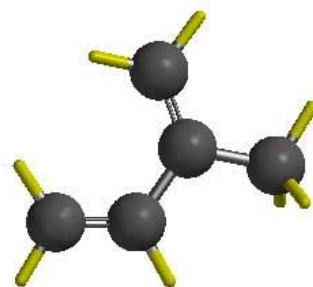
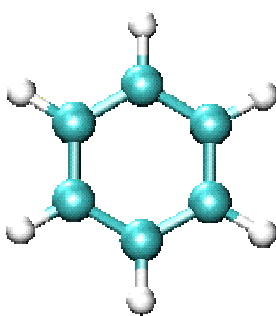


Premières mesures d'une cinquantaine de Composés Organiques Volatils dans l'air urbain des Pays de la Loire



SOMMAIRE

Résumé	1
Le contexte	1
Les moyens mis en œuvre	2
Les résultats	5
Perspectives	8
 1. Les Composés Organiques Volatils dans l'atmosphère.....	9
Des émissions anthropiques et naturelles.....	9
Un double impact environnemental.....	10
 2. Le dispositif d'Air Pays de la Loire	13
2.1 Des prélèvements par canister suivis d'analyses en laboratoire	13
2.2. Sur deux sites de mesures	14
2.3 Durant 3 périodes.....	15
2.4 Les composés analysés.	16
 3. Les résultats	17
3.1. Conditions météorologiques durant les 3 périodes	17
3.2 Les niveaux enregistrés par comparaison à d'autres études.....	18
3.3. Des composés de même nature sur les deux sites avec 10 COV largement majoritaires.....	20
3.4 Des niveaux systématiquement plus élevés en situation de proximité automobile.....	22
3.5. Des teneurs hivernales plus élevées.....	23
3.6. Comparaison canisters–analyseurs automatiques.....	25
 Annexe :	27
 Références bibliographiques.....	29

Résumé

| Le contexte

Les Composés Organiques Volatils (COV) regroupent les composés organiques (composés contenant du carbone et de l'hydrogène) qui s'évaporent partiellement dans les conditions normales de température (20°C) et de pression (1013 hPa). Les COV sont constitués de nombreuses familles de composés (alcènes, alcanes, alcynes, composés aromatiques) émis par les activités humaines (transport, industrie, chauffage) et par des sources naturelles (émissions par la végétation notamment).

Les COV ont un double impact environnemental. Certains COV ont un impact direct sur la santé humaine. Les effets sur l'homme sont variés et différent selon le polluant considéré. D'autre part, les COV participent sous l'action du rayonnement solaire à la formation de polluants secondaires comme l'ozone. La directive européenne du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant préconise notamment la mesure de 31 COV précurseurs de l'ozone.

En 2000, Air Pays de la Loire a débuté un programme de mesure de Composés Organiques en atmosphère urbaine par la mesure des concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) (sites urbains et sites de trafic) à l'aide de tubes à diffusion passive. Dans les principales agglomérations des Pays de la Loire (Nantes, Angers, Le Mans, Saint-Nazaire, La Roche-sur-Yon, Laval et Cholet). Ce suivi est complété en 2002 par des mesures automatiques (données quarts horaires) dans la rue de la Roë à Angers. L'évolution des niveaux de pollution au cours de la journée peut être alors appréhendée.

En 2003, des composés supplémentaires et notamment les COV précurseurs de l'ozone préconisés dans la directive européenne sont mesurés. **L'objectif premier est d'obtenir des premières mesures d'un grand nombre de composés organiques volatils en milieu urbain sur deux types de sites (site de trafic et site urbain) en début de matinée (période propice à l'accumulation des polluants) durant des conditions météorologiques variées.**

Les moyens mis en œuvre

Des prélèvements par canister suivis d'analyses en laboratoire

Des prélèvements à l'aide de canisters (sphère en acier inoxydable surmontée d'une ligne de prélèvement munie d'un manomètre différentiel) ont été réalisés.



Canister au niveau du Square de la Gironde (Saint-Herblain - agglomération nantaise)

L'air collecté dans le canister est analysé en laboratoire par chromatographie gazeuse.

48 molécules ont ainsi pu être analysées.

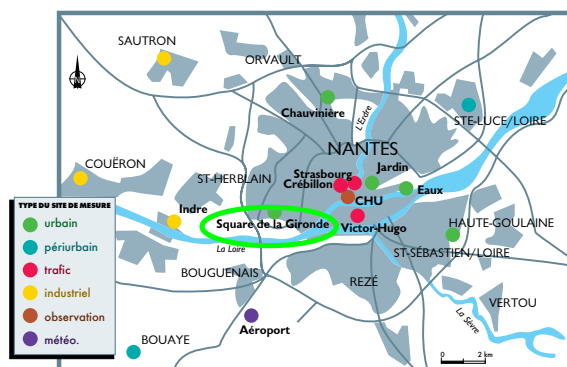
Liste des 48 composés analysés

Composés analysés dans cette étude	Composés précurseurs listés dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant	Composés présentant une valeur guide OMS dans l'air
éthane	x	
éthylène	x	
propane	x	
propène	x	
acétylène	x	
isobutane		
n-butane	x	
trans 2 butène	x	
1 butène	x	
isobutène		
cis 2 butène	x	
2,2 diméthylpropane		
isopentane		
n-pentane	x	
propyne		
1,3 butadiène	x	
3 méthyl 1 butène		
cyclopentène		
trans 2 pentène	x	
1 pentène + 2 méthyl 2 butène		
2 méthyl 1 butène		
cis 2 pentène	x	
2,2 diméthylbutane		
but-1-yne		
isoprène	x	
2,3 diméthylbutane		
2 méthylpentane		
3 méthylpentane		
1 hexène		
n-hexane	x	
2,2 diméthylpentane		
2,4 diméthylpentane		
2,2,3 triméthylbutane		
benzène	x	x
3,3 diméthylpentane		
cyclohexane		
2 méthylhexane		
2,3 diméthylpentane		
isooctane		
n-heptane	x	
toluène	x	x
n-octane	x	
éthylbenzène	x	
m,p xylènes	x	
o xylène	x	
1,3,5 triméthylbenzène	x	
1,2,4 triméthylbenzène	x	
1,2,3 triméthylbenzène	x	

Sur deux sites de mesures

Les mesures ont été effectuées sur 2 sites permanents du réseau d'Air Pays de la Loire.

Le site urbain du square de la Gironde à Saint-Herblain, (agglomération nantaise, agglomération la plus peuplée des Pays de la Loire). Ce site fournit des informations sur la pollution moyenne à l'échelle d'un quartier.



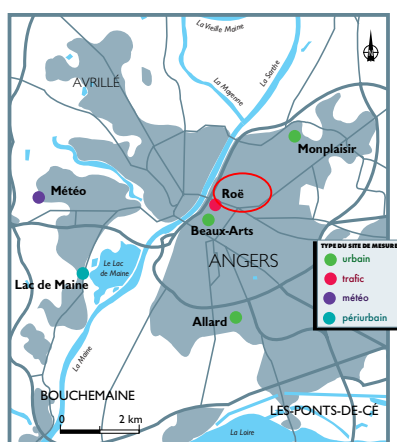
Localisation de la station de mesure du square de la Gironde dans l'agglomération nantaise



Station de mesure du square de la Gironde dans l'agglomération nantaise

Le site de trafic rue de la Roë à Angers

Il enregistre les niveaux maxima de pollution d'origine automobile dans une rue de type canyon (rue encaissée propice à l'accumulation des polluants) Il est doté de mesures automatiques de benzène, toluène, éthylbenzène, et xylènes. Une comparaison entre les mesures automatiques et celles obtenues par canister sera alors possible.



Localisation du site de trafic rue de la Roë à Angers



Rue de la Roë à Angers

Pendant 3 périodes

Compte tenu des coûts analytiques, 6 prélèvements ont été effectués pendant 3 journées (les 13 mars, 5 mai et 18 décembre). Deux mesures ont été réalisées simultanément au niveau du square de la Gironde et dans la rue de la Roë en début de matinée (période propice à l'accumulation des polluants). La durée de prélèvement fixée à 4 heures permet d'avoir accès à la totalité de la matinée avec la pointe matinale de trafic.

Les mesures ont été effectuées dans des conditions météorologiques variées et fréquemment observées dans la Région (temps froid avec flux d'Est, et temps plus chaud avec vent d'Ouest).

Conditions météorologiques observées durant la campagne de mesure

	Nantes		Angers	
	Température (°C) min- moy -max	Vent	Température (°C) min- moy -max	Vent
Matinée du 13 mars	5 - 7,5 - 10	NE fort (>5 m/s)	5,8 - 7,4 - 9,5	NE fort (>5 m/s)
Matinée du 5 mai	13 - 14 - 15	OSO faible à modéré	13 - 13,3 - 14	SSO faible
Matinée du 18 décembre	2 - 4 - 7,3	NE modéré	0,2 - 3,1 - 6,6	E faible à modéré

NE : Nord Est

OSO : Ouest Sud Ouest

SSO : Sud Sud Ouest

E : Est

Les résultats

Des niveaux cohérents avec ceux mentionnés dans d'autres études

Les mesures effectuées dans le cadre de cette étude s'échelonnent entre 0,01 et 10 ppb selon les composés. Elles sont proches de celles réalisées par Borbon et al., 2003, à Lille sur un site de trafic et un site urbain et restent dans la fourchette basse des concentrations reportées dans la littérature.

Synthèse bibliographique sur les teneurs en COV dans l'atmosphère



Des composés de même nature sur les deux sites avec 10 COV largement majoritaires

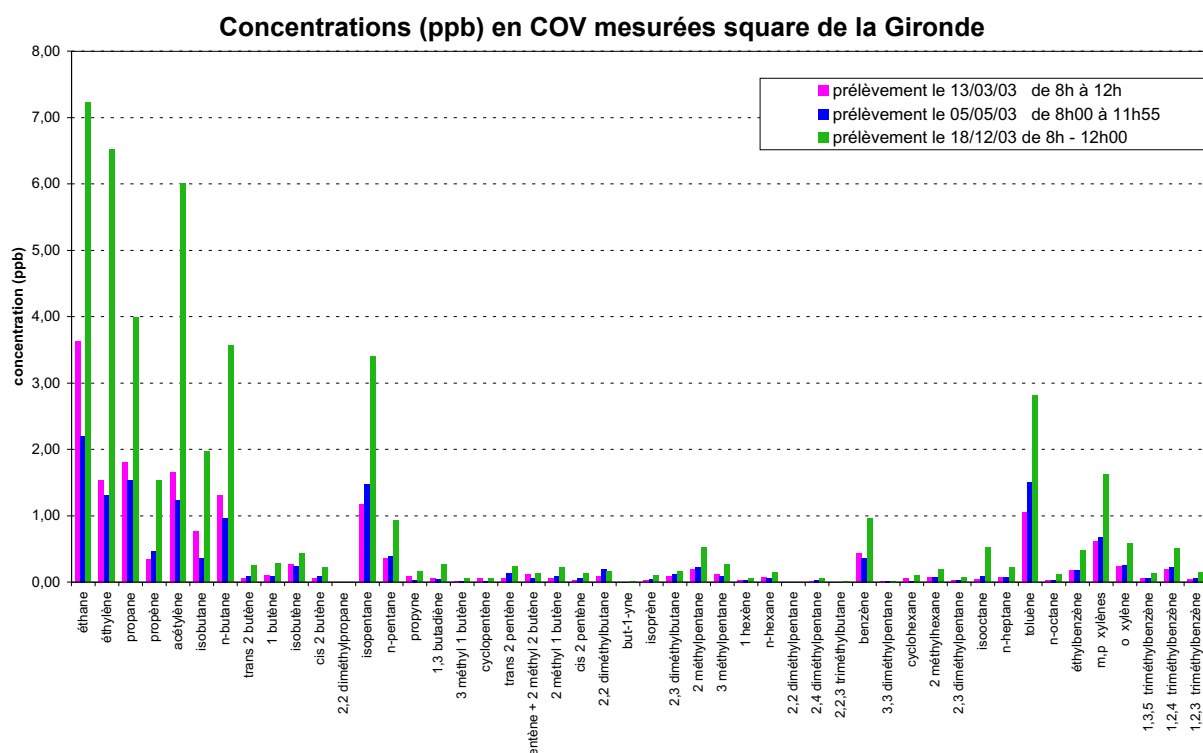
Sur les deux sites et pendant les 3 périodes de mesure, les 10 COV les plus abondants sont : l'éthylène, l'éthane, acétylène, le butane, l'isopentane, le propane, le toluène, l'isobutane, le propène et les m-p xylènes. Ils représentent, en termes de concentrations, 80 % de la totalité des 48 COV. D'après Le Cloarec 1998, la plupart de ces composés correspondent aux COV majoritairement émis par les moteurs à essence par combustion ou par évaporation.

Des concentrations plus élevées à proximité des voies de circulation

Les teneurs mesurées dans la rue de la Roë sont systématiquement supérieures à celles enregistrées au niveau du square de la Gironde. La concentration totale est, selon les périodes considérées, de 1,5 à 3,4 fois supérieure à celle enregistrée sur le site urbain. Ceci confirme le rôle important des émissions du transport routier sur les concentrations atmosphériques en milieu urbain et l'importance des phénomènes de dispersion des polluants (moins de dispersion des polluants dans la rue de la Roë).

Et des teneurs hivernales également plus élevées

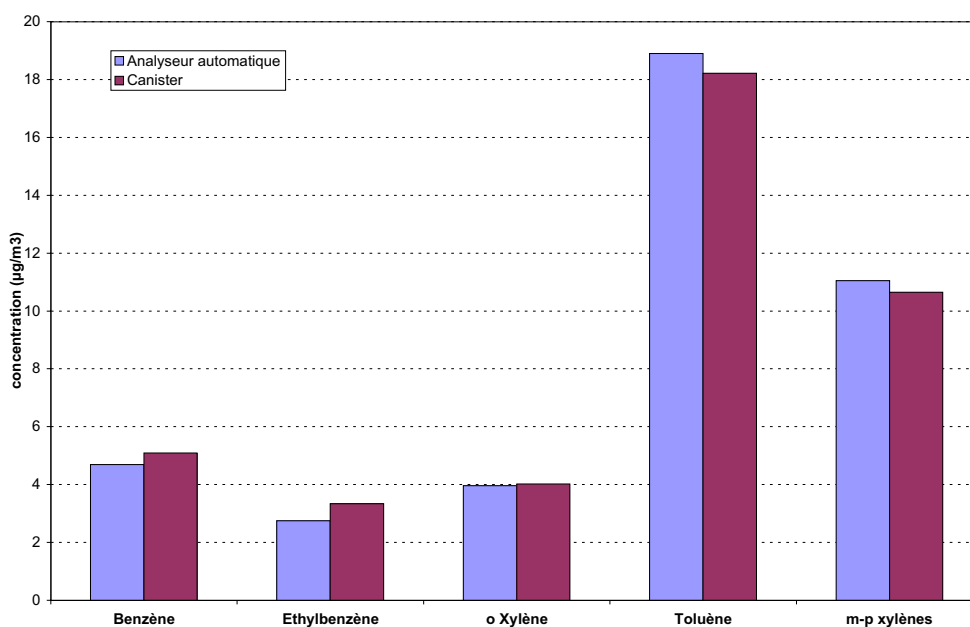
Les teneurs enregistrées le 18/12/03 sont en moyenne 2 fois plus élevées que lors des deux autres périodes. Ceci est cohérent avec le cycle saisonnier généralement observé pour la plupart des COV d'origine anthropique avec des teneurs hivernales plus élevées. Les conditions météorologiques hivernales moins dispersives, des émissions supplémentaires de COV l'hiver (chauffage domestique) et une photochimie consommatrice de COV moins importante l'hiver sont autant de paramètres permettant d'expliquer ce cycle saisonnier.



Des mesures de BTEX cohérentes avec celles enregistrées par l'analyseur en continu.

La comparaison des teneurs mesurées par analyse en continu avec celles obtenues à l'aide des canisters ne montrent pas de différences significatives.

**Comparaison des concentrations mesurées par canister avec les moyennes des concentrations quarts horaires obtenues à l'aide de l'analyseur automatique
- Prélèvement du 18 décembre 2003 -**



| Perspectives

Cette première étude a montré des niveaux, en milieu urbain, cohérents en termes de concentrations, par rapport aux résultats mentionnés dans d'autres études et d'évolutions temporelle et spatiale.

Air Pays de la Loire a pour projet de compléter ces mesures dans l'environnement des principaux émetteurs industriels de COV des Pays de la Loire.

Des composés spécifiques aux activités industrielles pourraient être alors recherchés. Des méthodes d'analyses (analyses automatiques, tubes à diffusion passive) complémentaires à l'analyse par canisters seront également étudiées afin de renforcer la représentativité spatiale et temporelle de ces mesures.

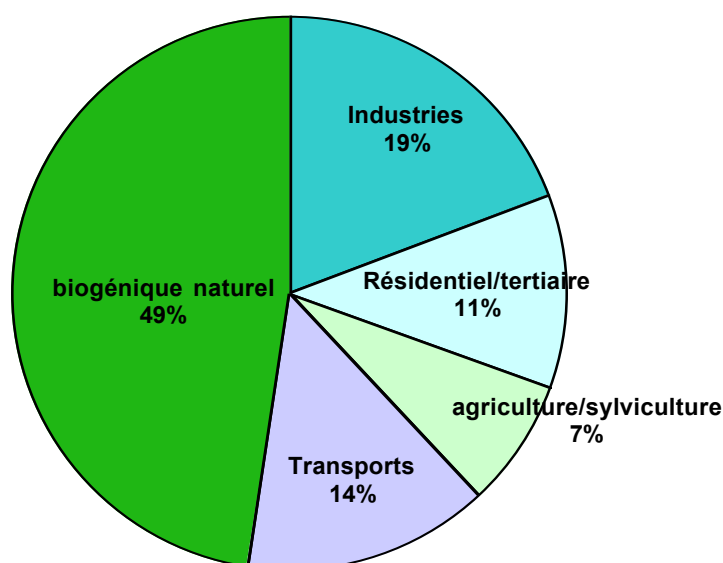
1. Les Composés Organiques Volatils dans l'atmosphère

Les Composés Organiques Volatils (COV) regroupent les composés organiques (composés qui contiennent du carbone et de l'hydrogène ce dernier pouvant être remplacé par d'autres atomes comme l'oxygène, le soufre, l'azote) qui s'évaporent partiellement dans les conditions normales de température (20°C) et de pression (1013 hPa). Les COV regroupent donc de nombreuses familles de composés : alcènes, alcanes, diènes, alcynes, composés aromatiques...

Des émissions anthropiques et naturelles

Les émissions de COV dans l'atmosphère sont nombreuses et variées . On peut distinguer les émissions anthropiques (dues aux activités humaines) et les émissions naturelles (émissions de terpènes par la végétation par exemple). Selon les estimations du Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la pollution Atmosphériques (CITEPA), les émissions d'origine naturelle représenteraient près de 50 % des émissions nationales totales en 2002 (cf. graphique ci-dessous). Pour les émissions dues aux activités humaines, 3 secteurs d'activités sont prépondérants : le secteur industriel (19 % des émissions totales) puis le transport (14 % des émissions totales) et enfin le secteur résidentiel et tertiaire (11 % des émissions totales). Le secteur de l'agriculture - sylviculture reste plus marginal.

Répartition des émissions totales de COV par secteur d'activité en France métropolitaine en 2002 (source CITEPA)



Un double impact environnemental

L'impact environnemental des COV se situe à deux niveaux.

Des COV « toxiques »

Certains COV ont un impact direct sur la santé humaine. Les effets sur l'homme sont variés (effets cancérogènes, tératogènes, mutagènes, gênes olfactives, irritations sensorielles...) et différent selon le polluant considéré.

Citons pour exemple l'effet cancérogène (leucémie) prouvé (groupe I selon l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer) du benzène sur l'homme. L'arrêté ministériel du 15 février 2002 fixe pour ce polluant deux valeurs réglementaires :

- un objectif de qualité à 2 µg/m³ (0,6 ppb) en moyenne sur an
- une valeur limite pour la protection de la santé humaine à 5 µg/m³ (1,5ppb) en moyenne annuelle (valeur à respecter au 1^{er} janvier 2010, une marge de tolérance de + 5 µg/m³ est appliquée jusqu'en 2005).

L'organisation mondiale de la santé définit, pour certains nombres de COV, des valeurs guides (cf. tableau suivant) dans l'air ambiant. Le but de ces valeurs guides est de fournir une base pour protéger la santé publique des effets défavorables de la pollution de l'air et pour éliminer ou réduire au minimum les polluants généralement connus pour être ou qui risquent d'être dangereux pour la santé et le bien être de l'homme. Ces valeurs guides ne sont pas des normes mais peuvent servir à leur élaboration.

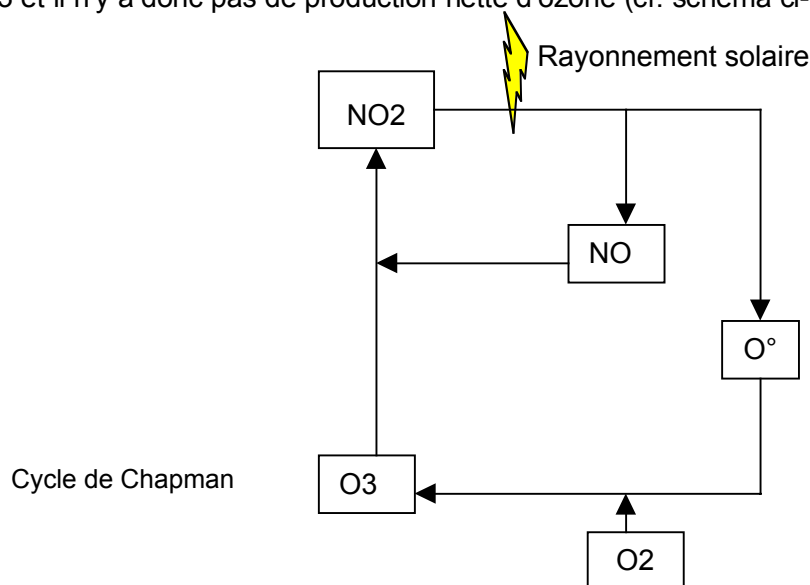
Composé	Valeurs guides OMS dans l'air ambiant	Temps d'exposition
benzène	6x10 ⁻⁶ (excès de risque unitaire)	Vie entière à une concentration de 1 µg/m ³
Styrène	260 µg/m ³ 70 µg/m ³	1 semaine 30 minutes
Toluène	260 µg/m ³ 1000 µg/m ³	1 semaine 30 minutes
Tetrachloroethylene	250 µg/m ³ 8000 µg/m ³	Annuelle 30 minutes
Dichloroethane	700 µg/m ³	24 heures
Dichloromethane	3000 µg/m ³	24 heures

NB : L'effet cancérogène du benzène étant prouvé sur l'homme (groupe 1 de AIRC), un excès de risque unitaire est alors défini pour une exposition à une concentration de 1 µg/m³ durant la vie entière.

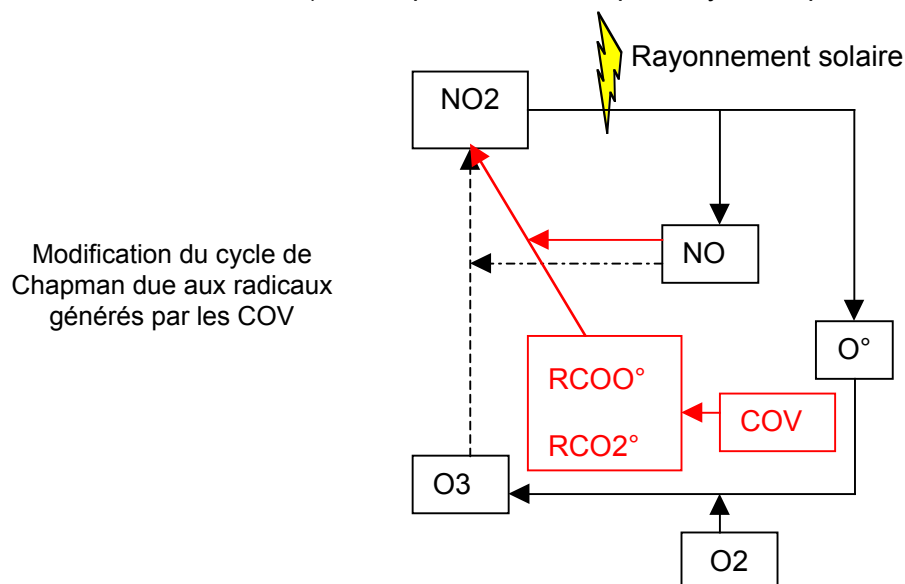
Des COV à l'origine de la formation de polluants photochimiques

Les COV participent sous l'action du rayonnement solaire à la formation de polluants secondaires tels que l'ozone et le nitrate de peroxyacétyle (PAN) et sont ainsi qualifiés de précurseurs photochimiques.

L'ozone (O_3) est naturellement présent dans l'air et se forme par combinaison de l'oxygène moléculaire (O_2) et d'un atome d'oxygène (O°) provenant de la dissociation du dioxyde d'azote (NO_2) sous l'effet du rayonnement solaire. Le cycle est bouclé par la réaction du monoxyde d'azote (NO) avec l'ozone précédemment produit. Il s'établit un état stationnaire entre NO_2 , NO et O_3 et il n'y a donc pas de production nette d'ozone (cf. schéma ci-dessous).



La présence de COV dans l'air va venir perturber cet équilibre. La dégradation des COV produit des espèces radicalaires ($RCOO^\circ$, RCO_2° , RCO_3°) qui sont des puissants oxydants du NO en NO_2 entraînant la transformation du NO en NO_2 sans consommation d'ozone. On assiste alors à une production nette d'ozone car l'oxydation du NO par l'ozone (réaction consommatrice d'ozone) se fait plus lentement que l'oxydation par les espèces radicalaires.



Des Composés plus ou moins réactifs

Les composés organiques volatils responsables de la production de photooxydants sont les produits qui réagissent facilement avec les radicaux libres tels que le radical OH. Ces COV appartiennent aux familles des alcènes, des diènes et des composés aromatiques ; les alcanes étant peu réactifs (cf. tableau ci-après).

Constantes cinétiques des réactions (K) avec OH et temps de résidence (T) associé, en atmosphère urbaine pour quelques COV

Famille	Composés	K(OH)*	T OH (urb)
alcènes	Ethène	$8,5 \times 10^{-12}$	2,2 heures
	propène	$2,6 \times 10^{-11}$	0,7 heure
	Trans 2 butène	$6,4 \times 10^{-11}$	0,3 heure
diènes	isoprène	1×10^{-10}	0,2 heure
Composés aromatiques	benzène	$1,2 \times 10^{-12}$	15,4 heures
	toluène	6×10^{-12}	3,1 heures
	xylènes	$2,36 \times 10^{-11}$	0,8 heure
alcanes	éthane	$2,4 \times 10^{-13}$	3,2 jours
	hexane	$5,61 \times 10^{-12}$	3,3 heures
	cyclohexane	$7,49 \times 10^{-12}$	2,4 heures

* en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: plus K est élevé plus la réaction avec OH est rapide et le temps de résidence dans l'atmosphère est faible.

La directive européenne du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant préconise la mesure de certains COV précurseurs de l'ozone. Une liste de 31 COV est mentionnée dans son annexe VI.

2. Le dispositif d'Air Pays de la Loire

En 2000, Air Pays de la Loire a initié un programme de mesure de Composés Organiques en par la mesure des concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) en atmosphère urbaine (sites urbains et sites de trafic) à l'aide de tubes à diffusion passive. L'objectif de ce programme est le suivi réglementaire des teneurs en benzène. Ces mesures réalisées dans les principales agglomérations des Pays de la Loire (Nantes, Angers, Le Mans, Saint-Nazaire, La Roche-sur-Yon, Laval et Cholet) ont été complétées en 2002 par des mesures réalisées à l'aide d'un analyseur automatique. Il enregistre tous les quarts d'heures les niveaux de pollution en BTEX au niveau de la rue de la Roë à Angers et permet ainsi d'avoir accès à l'évolution des niveaux de pollution au cours d'une journée.

En 2003, ce programme a été élargi à des composés supplémentaires et notamment ceux préconisées dans la directive européenne. L'objectif est d'obtenir des premières mesures d'un grand nombre de composés organiques volatils en milieu urbain sur deux types de sites (site de trafic et site urbain) pendant une période (début de matinée) propice à l'accumulation des polluants et durant des conditions météorologiques variées.

2.1 Des prélèvements par canister suivis d'analyses en laboratoire

Air Pays de la Loire a réalisé des prélèvements à l'aide de canisters (cf. photo ci-après). Un canister se présente sous la forme d'une sphère en acier inoxydable surmontée d'une ligne de prélèvement munie d'un manomètre différentiel.



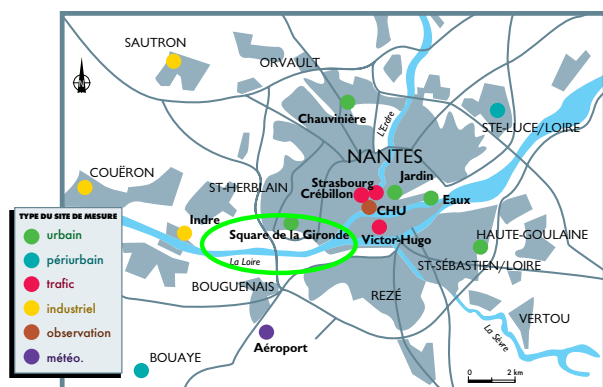
Canister au niveau du Square de la Gironde (Saint-Herblain - agglomération nantaise)

Lors du prélèvement, le canister préalablement nettoyé et mis sous vide en laboratoire est ouvert et se remplit d'air. Lorsque le canister est totalement rempli, il est envoyé au laboratoire du département chimie & environnement de l'Ecole des Mines de Douai pour analyse.

2.2. Sur deux sites de mesures

Deux sites de mesures du réseau permanent d'Air Pays de la Loire ont été dotés respectivement d'un canister :

Un site urbain de l'agglomération nantaise, agglomération la plus peuplée des Pays de la Loire. Le site urbain square de la Gironde à Saint-Herblain est éloigné des principales voies de circulation et, de ce fait, est représentatif de la pollution moyenne à l'échelle d'un quartier.



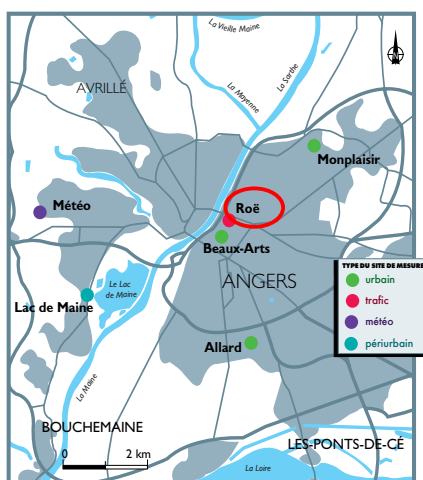
Localisation de la station de mesure du square de la Gironde dans l'agglomération nantaise



Station de mesure du square de la Gironde dans l'agglomération nantaise

Un site de trafic.

Le site de trafic rue de la Roë à Angers a été choisi en raison de sa configuration (rue encaissée de type Canyon propice à l'accumulation des polluants). D'autre part, il est doté de mesures automatiques de Benzène, Ethylbenzène, Toluène et Xylènes. Une comparaison entre les mesures automatiques et celles obtenues par canister sera alors possible.



Localisation du site de trafic rue de la Roë à Angers



Rue de la Roë à Angers

2.3 Durant 3 périodes

Compte tenu des coûts analytiques, 6 prélèvements ont été réalisés durant trois journées (les 13 mars, 5 mai et 18 décembre 2003), simultanément sur les deux sites.

Les prélèvements se sont déroulés en matinée (8h-12h), période de la journée propice à l'accumulation des polluants dans l'atmosphère (hausse du trafic automobile et conditions météorologiques susceptibles de favoriser la stagnation des polluants).

Le temps de prélèvement a été fixé à 4 heures afin d'appréhender la totalité de la matinée avec la pointe de trafic matinale.

Le tableau ci-après récapitule pour ces 3 journées les heures de début et de fin de prélèvement sur chaque site.

	Square de la Gironde		Rue de la Roë	
	Heure début	Heure fin	Heure début	Heure fin
13 mars	8 h	12 h	8h10	12 h
5 mai	8 h	11h 55	8 h 15	12 h 15
18 décembre	7h 55	12 h	8h45	12h 45

2.4 Les composés analysés

48 Composés Organiques Volatils ont pu être analysés par chromatographie gazeuse (cf. tableau ci après).

Composés analysés dans cette étude	Composés précurseurs listés dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant	Composés présentant une valeur guide OMS dans l'air
éthane	x	
éthylène	x	
propane	x	
propène	x	
acétylène	x	
isobutane		
n-butane	x	
trans 2 butène	x	
1 butène	x	
isobutène		
cis 2 butène	x	
2,2 diméthylpropane		
isopentane		
n-pentane	x	
propyne		
1,3 butadiène	x	
3 méthyl 1 butène		
cyclopentène		
trans 2 pentène	x	
1 pentène + 2 méthyl 2 butène		
2 méthyl 1 butène		
cis 2 pentène	x	
2,2 diméthylbutane		
but-1-yne		
isoprène	x	
2,3 diméthylbutane		
2 méthylpentane		
3 méthylpentane		
1 hexène		
n-hexane	x	
2,2 diméthylpentane		
2,4 diméthylpentane		
2,2,3 triméthylbutane		
benzène	x	x
3,3 diméthylpentane		
cyclohexane		
2 méthylhexane		
2,3 diméthylpentane		
isooctane		
n-heptane	x	
toluène	x	x
n-octane	x	
éthylbenzène	x	
m,p xylènes	x	
o xylène	x	
1,3,5 triméthylbenzène	x	
1,2,4 triméthylbenzène	x	
1,2,3 triméthylbenzène	x	

3. Les résultats

3.1. Conditions météorologiques durant les 3 périodes

Le tableau ci-après résume les principales conditions météorologiques observées pendant les 4 heures de prélèvement à Nantes et Angers.

	Nantes		Angers	
	Température (°C) min- moy -max	Vent	Température (°C) min- moy -max	Vent
13 mars	5 - 7,5 - 10	NE fort (>5 m/s)	5,8 - 7,4 - 9,5	NE fort (>5 m/s)
5 mai	13 - 14 - 15	OSO faible à modéré	13 - 13,3 - 14	SSO faible
18 décembre	2 - 4 - 7,3	NE modéré	0,2 - 3,1 - 6,6	E faible à modéré

NE : Nord Est

OSO : Ouest Sud Ouest

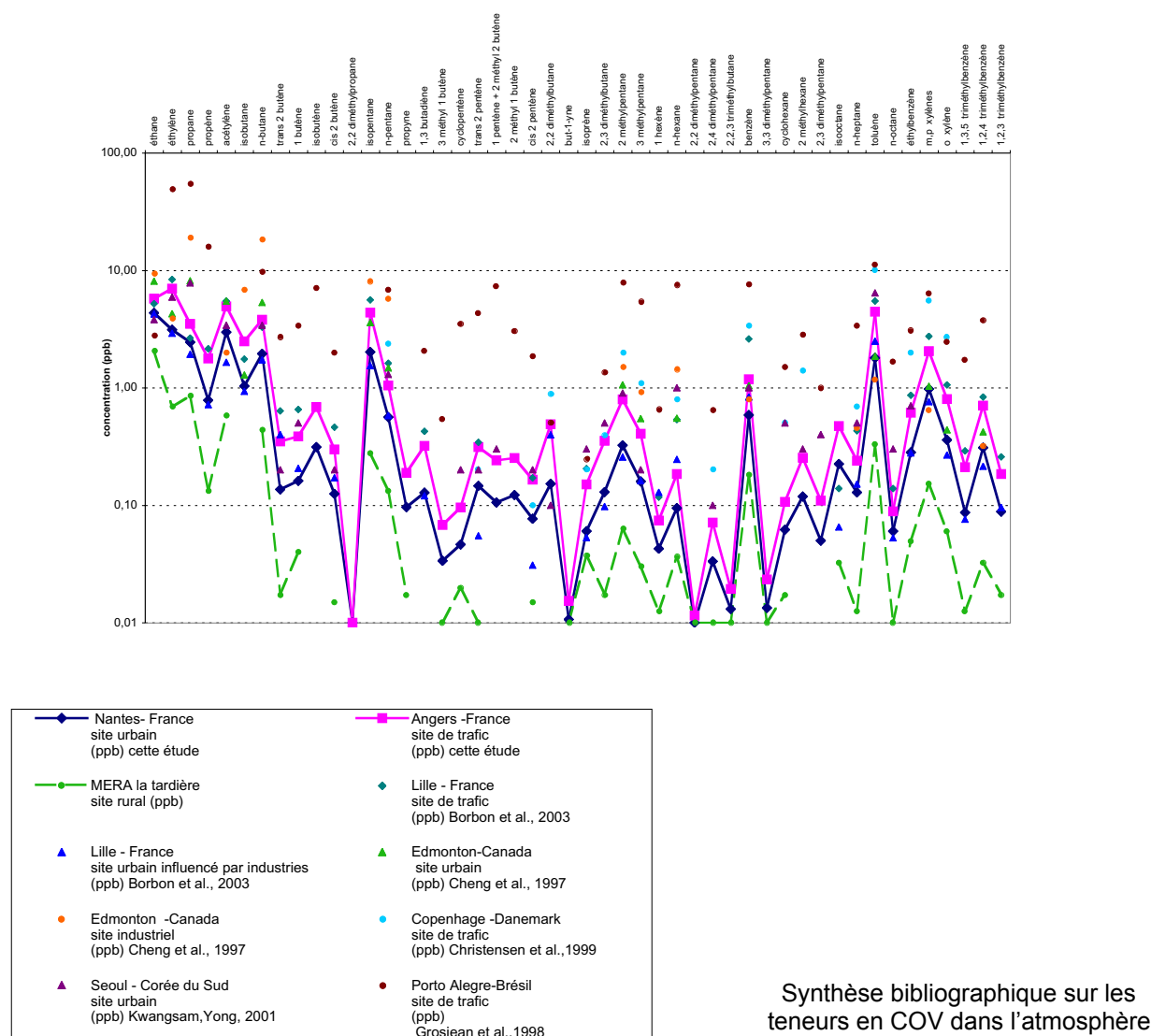
SSO : Sud Sud Ouest

E : Est

Durant chaque période, les conditions météorologiques sont sensiblement identiques à Nantes et Angers. Enfin, les 3 périodes couvrent une gamme variée de conditions climatiques (temps froid avec vent de Nord Est, temps plus chaud avec flux d'ouest) qui sont fréquemment observées dans les Pays de la Loire.

3.2 Les niveaux enregistrés par comparaison à d'autres études

De nombreuses études portent sur la mesure des Composés Organiques Volatils dans l'air. Il est toutefois difficile d'effectuer une comparaison stricte des concentrations que nous avons mesurées avec celles mentionnées dans la littérature. En effet, de nombreux paramètres susceptibles d'influencer les teneurs mesurées tels que le temps de prélèvement, la période du prélèvement, le type de site de mesure ne sont pas identiques d'une étude à l'autre. Compte tenu de cette variabilité, seuls les ordres de grandeurs peuvent être considérés. Les niveaux en COV mentionnés dans la littérature (cf. annexe) sont reportés sur une échelle logarithmique dans le graphique suivant.



Ce graphique appelle les commentaires suivants :

Les mesures effectuées dans le cadre de cette étude s'échelonnent entre 0,01 et 10 ppb selon les composés. Elles sont proches de celles réalisées par Borbon et al., 2003, à Lille sur un site de trafic et un site urbain et restent dans la fourchette basse des concentrations reportées dans les autres études.

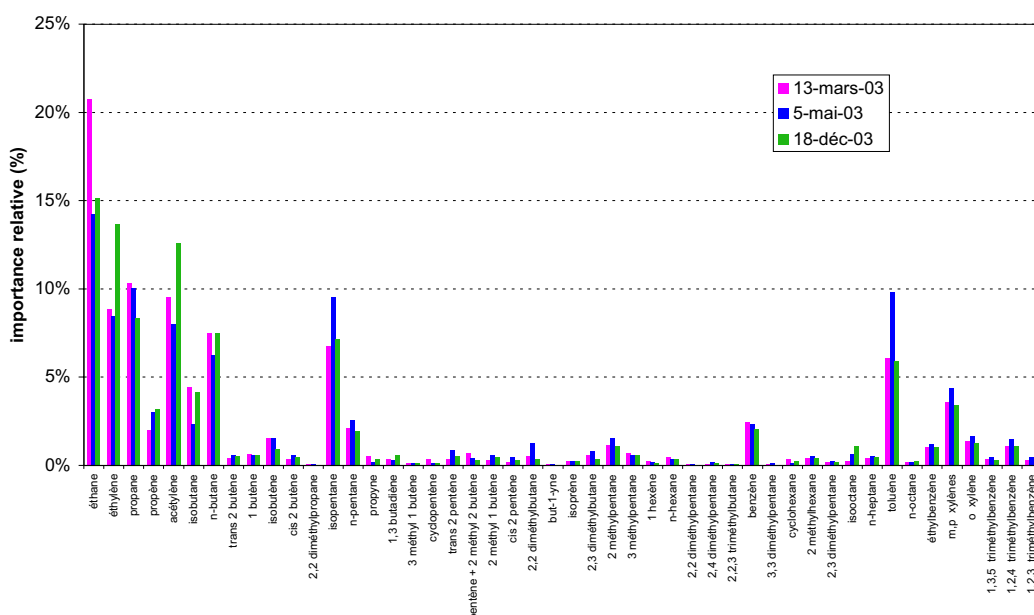
Les teneurs les plus élevées mentionnées s'échelonnent entre 1 et 100 ppb selon les composés. Elles ont été enregistrées sur un site de trafic à Porto Alegre au Brésil en début de matinée durant la période de trafic maximale. Il faut souligner que le temps de prélèvement d'une minute est particulièrement court ; l'objectif de l'étude étant d'appréhender les niveaux maximaux de COV.

La concentration globale en COV mesurée en zone rurale en Sud Vendée (station MERA d'Air Pays de la Loire) est 4 et 8 fois plus faible que celles enregistrées respectivement sur le site urbain Nantes et dans la rue de la Roë. Cette différence est particulièrement visible pour les composés aromatiques dont les concentrations en zone rurale représentent au plus 10 % et 20 % des teneurs mesurées respectivement dans la rue de la Roë et à Nantes.

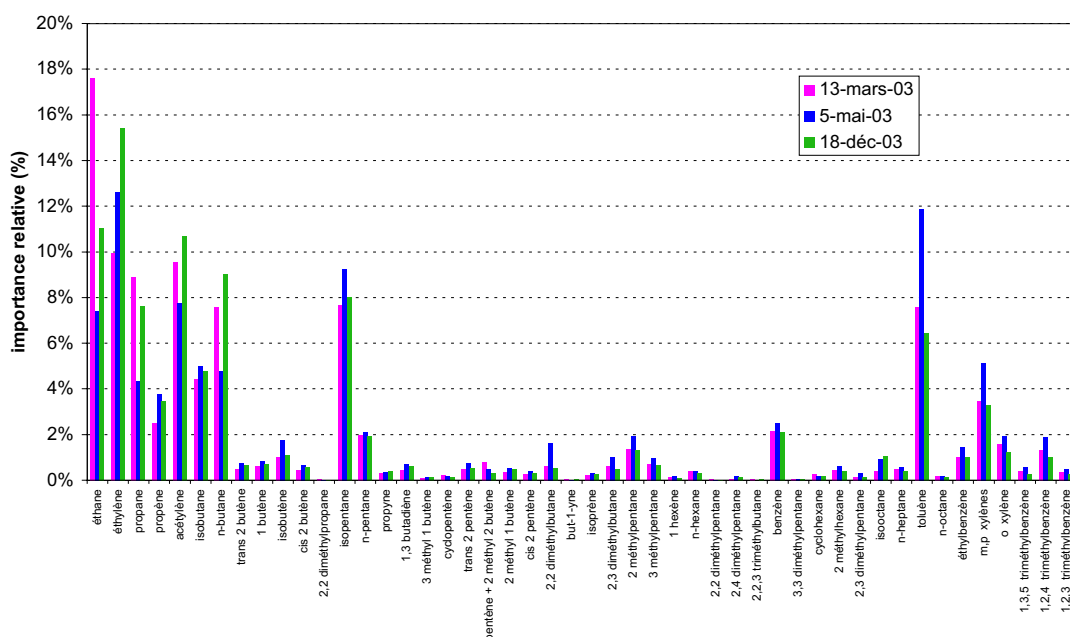
3.3. Des composés de même nature sur les deux sites avec 10 COV largement majoritaires

Les graphiques ci-après représentent pour les deux sites et durant les 3 périodes, l'importance relative de chaque composé en termes de concentrations (soit le rapport entre la concentration unitaire exprimée en ppb pour chaque composé et la concentration totale).

Importance relative de chaque composé mesuré au niveau du square de la Gironde (Saint-Herblain)



Importance relative de chaque composé mesuré au niveau de la rue de la Roë (Angers)



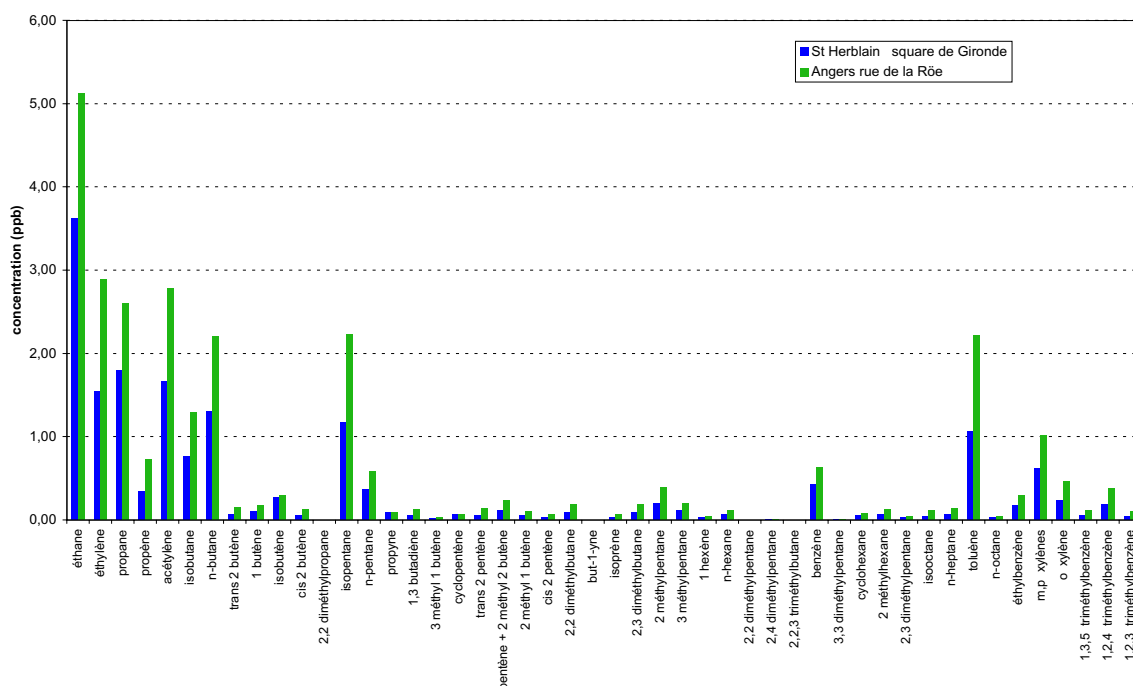
Nous observons le même type de graphique indiquant la présence des mêmes composés dans les mêmes proportions et ce, quels que soient les sites et les périodes de prélèvement considérés.

Les 10 composés les plus abondants sont l'éthylène, l'éthane, acétylène, le butane, l'isopentane, le propane, le toluène l'isobutane, le propène et les m-p xylènes. Ils représentent, en termes de concentrations, 80 % de la totalité des 48 COV mesurés. Ces composés appartiennent à la fraction organique hydrocarbonée la plus abondante dans l'atmosphère urbaine. Il est intéressant de noter que la plupart de ces composés sont, d'après Le Cloarec, 1998 (les composés organiques dans l'environnement p77), des composés majoritaires rejetés par les moteurs à essence par combustion ou évaporation.

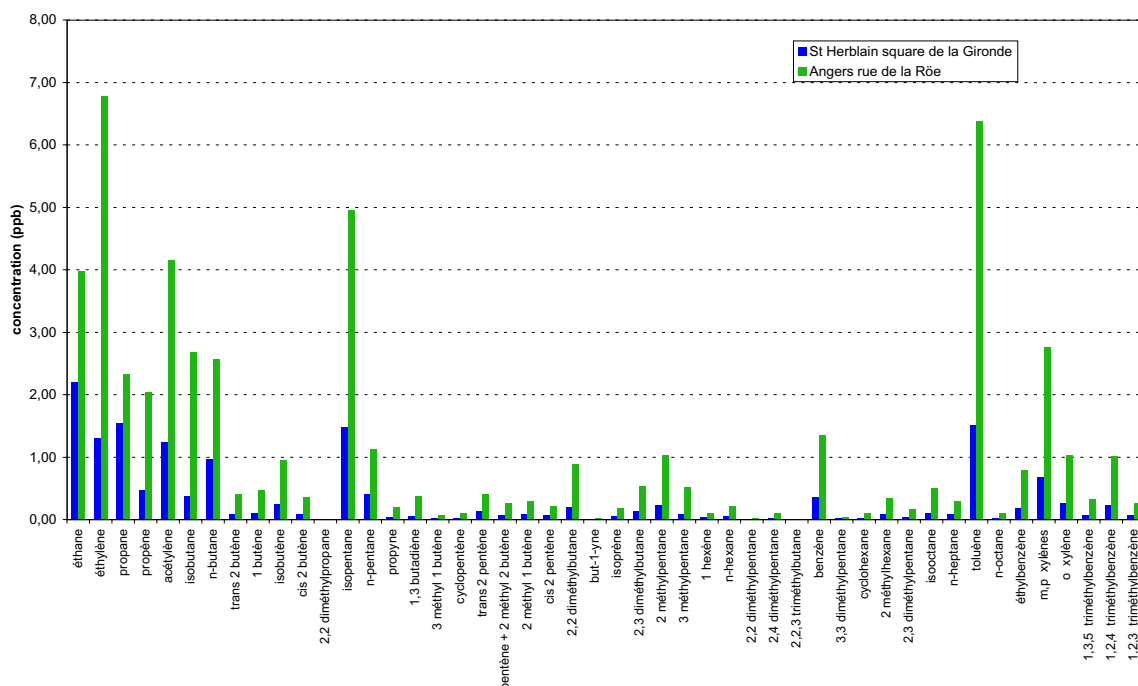
3.4 Des niveaux systématiquement plus élevés en situation de proximité automobile

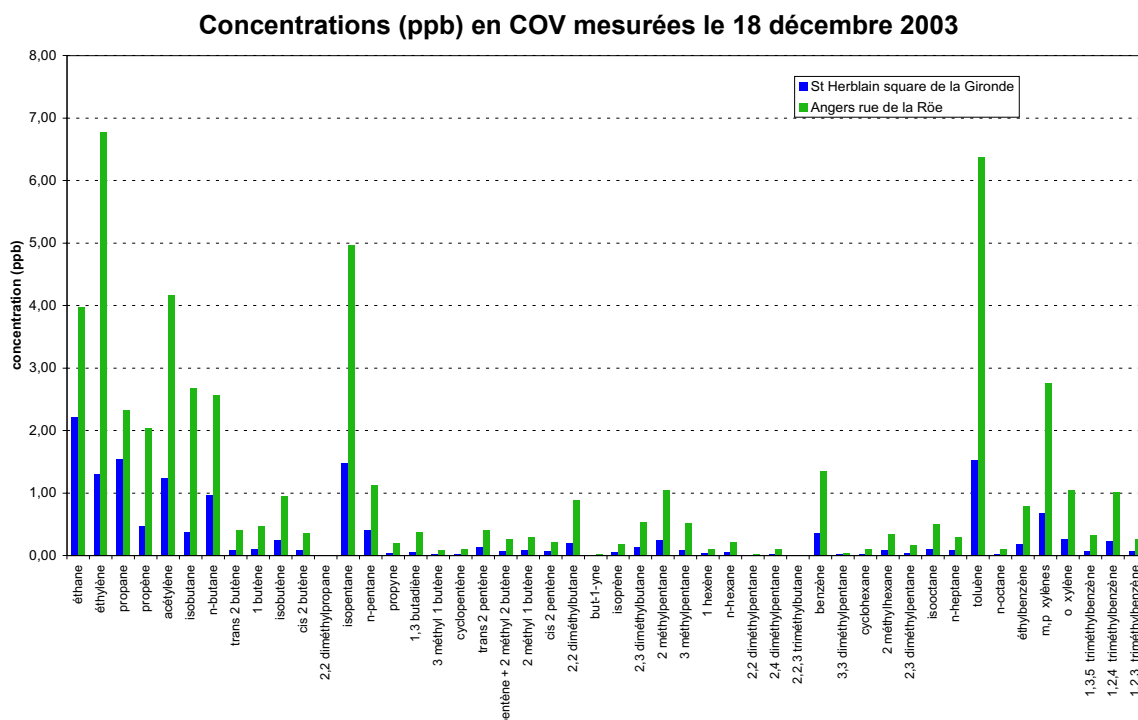
Les graphiques ci-après regroupent pour chaque période les concentrations en COV exprimées en ppb mesurées respectivement sur les deux sites de mesure.

Concentrations (ppb) en COV mesurées le 13 mars 2003



Concentrations (ppb) en COV mesurées le 5 mai 2003

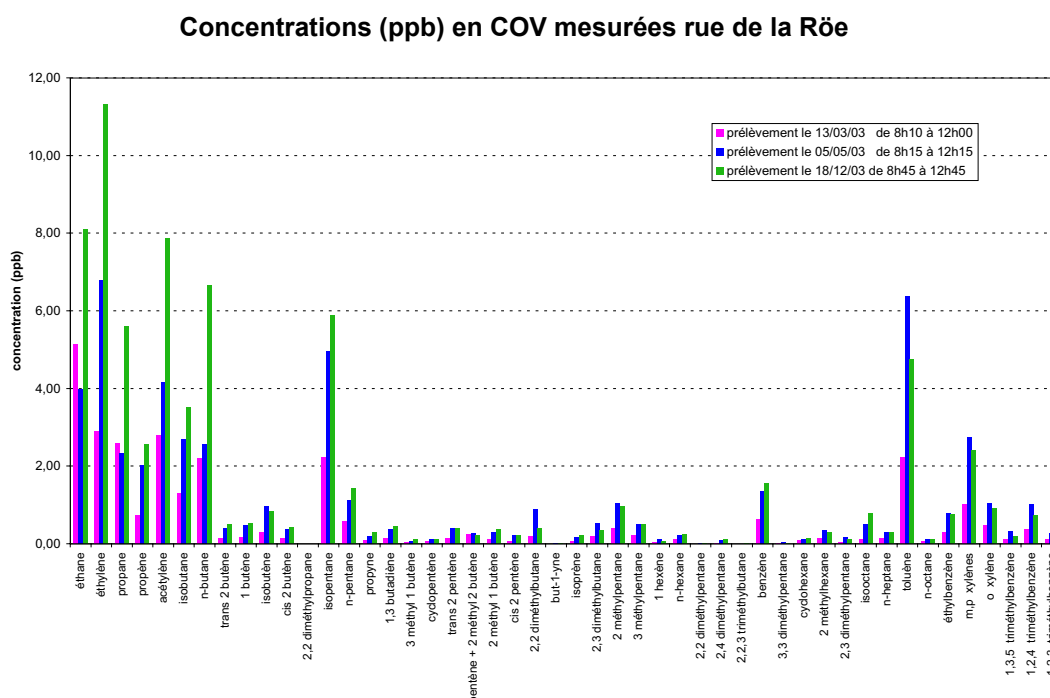




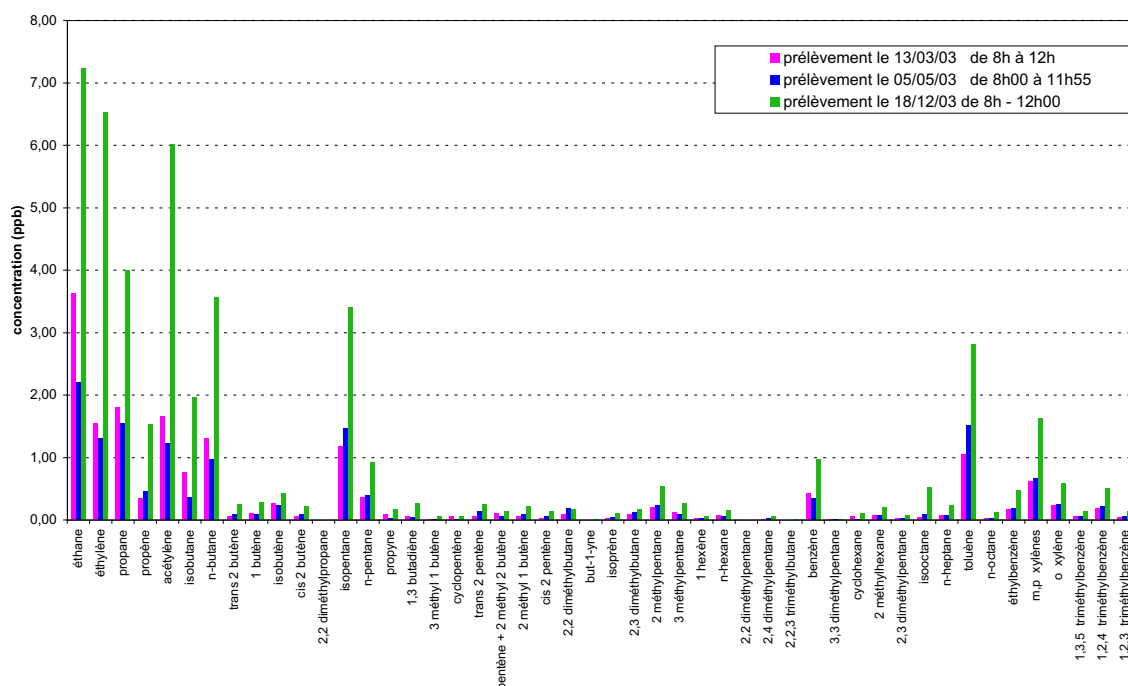
La comparaison des concentrations enregistrées respectivement sur les deux sites montre des teneurs systématiquement plus élevées sur le site de trafic rue de la Rôe. La concentration totale sur ce site est, selon les périodes considérées, de 1,5 à 3,4 fois supérieure à celle enregistrée sur le site urbain. Ceci confirme le rôle important des émissions du transport routier sur les concentrations atmosphériques en milieu urbain.

3.5. Des teneurs hivernales plus élevées

Les concentrations mesurées sur chaque site durant les 3 périodes sont reportées dans les deux graphiques suivants.



Concentrations (ppb) en COV mesurées square de la Gironde

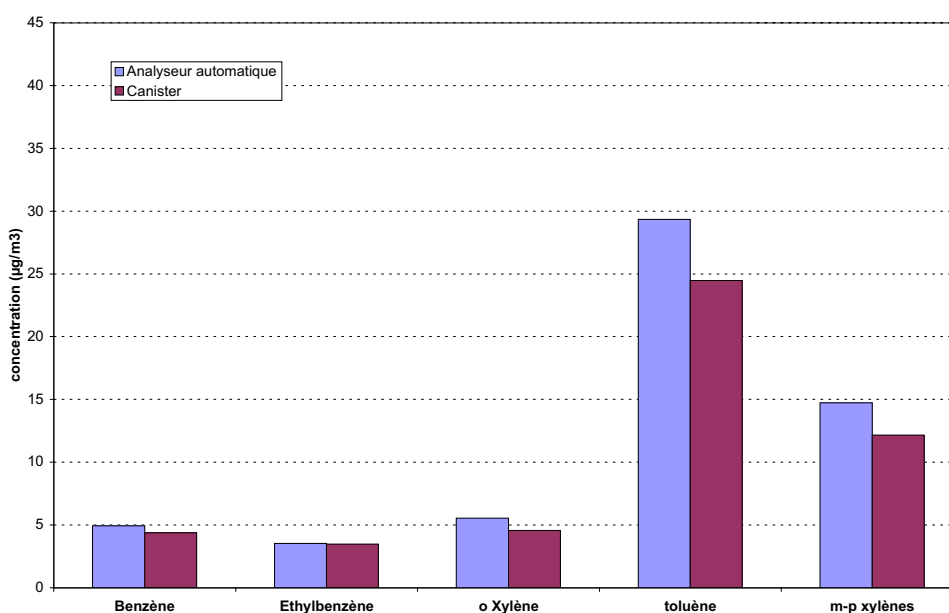


Les teneurs enregistrées le 18/12/03 sont en moyenne 2 fois plus élevées que lors des deux autres périodes. Ceci est cohérent avec le cycle saisonnier généralement observé pour la plupart COV d'origine anthropique avec des teneurs hivernales plus élevées. Ceci est dû à des conditions météorologiques hivernales moins dispersives, des émissions hivernales supplémentaires comme le chauffage domestique et une photochimie consommatrice de COV moins importante l'hiver.

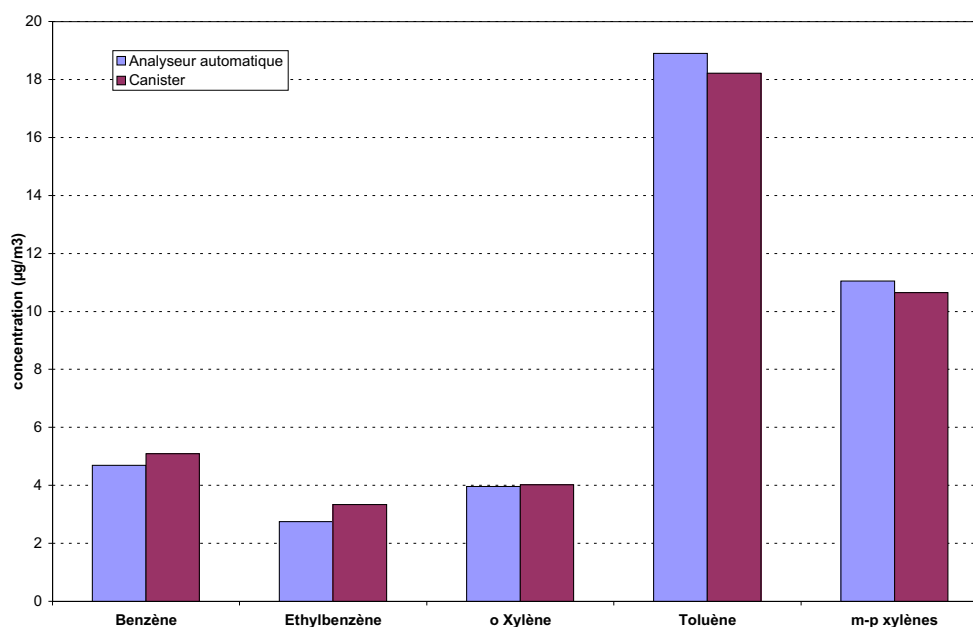
3.6. Comparaison canisters–analyseurs automatiques

Les mesures dans la rue de la Roë ont été réalisées à proximité immédiate de la ligne de prélèvement utilisée pour les mesures en continu de BTEX. Il est donc possible de comparer les teneurs moyennes en BTEX obtenues à l'aide de l'analyseur automatique avec les concentrations mesurées à l'aide des canisters.

Comparaison des concentrations mesurées par canister avec les moyennes des concentrations quarts horaires obtenues à l'aide de l'analyseur automatique
- Prélèvement du 05 mai 2003 -



Comparaison des concentrations mesurées par canister avec les moyennes des concentrations quarts horaires obtenues à l'aide de l'analyseur automatique
- Prélèvement du 18 décembre 2003 -



Nous constatons une bonne cohérence entre les concentrations mesurées par canisters et les moyennes des teneurs quarts horaires obtenues avec l'analyseur automatique. Les tests statistiques de Student réalisés (cf. annexe) confirment cette observation puisque aucune différence significative n'apparaît entre les deux séries de données.

Annexe :

Tests statistiques de Student entre les concentrations mesurées par canisters et les moyennes des teneurs quart horaires obtenues à l'aide de l'analyseur automatique.

Le test de Student consiste en la comparaison de la moyenne d'un échantillon (moyenne des données quarts horaires mesurées par l'analyseur automatique) à une valeur cible (concentration mesurée par canister).

La valeur de test T_{test} est :

$$T_{\text{test}} = \frac{m - \bar{x}}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

- m : valeur cible, concentration mesurée par canister
- $\bar{x}$: moyenne de l'échantillon, moyenne des concentrations quarts horaires mesurées par analyseur automatique
- n : nombre de valeurs dans l'échantillon
- s : écart-type de l'échantillon

On compare la valeur de T_{test} à la valeur de Student reportée dans la table de Student. Si la valeur de T_{test} est inférieure à la valeur de Student (T_{student}) on considère que l'écart n'est pas significatif et on peut donc conclure que la moyenne est égale à la valeur cible.

Les résultats sont reportés dans les deux tableaux suivants :

Prélèvement du 05/05/03					
	Benzène	Ethylbenzène	O Xylène	Toluène	m-p Xylènes
moyenne	4,93	3,52	5,53	29,32	14,71
écart-type	2,50	1,93	2,91	13,76	7,33
nb de valeurs	16	16	16	16	16
valeur cible	4,37	3,47	4,56	24,45	12,16
t test	0,89	0,09	1,33	1,42	1,39
t student	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
conclusion	égalité	égalité	égalité	égalité	égalité

Prélèvement du 18/12/03					
	Benzène	Ethylbenzène	O Xylène	Toluène	m-p Xylènes
moyenne	4,69	2,74	3,96	18,89	11,04
écart-type	1,05	0,79	1,32	5,27	3,06
nb de valeurs	16	16	16	16	16
valeur cible	5,08	3,34	4,01	18,21	10,65
t test	1,51	3,05	0,17	0,52	0,52
t student	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
Conclusion	égalité	différent	égalité	égalité	égalité

Pour le prélèvement du 05/05/03, les tests de Student indiquent l'égalité entre les concentrations en BTX mesurées par canister et les moyennes des teneurs mesurées avec l'analyseur automatique. Pour le prélèvement du 18 décembre, seule, la moyenne des teneurs quart horaires diffère de la concentration en éthylbenzène mesurée par canister.

Toutefois si l'on considère une incertitude sur la mesure par canister de 10 % (EMD communication personnelle) le T_{test} pour l'éthylbenzène ($T_{\text{test}} = 1,51$) devient inférieur à la valeur théorique ($T_{\text{student}} = 2,12$) indiquant ainsi une égalité entre la moyenne calculée et la concentration mesurée par canister.

Références bibliographiques

Grosjean E., Rasmussen R. A., Grosjean D., 1998

Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil

Atmospheric Environment, Vol 32, N°20, pp 3371-3379

Kwangsam Na., Yong Pyo Kim, 2001

Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea

Atmospheric Environment, vol 35 , pp 2603-2614

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, pp 177-191

Locoge N., Veillerot M., Galloo J.C., Guillermo R., 1999

8 th International Symposium « transport and Air Pollution », paper n°126

Christensen C.S., Skov H., Palmgren F., 1999

C5-C8 non methane hydrocarbon measurements in Copenhagen : concentrations, sources and emission estimates

The science of the total environment, 236, pp 163-171

Derwen, R.G., Davies T.j., Delaney M., Dollard G.J. , Field R.A., Dumitrean P., Nason P.D., Jones B.M.R., Pepler S.A., 2000

Atmospheric Environment, vol 34, pp 297-312

Knobloch, T., Asperger A., Engewald., 1997

Fresenius J Anal Chem, 359, pp 189-197

Cheng L., Fu L., Angle R. P., Sandhu H.S., 1997

Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta

Atmospheric Environment, vol 31, n°2, pp 239-246

Derwent R.G., Middleton D.R., Field R.A., Golstone M.E., Lester J.N., Perry R., 1994
Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992
Atmospheric Environment, vol 29, n°8, pp 923-946

Nelson P., Quigley S., 1982
Non methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia
Environ. Sci. Technol., 16, pp 650-655

Roemer M., Builtjes P., Esser P., Guicherit R., Thijssen T., 1999
C2-C5 hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981-1991
Atmospheric Environment, vol 33, pp 3579-3595

Borbon A., Fontaine H., Iocoge N., Veillerot M., Galloo J.C., 2003
Developing receptor –oriented methods for non methane hydrocarbon characterisation in urban air- Part I : source identification
Atmospheric Environment, vol 37, pp 4051-4064

Borbon A., Fontaine H., Iocoge N., Veillerot M., Galloo J.C., 2003
Developing receptor –oriented methods for non methane hydrocarbon characterisation in urban air- Part II : source apportionment
Atmospheric Environment, vol 37, pp 4065-4076

Le Cloarec P., 1998
Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement
Ecole des Mines de Nantes, Lavoisier TEC & DOC, 733 pages

OMS, 2000
Air Quality Guidelines for Europe, second Edition
WHO Regional Publications, European Series, N° 91, 288 pages