafic urbain (27000 véhicules par jour), le pourcentage relatif de la contribution de la

source "échappement automobile" de Marseille est le plus bas des trois sites. Par conséquent, le pourcentage relatif de la source "échappement automobile" dépend, non seulement de l'intensité du trafic urbain, mais également du nombre et de l'intensité des autres sources auxquelles le site récepteur est soumis. Ainsi, la situation urbaine du site de Marseille, avec de nombreuses sources potentielles, peut être avancée pour expliquer le faible pourcentage relatif de la contribution de la source "échappement automobile".

□ La source "évaporation d'essence"

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

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

□ La source "fuite de gaz"

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

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

□ La source biogénique

En ce qui concerne la part de la source biogénique dans les concentrations totales en COV, elle n'est quantifiable que pendant la période estivale. Ceci est en accord avec le fait que l'isoprène, le composé comptant pour 100% dans le profil de source biogénique, est d'avantage émis lorsque l'ensoleillement est plus intense et que la température est plus élevée.

Les résultats du tableau 4.2 montre notamment un pourcentage non négligeable (2,4%) pour cette source sur le site de Grenoble. Ce pourcentage est dû au faible

nombre de sources (de type urbaines et/ou industrielles) influençant ce site et au tissu végétal dense à proximité (forêts). Étonnamment, sur le site de Marseille, compte tenu de l'intensité et du grand nombre de sources et du caractère très urbain du site, la part de la source biogénique reste parfaitement quantifiable.

□ La source "chauffage domestique"

Généralement cette source est absente des études de répartition des sources par modélisation CMB. Dans notre cas, pour les quatre différents profils testés, seul un (profil issu de la base GENEMIS) a pu donner des résultats satisfaisants. Compte tenu du caractère exclusivement hivernal de cette source, l'apport de la source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pendant une saison.

Pour les sites de Marseille et de Strasbourg, le pourcentage modélisé est faible voir très faible. Ces valeurs sont dues notamment au fait que cette source n'a pu être quantifiée seulement pendant les heures creuses (heures où l'activité anthropique est la plus faible ; cf. paragraphe 4.2.3.1.2.). Au contraire, sur le site de Grenoble, compte tenu de la densité urbaine plus faible (limitation du nombre de sources influençant le site) et de la température hivernale moyenne très basse (entre 0 et 2°C, la plus basse des trois sites), la source "chauffage domestique" se place au troisième rang des contributions les plus fortes.

□ La source "usage de solvants"

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

Pour le site de Marseille, la contribution atteint 20% l'été. La proximité de deux carrosseries à proximité dont l'utilisation de solvant est avérée permet d'expliquer une si forte contribution.

□ Les autres sources

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

La source "imprimerie/encre" est présente sur les sites de Marseille et de Strasbourg. La part de cette source est relativement faible quelle que soit la saison. Dans le chapitre 3, l'hypothèse d'un apport ponctuel de cette source notamment au niveau des concentrations du toluène mesuré sur le site de Strasbourg avait été relevée. Ainsi, les résultats des modélisations CMB confirment l'extrême rareté de l'apport de la source "imprimerie" sur le site de Strasbourg.

Bien que son profil d'émission ne soit constitué que de deux composés, la contribution de la source relative à l'usine Polimeri Europa Elastomères de Champagnier a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution saisonnière de cette source varie de 2,7 à 6,4%. Dans l'hypothèse d'une émission quasi constante au cours de l'année, la valeur estivale plus élevée semble liée à une intensité moins importante des autres sources en période estivale.

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

4.2.3.1.2. Evolution horaire de la contribution des sources avec la saisonnalité

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

Compte tenu de l'importante variation horaire de certaines sources, pour la suite de cette étude, nous avons décidé d'étudier l'évolution horaire de la contribution de chaque source avec la saisonnalité. Pour cela, nous avons effectué des modélisations à partir de moyennes calculées à partir des teneurs de chaque heure de la journée.

La figure 4.2 montre que, pour le site de Marseille, la représentation graphique de cette évolution est très différente entre l'hiver et l'été.

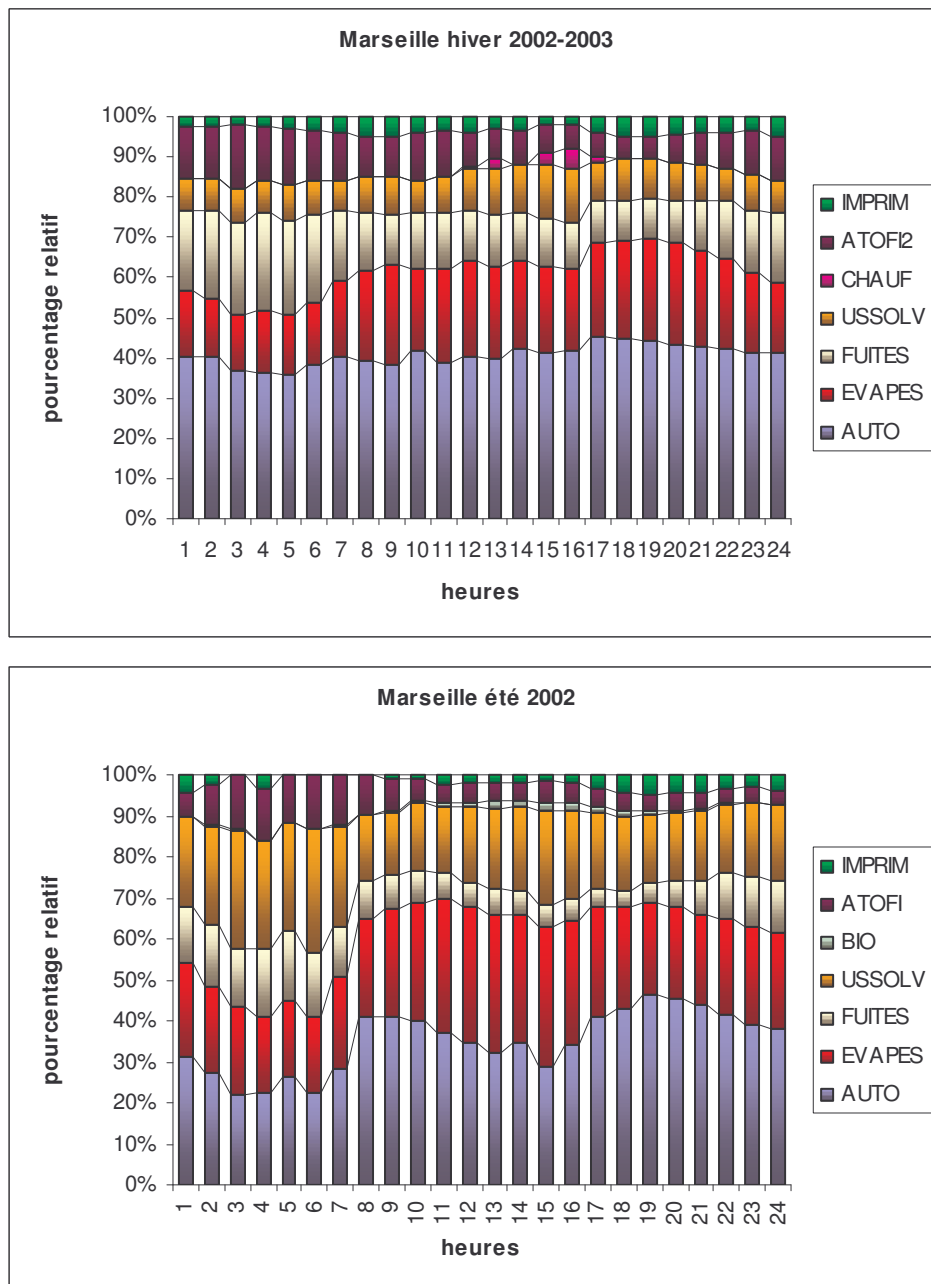


Figure 4.2 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Marseille

En effet, le profil hivernal est relativement stable au cours de la journée alors que le profil estival est très erratique. Ce dernier profil présente notamment une concentration de la source "échappement automobile" directement corrélée avec l'activité automobile (présence d'un double vague caractéristique). En outre, pendant la journée, en été, la contribution de la source "évaporation d'essence" dépasse parfois la contribution de la source "échappement automobile" (contribution >30%). Ceci est observé en particulier entre 11 et 16h et tend à prouver que le climat agit directement sur les émissions et donc sur la contribution des sources (surtout si elles sont de nature évaporative). Compte tenu de l'importance des deux sources liées au trafic automobile, la contribution des autres sources dépend majoritairement de la variation de la contribution de ces deux sources.

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

La figure 4.3 montre que, pour le site de Strasbourg, les représentations graphiques (hivernale et estivale) de l'évolution horaire de la contribution de l'ensemble des sources sont peu différentes.

Le profil hivernal est tout de même un peu plus marqué par l'activité automobile. En effet, la contribution hivernale de la source "échappement automobile" présente un profil avec une double vague caractéristique bien plus marqué que sur la représentation estivale. Sur les deux représentations graphiques, nous pouvons constater un comportement très singulier pour la source "imprimerie". Il n'est possible de la quantifier significativement que seulement à quatre reprises : à 4 et 5h l'été et à 3 et 6h l'hiver. Ainsi, la part atteinte par cette source dépasse 25% de la concentration totale à 5h durant l'été. Si l'on se réfère aux résultats du chapitre 3, il est possible de confirmer l'hypothèse de rares et très intenses épisodes de forte pollution dus à l'imprimerie se trouvant au Sud du site récepteur. La rareté de ce phénomène est liée à la rareté d'un régime de vent particulier soufflant du Sud vers le Nord dans la région de Strasbourg.

Pour tenter d'expliquer la contribution extrêmement forte de 25% à 5h l'été pour la source "imprimerie", nous avons attentivement examiné les données de concentrations des 31 composés pour cette plage horaire. Le toluène, principal composé du profil de la source "imprimerie", présente une concentration de $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ à 5h le 15 juin 2002. Cette seule teneur multiplie par trois la concentration moyenne du toluène à cette heure là. Afin de mieux appréhender l'importance d'une valeur exceptionnelle sur les résultats des modélisations, nous avons effectué une modélisation sans cette valeur exceptionnelle. Le résultat est présenté sur la figure 4.4. Par comparaison avec la figure 4.3, il est possible de constater que la contribution de la source "imprimerie" est passée à 5h de 25% à 1%. Ainsi une seule teneur exceptionnelle peut très largement influencer la contribution relative d'une source. Par conséquent, il apparaît, au travers de cet exemple, l'importance d'analyser avec précision et attention l'ensemble des résultats obtenus.

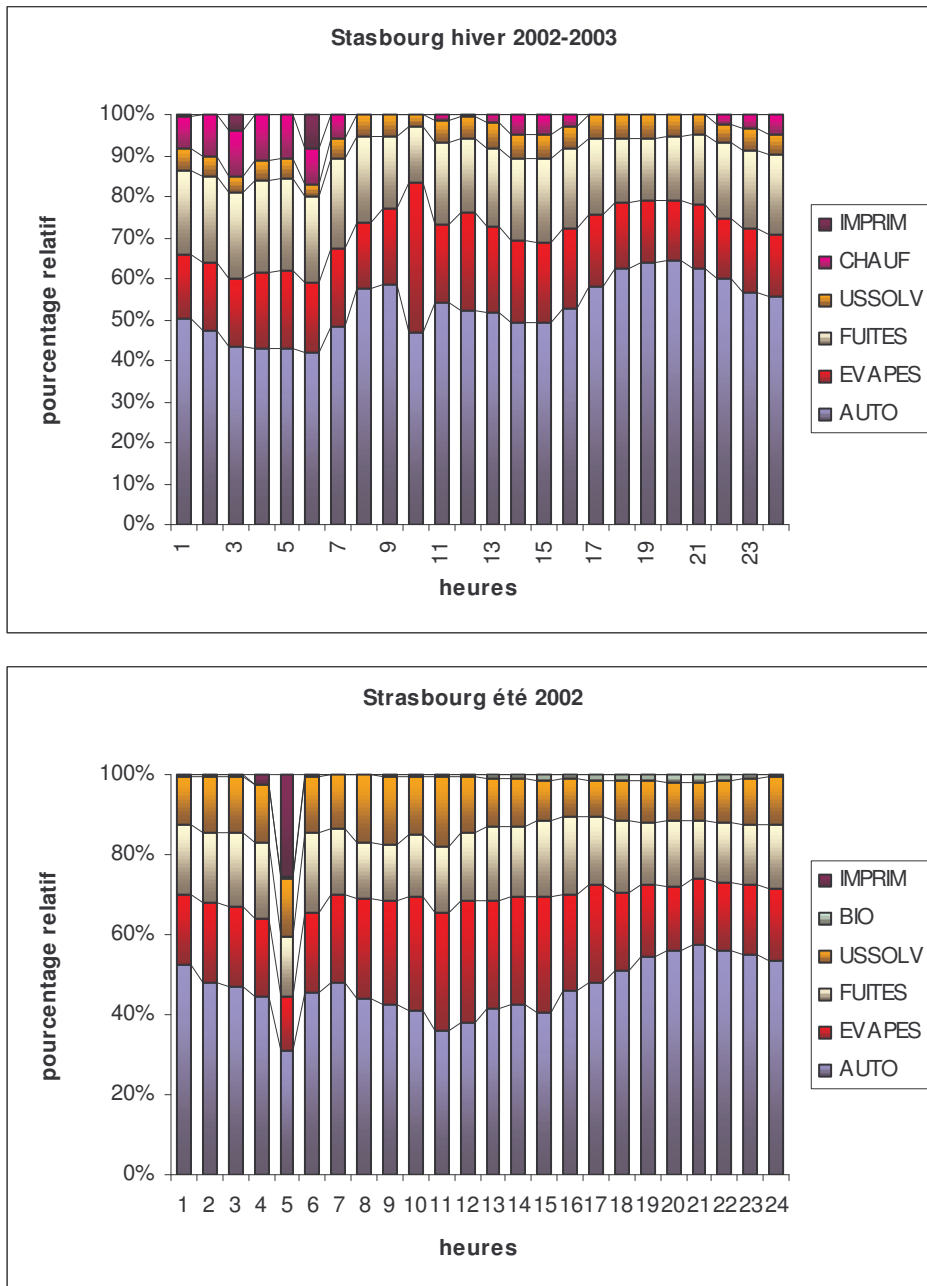


Figure 4.3 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg

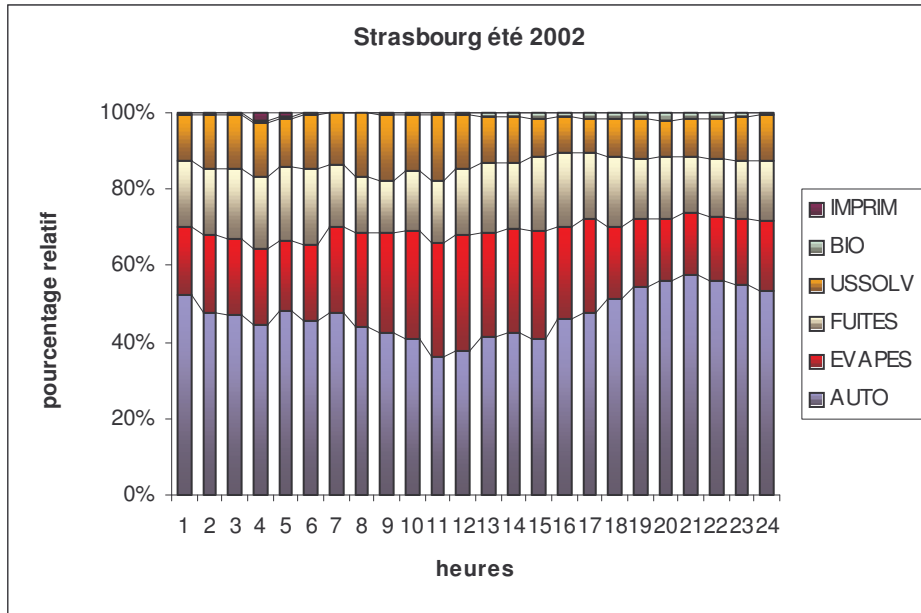


Figure 4.4 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg : suppression d'une valeur extrême

Enfin, la figure 4.5, à travers la représentation estivale et hivernale des contributions de source du site de Grenoble, montre des phénomènes encore non observés jusqu'ici.

Tout d'abord la représentation hivernale permet de voir une contribution de la source "chauffage domestique". Cette source est pourtant généralement absente des études de répartition des sources par modèle CMB car elle est très difficile à modéliser. Il semble donc que la relative simplicité du site de Grenoble (peu de sources influençant les teneurs) permet l'émergence de la contribution de cette source.

La contribution de cette source est relativement stable au cours de la journée à l'exception des heures de circulation maximale. En effet, pendant ces heures, la source "échappement automobile" prend beaucoup plus d'ampleur réduisant ainsi la contribution relative des autres sources. D'autre part, les températures basses mesurées sur le site de Grenoble induisent une contribution minimale de la source "évaporation d'essence" tout au long d'une journée hivernale type. Ainsi, la part de cette source est en moyenne six fois moins élevée que celle de la source "échappement automobile".

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

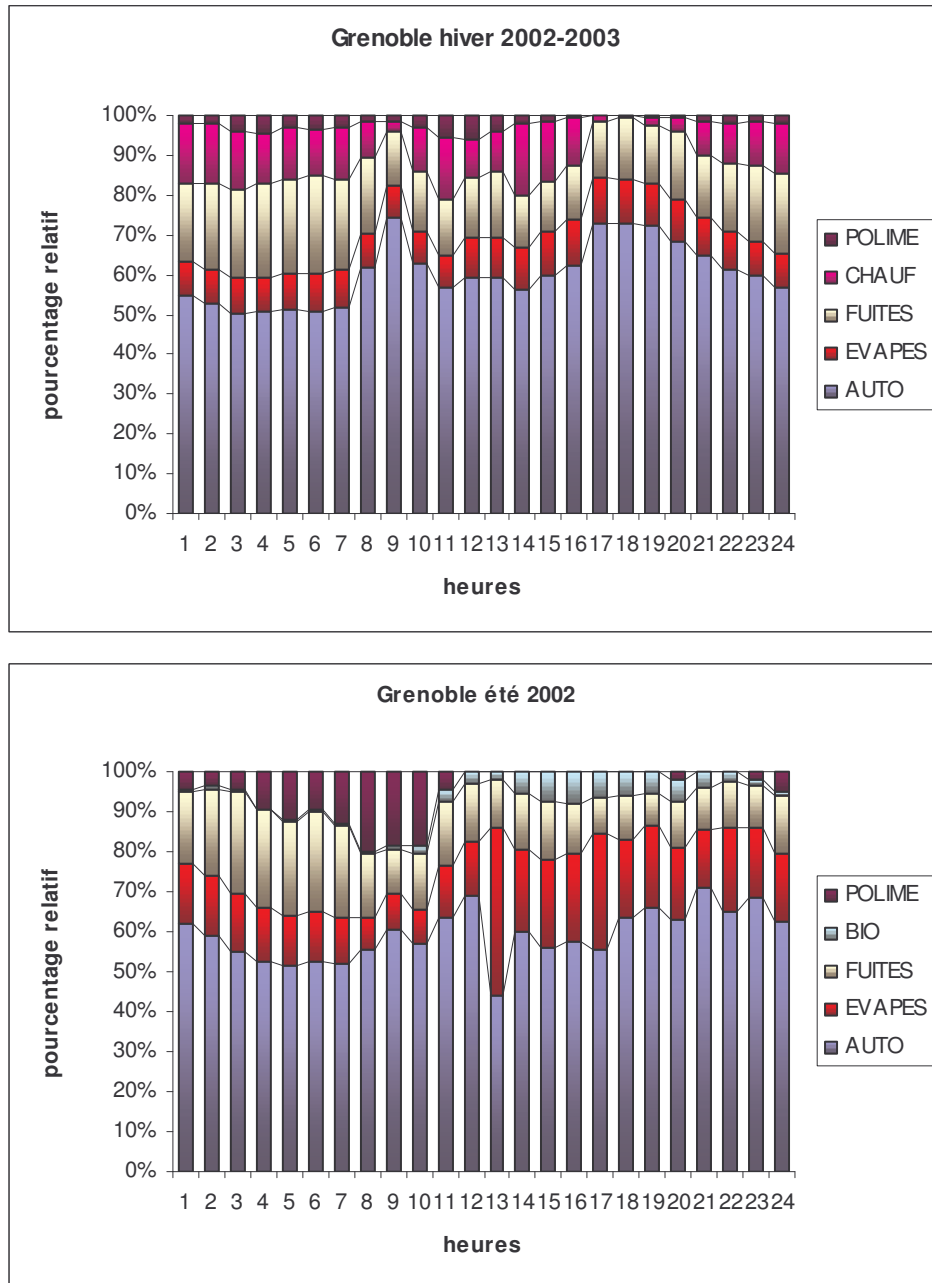


Figure 4.5 Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Grenoble

La contribution de cette source est relativement stable au cours de la journée à l'exception des heures de circulation maximale. En effet, pendant ces heures, la source "échappement automobile" prend beaucoup plus d'importance réduisant ainsi la contribution relative des autres sources. D'autre part, les températures basses mesurées sur le site de Grenoble induisent une contribution minimale de la source "évaporation d'essence" tout au long d'une journée hivernale type. Ainsi, la part de cette source est en moyenne six fois moins élevée que celle de la source "échappement automobile".

La représentation graphique estivale montre, quant à elle, deux phénomènes liés aux heures de la journée. En effet, pendant les heures diurnes, une proportion non négligeable (jusqu'à 7%) des teneurs totales est expliquée par la source biogénique.

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

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

□ Evolution horaire individuelle des sources en fonction de la saisonnalité

Dans cette partie, nous avons décidé d'étudier la variation journalière de la concentration de quelques sources. Pour cela, nous avons utilisé la contribution modélisée à chaque heure de la journée pour chaque source (une des données de sortie du modèle CMB).

En ce qui concerne l'évolution journalière de la source "échappement automobile", quel que soit le site de mesure, les résultats de la modélisation CMB décrivent un profil avec une "double vague" avec un premier maximum le matin et un second l'après-midi (cf. figure 4.6, la source "échappement automobile" sur le site de Marseille). Seule cette source présente un tel comportement. Dans le chapitre 3, la même variation journalière avait caractérisé l'évolution de la concentration de la majorité des composés. Ce résultat confirme donc les hypothèses émises précédemment : la majorité des composés sont influencés par le trafic urbain et en particulier par la source "échappement automobile" (notamment pour les sites de Grenoble et de Strasbourg). Pour le site de Marseille, cette affirmation semble plus discutable car la part de la source "échappement automobile" diminue jusqu'à 35,4% en été.

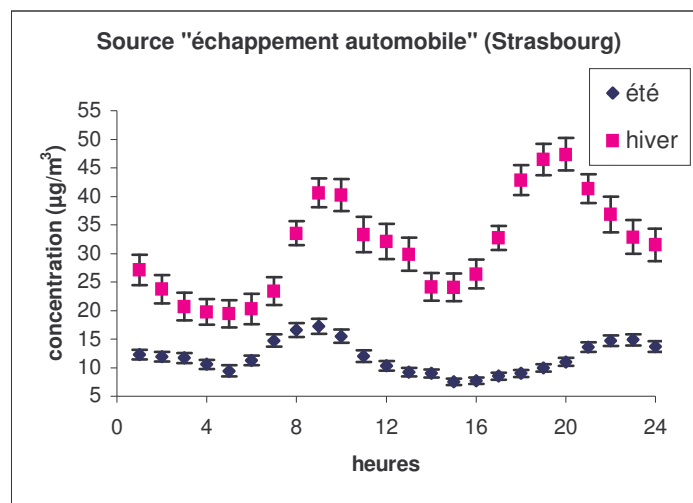


Figure 4.6 : Variation saisonnière de la contribution estivale et hivernale de la source "échappement automobile" du site de Strasbourg (barres d'erreurs associées = erreur standard)

Par conséquent, bien que réduite en été, l'importance de cette source reste suffisamment grande pour influencer le profil journalier de la majorité de composés. A travers ce résultat, nous pouvons voir que l'examen du profil journalier des composés (chapitre 3) n'est pas suffisant pour affirmer que la majorité des composés a pour principale origine le trafic urbain et en particulier de l'échappement de véhicule.

L'examen de la figure 4.6 montre également que les concentrations modélisées en hiver pour la source "échappement automobile" sont plus fortes que celles modélisées pour l'été. De plus le profil estival et hivernal montrent une différence sensible pour la deuxième vague (cf. figure 4.6). En plus de la variation horaire de la source, les conditions de dispersion peuvent avoir également un rôle important dans les concentrations mesurées. Ainsi, la différence saisonnière observée peut être expliquée par une couche d'inversion basse (nocturne) pour la fin d'après midi en hiver diminuant la couche de mélange et entraînant une augmentation des concentrations et une couche d'inversion élevée (diurne) pour la fin d'après midi en été augmentant la couche de mélange et entraînant, ainsi, une diminution des concentrations par un effet de dilution plus important (Seinfeld et Pandis, 1997).

La source représentant l'usine d'acide aminé de Marseille a un profil singulier avec de fortes concentrations nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (cf. figure 4.7, phénomène surtout estival). Un profil très semblable a déjà été rencontré dans le chapitre 3 pour deux composés (benzène et cyclohexane). Par conséquent, en accord avec leur temps de vie atmosphérique (4,7 jours et 20 heures pour le benzène et le cyclohexane respectivement) et leur temps de transport (environ une heure pour une brise de terre de 2m/s), les concentrations de ces composés ont en partie pour origine les émissions liées à l'usine ATOFINA située à l'Est de Marseille. Comme pour la source "échappement automobile", la nette différence de profil en fin d'après midi, peut s'expliquer par une hauteur de couche de mélange sensiblement différente entre l'hiver et l'été.

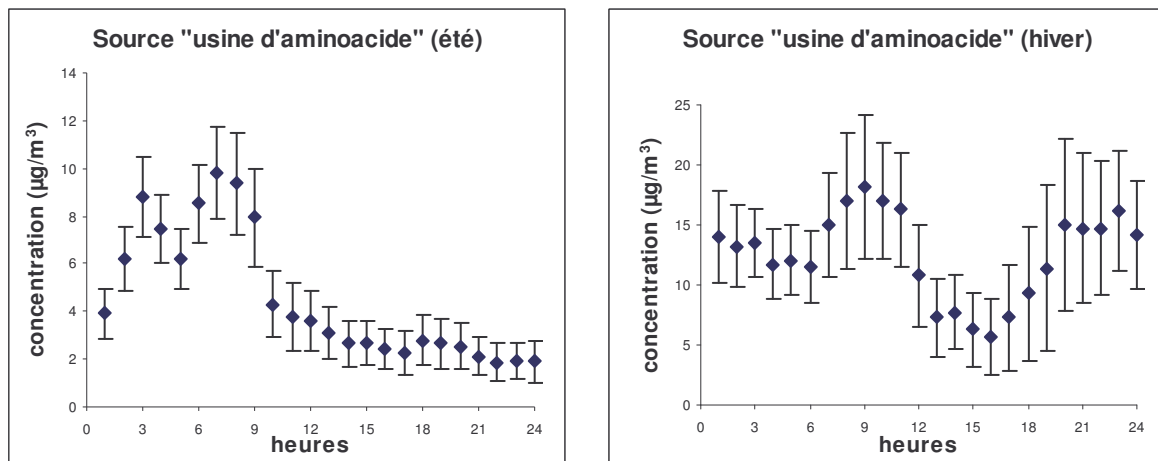


Figure 4.7 : Profils saisonniers de la source "usine d'acide aminé" (ATOFINA) du site de Marseille

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

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

Pour mieux appréhender les variations de la contribution de chaque source durant toute la campagne de mesure sur les trois sites récepteurs, des moyennes mensuelles ont été réalisées. La figure 4.8 montre le résultat des modélisations effectuées sur ces moyennes mensuelles.

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

A partir des résultats des modélisations effectuées sur les moyennes mensuelles des sites de Grenoble et Strasbourg (figure 4.8), il n'est pas possible de distinguer une réelle tendance répétitive entre deux mois de deux années différentes pour un même site. Globalement, la représentation graphique de l'évolution mensuelle des contributions relatives de source du site de Strasbourg présente un profil plus erratique que celle du site de Grenoble. Cette constatation se justifie par le fait que sur ce dernier peu de sources influencent les teneurs.

Pour le site de Strasbourg, nous pouvons remarquer que la saisonnalité influe beaucoup sur la contribution de trois sources. Par exemple, la source (de nature évaporatoire) "usage de solvants" présente une contribution nettement plus importante lors des périodes estivales lorsque la température plus élevée permet une évaporation accrue. Il en est de même pour la source "évaporation d'essence" et il est possible de remarquer que la contribution est encore accrue lors de l'été 2003 (canicule). Enfin, parmi les quatre saisons, seule l'été permet d'avoir une contribution quantifiable pour la source biogénique mais elle reste toujours très faible. Ainsi, les températures clémentes printanières et automnales ne suffisent pas à produire assez d'isoprène pour que la source biogénique possède une contribution suffisante pour être modélisée correctement par le modèle CMB.

Pour le site de Grenoble, nous pouvons remarquer parmi toutes les variations de contribution de source celle de la source "chauffage domestique" et celle de la source biogénique. En effet, celles-ci sont exclusivement présentes sur une seule saison. La source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pour les mois de décembre, janvier et février. Ce sont les mois les plus froids de l'année requérant un chauffage accru. La source biogénique est quant à elle une source exclusivement estivale. En outre, les contributions de cette source sont plus fortes durant l'été 2003, l'été de la canicule.

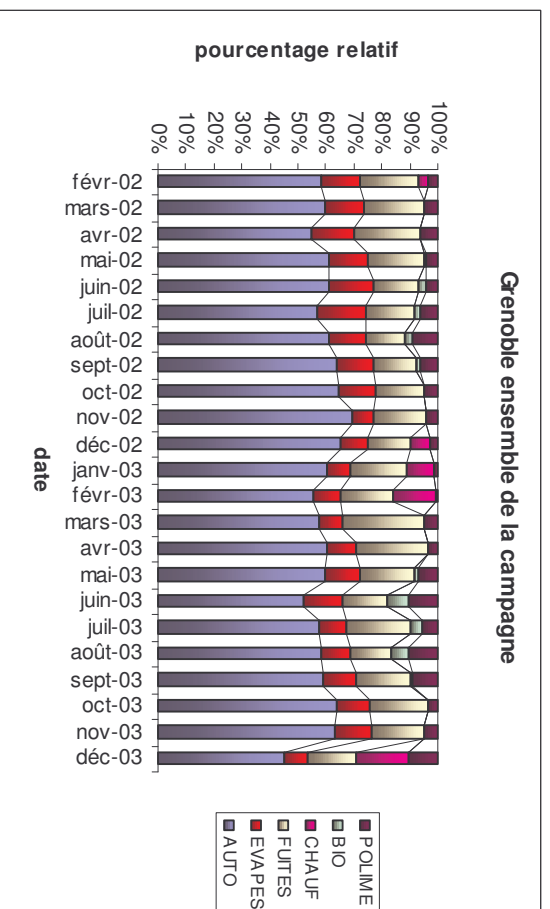
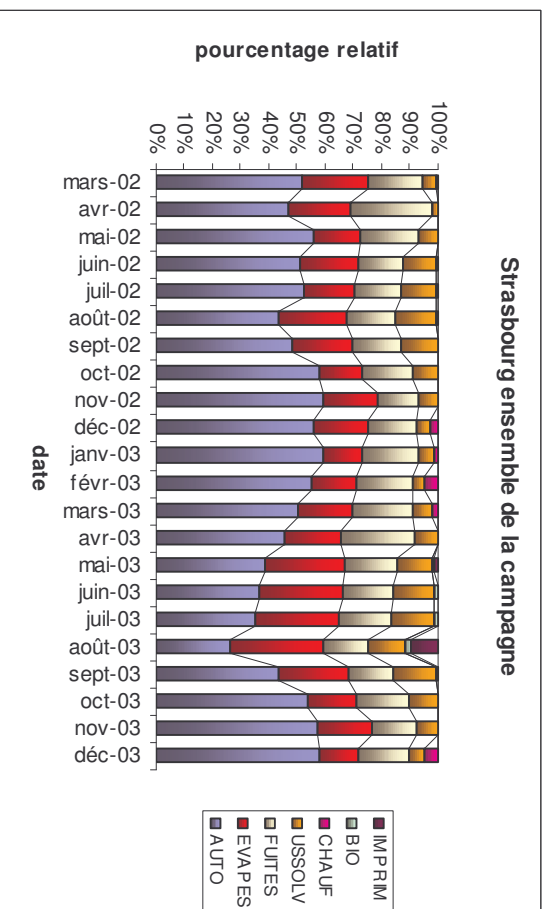
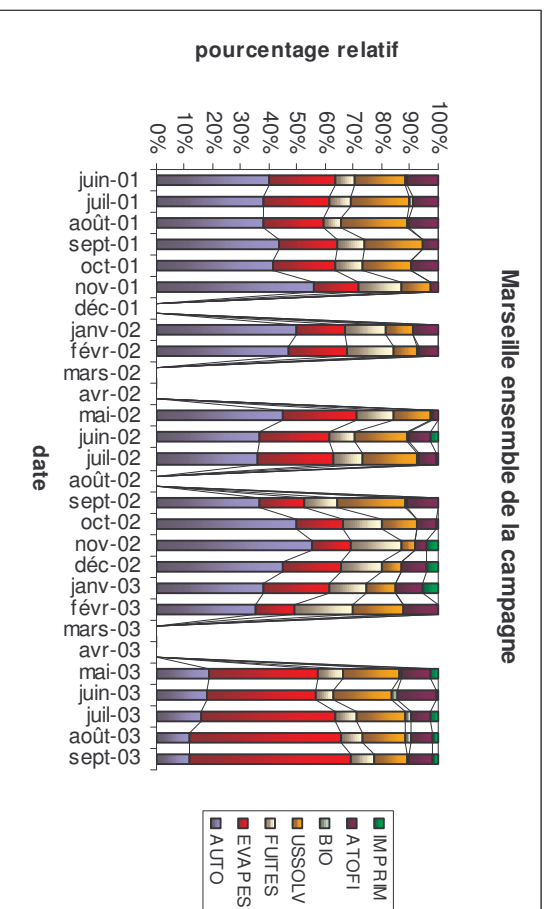


Figure 4.8 : Profils de l'ensemble des sources sur toute la campagne des trois sites

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

Dans cette partie, nous allons nous servir de l'étude de l'évolution mensuelle des concentrations des sources pour évaluer l'importance d'un phénomène climatique exceptionnel : la canicule de l'été 2003. Pour cela, l'évolution de la concentration modélisée pour la source biogénique sur les sites de Strasbourg et de Grenoble sera utilisée. Les valeurs du site de Marseille sont exclues de cette étude à cause de la non-exhaustivité avec laquelle nous avons dû les traiter.

La figure 4.9 montre qu'en accord avec l'environnement végétal plus dense à proximité du site de mesure, les concentrations de la source biogénique de Grenoble sont plus élevées que celles modélisées sur le site de Strasbourg. De plus, lors de l'été 2003, les concentrations ont été nettement plus fortes, sur le site de Strasbourg comme sur le site de Grenoble, que lors de l'été 2002. Par exemple, pour le site de Grenoble les valeurs de concentration de juin et août 2003 sont respectivement 5 et 3 fois plus importantes que les valeurs des mois correspondants de l'année 2002. Par conséquent un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les émissions de certaines sources.

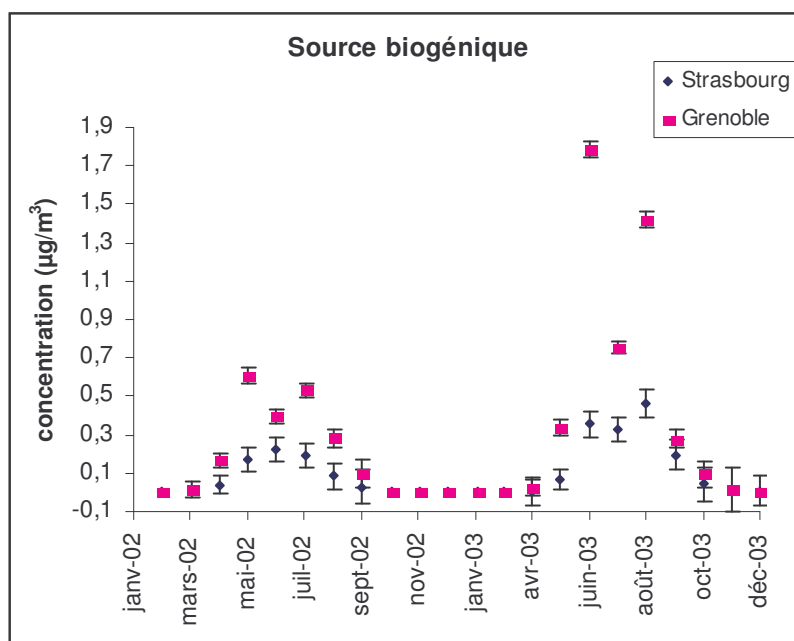


Figure 4.9 : Variation de la concentration modélisée de la source biogénique sur le site de Strasbourg et de Grenoble

4.3. Conclusion

Compte tenu des résultats explicités dans ce chapitre 4, nous pouvons d'ores et déjà tirer quelques conclusions. Quelle que soit la saison ou le site de mesure, peu de sources semblent contribuer aux concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité

influe beaucoup sur cette source. Ainsi la hiérarchie des sources les plus influentes varie non seulement avec le site mais aussi avec la saison.

Lors des modélisations sur la base de moyennes mensuelles, nous avons aussi pu constater que les données "manquantes" dans la base de données issue du site de Marseille étaient une réelle entrave pour le suivi des contributions de sources sur toute la campagne. Ce problème risque de devenir beaucoup plus crucial lorsque le modèle PMF (nécessitant un grand nombre de données d'entrée) sera mis en œuvre. A l'opposé, les bases de données plus complètes des sites de Strasbourg et de Grenoble, ont permis un suivi sur l'ensemble de campagnes de mesure de ces deux sites.

En outre, les différentes modélisations ont pu nous renseigner sur deux phénomènes qui ont largement influencé sur certaines modélisations les contributions d'une ou plusieurs sources. Ainsi, en plus de la variation propre de l'émission de la source, les conditions de dispersion peuvent avoir également un rôle important dans les concentrations mesurées. Par exemple, une nette différence de profil en fin d'après midi, peut s'expliquer par une hauteur de couche de mélange totalement différente entre l'hiver et l'été. D'autre part, la comparaison de la concentration modélisée pour la source biogénique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les concentrations émises par certaines sources

Enfin, les résultats et les hypothèses du chapitre 3 ont été vérifiées. Ainsi, le l'important travail effectué sur les analyses descriptives, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats du chapitre 4.

Les résultats de ce chapitre ouvrent d'autres perspectives de travail : les prochaines modélisations seront pratiquées sur les données agrégées par direction de vent afin de mieux tenir compte de l'aspect spatial des contributions.

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 aux 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, l'aspect mathématique de trois modèles type source-récepteur permettant d'évaluer les contributions des sources sur un site récepteur a été rapidement expliqué.

Le deuxième chapitre a permis, dans un premier temps, de caractériser nos aires d'études. Le site de Marseille semble ainsi être celui qui est le plus proche des sources habituellement reconnues pour être fortement émettrices de COV compte tenu de son caractère urbain.

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

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

Enfin, une étude préliminaire des valeurs de chaque base de données nous a permis de caractériser les trois jeux de données. A ce jour, les trois bases de données réunissent plus de 1 200 000 données de concentrations en COV.

Le troisième chapitre a permis d'exposer les résultats des analyses descriptives qui ont été réalisées sur les données de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de ces trois sites de mesure et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France, des sites ruraux français et quelques sites internationaux a été effectuée.

Ainsi, quel que soit le site de mesure (Marseille, Strasbourg ou Grenoble), nous avons pu constater une relative homogénéité de l'importance relative des différents COV. En outre, le site de Marseille présente une exposition moyenne aux COV deux à trois fois plus importante que les sites de Grenoble et de Strasbourg.

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

Enfin, trois analyses en composante principale ont été effectuées sur les données du site de Champagnier. Des regroupements de composés (nuages de points) ayant des comportements similaires ont pu être effectués et le comportement singulier de certains composés déjà remarqué dans les analyses descriptives précédentes a pu être confirmé. D'autre part, certaines composantes principales ont pu être parfois associées à des profils de sources tels que "échappement automobile", "évaporation d'essence", "fuites de gaz de ville", "fuite de GPL" ou "chauffage domestique".

Enfin, le quatrième chapitre a permis d'affirmer que quelle que soit la saison ou le site de mesure, très peu de sources semblent capables d'influencer les concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source.

Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur cette source. Ainsi la hiérarchie des sources les plus influentes varie non seulement avec le site mais aussi avec la saison.

De plus, les différentes modélisations effectuées sur des périodes hivernales et estivales sur les trois sites de mesure, ont permis de distinguer une nette différence saisonnière de l'évolution de la contribution de chaque source. Ainsi, la contribution estivale des sources de natures évaporatives est accrue. A contrario, la contribution de la source "chauffage domestique" n'est quantifiable que pendant la période hivernale.

En outre, la comparaison de la concentration modélisée pour la source biogénique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les concentrations émises par certaines sources.

Enfin, les résultats et les hypothèses du chapitre 3 ont été vérifiées. Ainsi, l'important travail descriptif rapporté dans ce chapitre, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats du chapitre 4.

Par conséquent, l'ensemble des travaux présentés dans ce rapport a permis d'une part une meilleure connaissance des jeux de données, nous permettant d'une part d'attribuer les principales sources à l'origine des concentrations ambiantes pour l'ensemble des COV et d'autre part de mettre en évidence des sources particulières (industrielles) pour quelques composés. En outre la contribution saisonnière relative de chaque source et de chaque site a été modélisée. Les perspectives de travail se divisent donc en 2 axes :

- de prochaines modélisations seront pratiquées sur les données agrégées par direction de vent afin de mieux tenir compte de l'aspect spatial des contributions
- de prochaines modélisations seront pratiquées avec le modèle PMF

Ainsi, à terme, les résultats fournis par les modèles PMF et CMB permettront une meilleure connaissance de l'exposition des sites aux COV avec des contributions de sources chiffrées sur différents pas de temps et par directions. Les résultats de ces différentes modélisations seront comparés au regard des incertitudes associées. Enfin, les résultats pourront être confrontés aux inventaires d'émission. Il sera ainsi important de prendre en compte l'ensemble des phénomènes de dispersion et de déplétion mis en jeu lors de l'observation des concentrations ambiantes.

Références

Atkinson R., Arey J., (2003), Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, 103(12), 4605-4638.

Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., Troe J., (2005), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5, 6295-7168.

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

Borbon A., Fontaine H., Veillerot M., Locoge N., Galloo J.C., Guillermo R., (2001), An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmospheric Environment*, 35(22), 3749-3760.

Borbon A., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C., Guillermo R., (2002), Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, *The Science of The Total Environment*, **292**(3), 177-191.

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/> (www.ccfa.fr/publications/analyses.htm)

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

Colòn M., Pleil 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**(23), 4017-4031.

Décret n°2002-213 du 15 février 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 2000/69/CE, (2000), relative aux valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant, *Journal officiel des Communautés Européennes*, L313/12.

Directive Européenne 2001/81/CE, (2001), relative aux "plafonds nationaux relatifs au SO₂, aux NO_x, aux COVNM et au NH₃ rejetés par l'ensemble des sources anthropiques", *Journal officiel des Communautés Européennes*, L309/22.

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

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

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

Duffy B. L., Nelson P. F., Ye Y., Weeks I. A., (1999), Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles, *Atmospheric Environment*, **33**(2), 291-307.

Dumas S., (2003), Les composés organiques volatils : Influence de leur réactivité dans la création d'ozone photochimique et identification de leurs sources d'émissions, *Rapport de stage d'ingénieur-maître*, Université de Provence Aix-Marseille 1.

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 nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area, *Atmospheric Environment*, **29**(21), 3019-3035.

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

Guenther A., Zimmerman P., Harley P., Monson R., Fall R., (1993), Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analyses, *Journal of Geophysical Research*, **98**(D7), 12609-12671.

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**(11), 1413-1424.

Hellén H., Hakola H., Pirjola L., Laurila T., Pystynen K.-H., (2006), Ambient Air Concentrations, Source Profiles, and Source Apportionment of 71 Different C2-C10 Volatile Organic Compounds in Urban and Residential Areas of Finland, *Environmental Science and Technology*, **40**(1), 103-108.

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

Lawrimore J.H., Aneja P., (1997), A chemical mass balance analysis of nonmethane hydrocarbon emissions in North Carolina, *Chemosphere*, **35**(11), 2751-2765.

Li Y., Campana M., Reimann S., Schaub D., Stemmler K., Staehelin J., Peter T., (2005), Hydrocarbon concentrations at the Alpine mountain sites Jungfrauoch and Arosa, *Atmospheric Environment*, **39**(6), 1113-1127.

Lin T.-Y., Sree U., Tseng S.-H., Chiu K. H., Wu C.-H., Lo J.-G., (2004), Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, *Atmospheric Environment*, **38**(25), 4111-4122.

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.

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

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**(22), 3629-3641.

Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, Bilan énergétique de la France en 2004, disponible sur <http://www.industrie.gouv.fr> (<http://www.industrie.gouv.fr/cgi-bin/industrie/recherche.pl>)

Na K., Kim Y.P., (2001), Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, **35**(15), 2603-2614.

Na K., Kim Y.P., Moon K., Moon I., Fung K., (2001), Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea, *Atmospheric Environment*, **35**(15), 2747-2756.

Passant N. R., (2002), Spéciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, février 2002.

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.

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

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

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

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.

Worldpress, la production électrique en Italie, disponible sur <http://www.worldpress.org/> (<http://www.worldpress.org/profiles/Italy.cfm>)

Worldpress, la production électrique en Corée du Sud, disponible sur <http://www.worldpress.org/> (http://www.worldpress.org/profiles/Korea_south.cfm)

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*, **51**(9), 1015-1022.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Durée de vie et indices PCOP et MIR des 31 COVNM communs aux trois sites de mesure

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

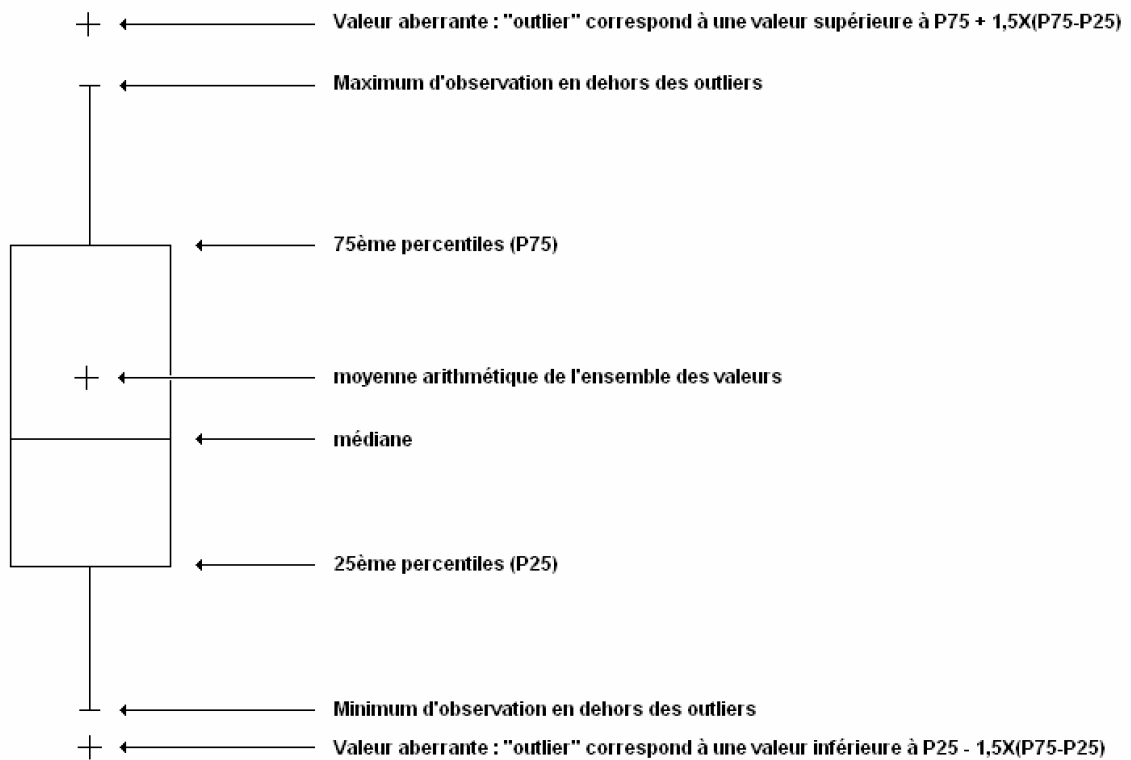
(a) pour $[OH] = 2 \times 10^6$ molécules/cm³, $[NO_3] = 5 \times 10^8$ molécules/cm³ et $[O_3] = 7 \times 10^{11}$ molécules/cm³ (Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson et al., 2005)

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

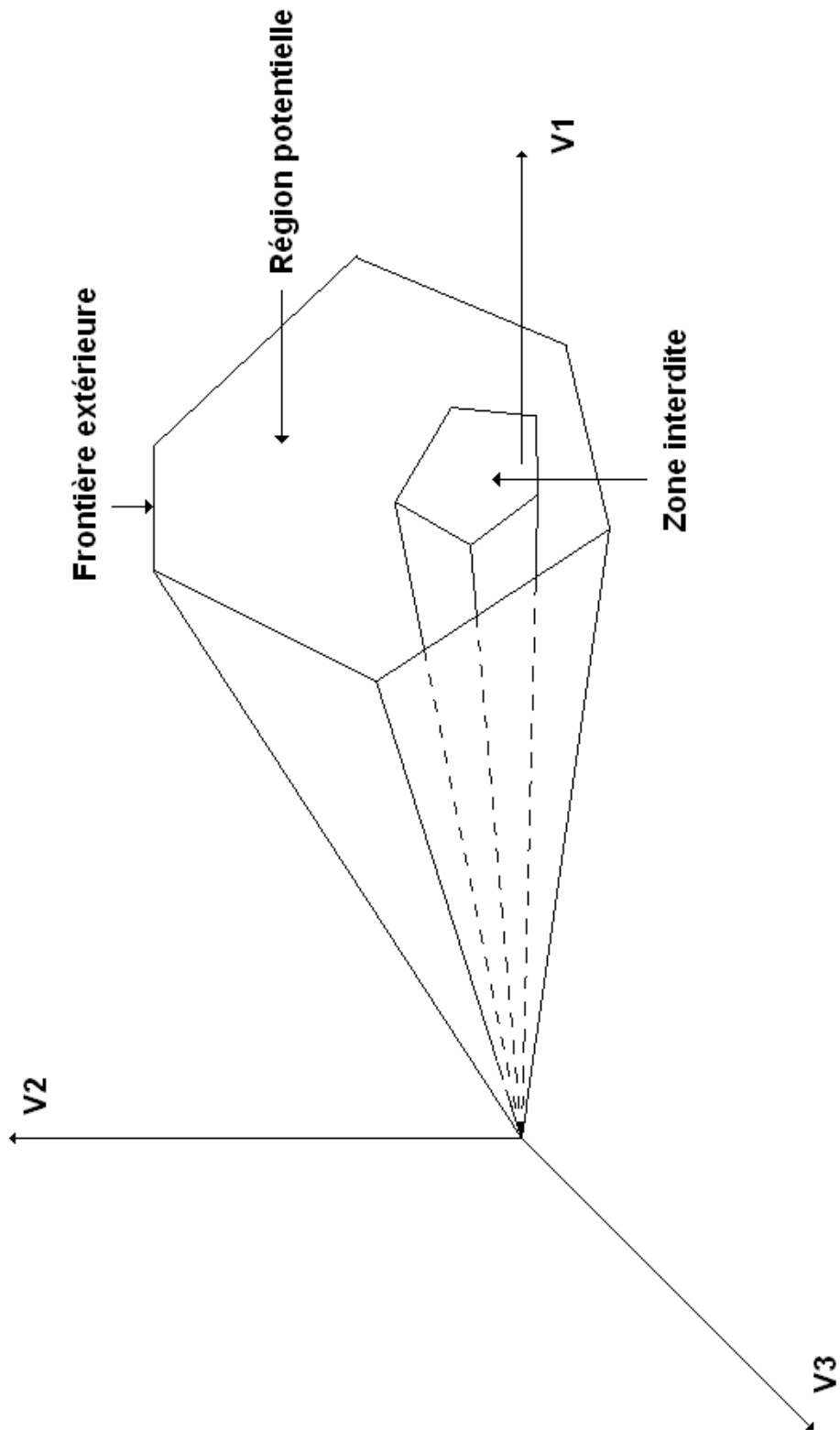
(c) incrément d'activité en grammes d'ozone formée par gramme de COV émis ; valeurs issues du tableau p.888 et 889 d'AIR & WASTE, Carter W. P. L., Vol. 44, Juillet 1994

ANNEXE 2 : Conséquences de l'exposition prolongée aux COV et/ou aux fortes doses ponctuelles

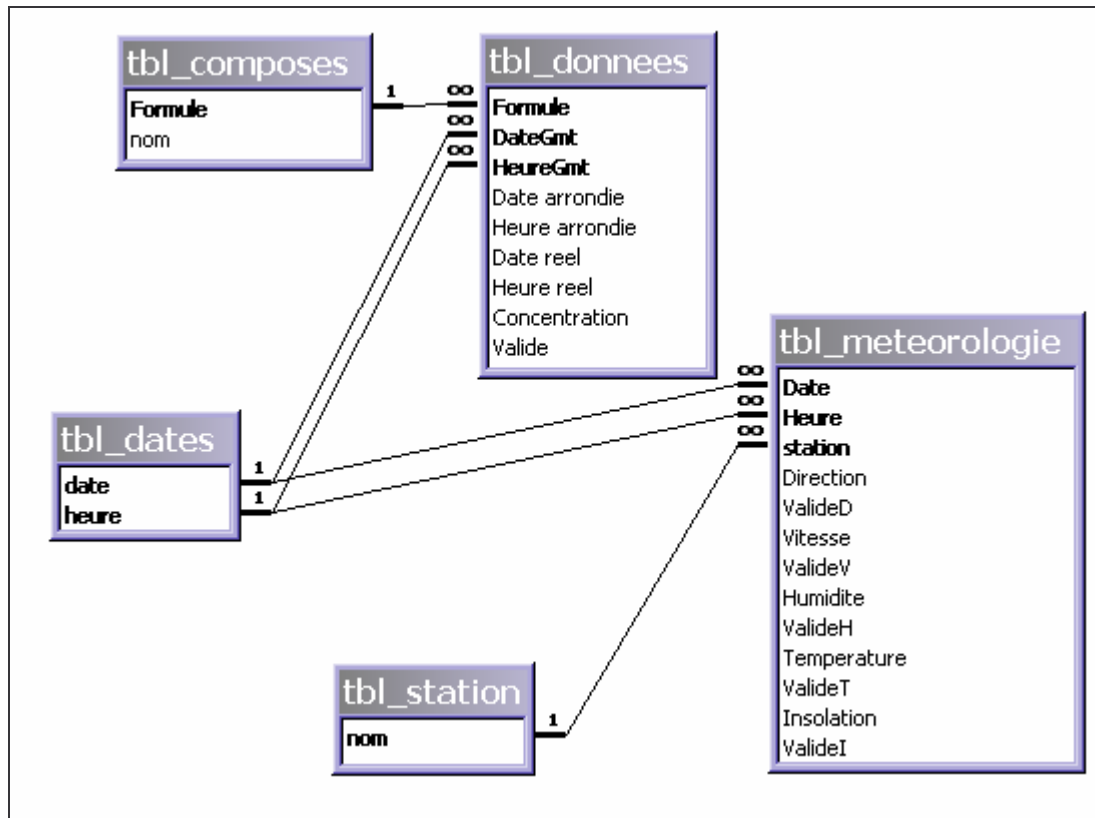
Troubles perceptibles	COV impliqués
Action cancérogène et mutagène	BTEX hydrocarbures insaturés (alcènes, oléfines...) hydrocarbures halogénés en C ₂ et C ₃ certains composés aromatiques (styrène)
Irritations cutanées	hydrocarbures halogénés ou aromatiques
Irritations des organes respiratoires	hydrocarbures aromatiques
Irritations des yeux	hydrocarbures aromatiques non substitués noyaux benzéniques substitués
Maux de tête	la plupart des COV
Troubles cardiaques	toluène chloroforme méthylchloroforme
Troubles digestifs	benzène toluène hydrocarbures halogénés (CH ₃ Cl, CCl ₄ , ...)
Troubles rénaux et hépatiques	les BTEX cumène hydrocarbures halogénés haliphatiques
Troubles du système nerveux	di et tri chlorométhane toluène benzène 1,1,1,-trichloroéthane

ANNEXE 3 : Schéma descriptif d'une boîte à moustache

ANNEXE 4 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques (d'après Henry)



ANNEXE 5 : Schéma de l'architecture type des bases de données COV



ANNEXE 6 : Abréviations et définitions des représentations graphiques des ACP

□ Abréviations

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

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

Tableau des abréviations

□ Tableaux de valeurs

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

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

□ Représentations graphiques

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

ANNEXE 7 : Tableaux récapitulatifs des l'ACP sur les jeux de données de Champagnier

Composante	Valeur propre	Pourcentage de variance	Pourcentage cumulé
1	16,1867	53,96	53,96
2	2,71925	9,06	63,02
3	1,49251	4,98	68,00
4	1,14809	3,83	71,82
5	1,05394	3,51	75,34

Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée pour l'intégralité du jeu de données de Champagnier

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

Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée pour le jeu de données estival de Champagnier

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

Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée pour le jeu de données hivernal de Champagnier

**ANNEXE 8 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources
(fraction massique + incertitude)**

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

ANNEXE 8 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude) (suite)

Composé	CHAUF2	CHAUF3	CHAUF4	BIO	POLIME	POLIME2
1,3-butadiène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,95000 0,00200	1,00000 0,00200
1-butène	0,00000 0,00200	0,01759 0,00200	0,00596 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
1-pentène	0,00000 0,00200	0,00628 0,00200	0,00116 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
acétylène	0,09731 0,00200	0,00000 0,00200	0,03320 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
cis-2-butène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
cis-2-pentène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
éthane	0,19005 0,00200	0,14447 0,00200	0,01544 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
éthylène	0,37513 0,00200	0,09171 0,00200	0,07539 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
iso-butane	0,00076 0,00200	0,03518 0,00200	0,00112 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
iso-pentane	0,00000 0,00200	0,09296 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
isoprène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	1,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
n-butane	0,00286 0,00200	0,10050 0,00200	0,25059 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
n-pentane	0,00000 0,00200	0,17337 0,00200	0,18186 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
propane	0,07594 0,00200	0,07789 0,00200	0,11234 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
propène	0,07060 0,00200	0,04648 0,00200	0,00409 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
trans-2-butène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
trans-2-pentène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
1,2,3-triméthylbenzène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
1,2,4-triméthylbenzène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
1,3,5-triméthylbenzène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
1-hexène	0,00000 0,00200	0,01884 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
benzène	0,13280 0,00200	0,08543 0,00200	0,15254 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
éthylbenzène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
iso-octane	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
méta+para-xylène	0,01370 0,00200	0,00000 0,00200	0,00573 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
n-heptane	0,00000 0,00200	0,03769 0,00200	0,02481 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
n-hexane	0,00000 0,00200	0,03392 0,00200	0,02495 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
n-octane	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200
ortho-xylène	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00234 0,00200	0,00000 0,00200	0,05000 0,00200	0,00000 0,00200
toluène	0,04083 0,00200	0,03769 0,00200	0,10849 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200	0,00000 0,00200

ANNEXE 8 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude) (suite)

Composé	ATOFI1	ATOFI2	IMPRIM	BAYER1	BAYER2	STOKHY
1,3-butadiène	0,00000	0,00000	0,00000	1,00000	0,52500	0,00102
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00082
1-butène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02412
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,03050
1-pentène	0,00000	0,00000	0,00119	0,00000	0,00000	0,00381
	0,00200	0,00200	0,00169	0,00200	0,00200	0,00255
acétylène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00512
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00752
cis-2-butène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01367
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,01768
cis-2-pentène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00278
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00215
éthane	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01447
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,01175
éthylène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02490
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,02106
iso-butane	0,00000	0,00000	0,00299	0,00000	0,00000	0,06846
	0,00200	0,00200	0,00422	0,00200	0,00200	0,08659
iso-pentane	0,00000	0,00000	0,01842	0,00000	0,00000	0,26448
	0,00200	0,00200	0,02604	0,00200	0,00200	0,12600
isoprène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00093
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00038
n-butane	0,00000	0,00000	0,02160	0,00000	0,00000	0,09485
	0,00200	0,00200	0,03055	0,00200	0,00200	0,02253
n-pentane	0,00000	0,00000	0,02499	0,00000	0,00000	0,20778
	0,00200	0,00200	0,03533	0,00200	0,00200	0,16476
propane	0,00000	0,00000	0,00090	0,00000	0,00000	0,03559
	0,00200	0,00200	0,00127	0,00200	0,00200	0,03698
propène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,05271
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,07492
trans-2-butène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01760
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,02364
trans-2-pentène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00511
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00415
1,2,3-triméthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00145
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00138
1,2,4-triméthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00329
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00193
1,3,5-triméthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00488	0,00000	0,00000	0,00127
	0,00200	0,00200	0,00690	0,00200	0,00200	0,00108
1-hexène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00197
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00167
benzène	1,00000	0,44000	0,00796	0,00000	0,00000	0,03219
	0,00200	0,08800	0,01126	0,00200	0,00200	0,02638
éthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00727	0,00000	0,02820	0,00589
	0,00200	0,00200	0,01028	0,00200	0,00200	0,00220
iso-octane	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00290
	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00200	0,00212
méta+para-xylène	0,00000	0,56000	0,06167	0,00000	0,09570	0,01650
	0,00200	0,11200	0,01036	0,00200	0,00200	0,00919
n-heptane	0,00000	0,00000	0,00707	0,00000	0,05170	0,00915
	0,00200	0,00200	0,00999	0,00200	0,00200	0,00839
n-hexane	0,00000	0,00000	0,03812	0,00000	0,14160	0,04281
	0,00200	0,00200	0,05392	0,00200	0,00200	0,03873
n-octane	0,00000	0,00000	0,00378	0,00000	0,00000	0,00434
	0,00200	0,00200	0,00535	0,00200	0,00200	0,00394
ortho-xylène	0,00000	0,00000	0,00995	0,00000	0,01690	0,00670
	0,00200	0,00200	0,01408	0,00200	0,00200	0,00388
toluène	0,00000	0,00000	0,78921	0,00000	0,14090	0,03415
	0,00200	0,00200	0,20052	0,00200	0,00200	0,01794

*Extrait de l'annexe technique de la convention avec le
MEDD relative aux travaux LCSQA 2005*

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

OBJECTIFS

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

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

Cette étude devrait permettre de mieux comprendre les évolutions à la fois temporelle et spatiale des différentes sources à l'origine de la présence des COV dans l'air ambiant.

TRAVAUX ANTÉRIEURS ET EN COURS

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

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

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

En 2003/2004, des circulations de canisters contenant de l'air zéro, un mélange gazeux étalon et de l'air ambiant à deux niveaux de concentration différents ont eu lieu afin d'assurer une bonne qualité des mesures dans l'ensemble des réseaux équipés de tels analyseurs.

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

- Recherche bibliographique concernant les expériences comparables en terme de traitement de données
- Etablissement de la base de données d'exploitation globale comprenant les données de concentrations en COV et autres polluants mesurées sur le même site (NO_x, SO₂, CO, poussières..) et les données météorologiques en relation avec l'ADEME
- Visite de chacun des sites de mesure et identification des différentes sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes
- Début de l'exploitation des résultats en vue d'identifier au travers de l'analyse statistique les différentes sources influençant le site récepteur avec l'analyse d'une part temporelle des résultats de mesures actuellement en cours et ce sur plusieurs pas de temps (horaire, saisonnier) et d'autre part spatiale compte tenu de la dispersion géographique des différents sites concernés (Marseille, Grenoble, Strasbourg, ...) notamment en terme de répartition des COV dans les différentes familles.
- Début du développement des différentes approches (approches monovariée, bivariée, multivariée au travers de l'analyse en composantes principales) permettant de conduire l'analyse fine des évolutions temporelles des COV . Ce travail a permis de mieux comprendre le comportement temporel des COV sur plusieurs sites soumis à des sources différentes compte tenu des typologies des sites très différentes. Cette analyse a également permis d'identifier les principales sources de COV influençant chacun des sites.

TRAVAUX PROPOSÉS

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

- Poursuivre les recherches bibliographiques concernant les expériences comparables à celle de la France et les exploitations scientifiques réalisées sur ces données
- Poursuivre la recherche concernant les profils des différentes sources influençant les teneurs mesurées sur les différents sites en vue de mettre en place une modélisation des contributions.

- Mettre en place différentes modélisations visant à évaluer la contribution des différentes sources influençant les teneurs ambiantes. Plusieurs modèles (modèle de régression linéaire simple, CMB, PMF) seront testés afin de vérifier la cohérence des résultats et de choisir le modèle le mieux adapté à l'exploitation des données de COV.
- Afin également de valider les résultats éventuellement obtenus lors de l'élaboration du cadastre des émissions, il peut être intéressant de comparer les données de ce cadastre aux résultats obtenus à l'aide de méthodes permettant la quantification des contributions de ces sources. En effet, les résultats des applications CMB ont déjà été utilisées à des fins de validation des inventaires d'émissions.
- Selon l'avancement des travaux, il pourra être envisagé d'aborder l'utilisation des données horaires de concentrations en COV pour la modélisation de la pollution photochimique et par conséquent d'ajouter un aspect modélisation.

COLLABORATIONS

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