



Mesure des COV précurseurs d'ozone

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

2014

MESURE DES COV PRECURSEURS D’OZONE

**N.LOCOGE, S.SAUVAGE, A.WAKED
MINES DOUAI - DEPARTEMENT SCIENCES DE L’ATMOSPHERE ET GENIE DE
L’ENVIRONNEMENT**



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils 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 au MEDDE et 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.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS	8
1. INTRODUCTION	9
2. LES JEUX DE DONNEES	11
2.1 Les sites et période de mesures	11
2.2 Protocole de mesures des COV	12
3. CONSOLIDATION DES JEUX DE DONNEES.....	15
3.1 Données manquantes	15
3.2 Les limites de détection (LD)	17
3.3 Les valeurs au delà de la moyenne $\pm 3 \cdot l'$ Ecart-type.....	20
3.3.1 Les séries chronologiques.....	21
3.3.2 Etude des co-variations entre les espèces.....	24
3.3.3 Conclusion.....	28
4. CARACTERISATION DES TENEURS EN COV	31
5. LA COMPOSITION EN HCNM SUR LES DIFFERENTS SITES	35
5.1 La variabilité spatiale de la composition ambiante en HCnM	36
6. COMPOSITION URBAINE EN HCNM ET ANALYSE AU REGARD DES SIGNATURES DE PLUSIEURS SOURCES.....	37
7. ETUDE DES RATIOS URBAINS EN COV	39
7.1 Méthodologie.....	40
7.2 Comparaison des ratios urbains à l'émission.....	42
8. ANALYSE DES TENDANCES.....	45
8.1 Méthodologie.....	45
8.2 Paramétrisation des données d'entrées	47
8.3 Résultats des tendances annuelles	47
8.4 Résultats des tendances mensuelles	49
8.5 Comparaison des résultats de tendances entre émissions et concentrations et à celles reportées dans les sites de fond ruraux.....	51
9. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	55

10. REFERENCES.....	56
11. LISTE DES ANNEXES.....	62
12. ANNEXES.....	63

La Directive 2008/50/CE impose d'effectuer les mesures des précurseurs d'ozone (ainsi que NO et NO₂) en particulier dans les zones urbaines ou périurbaines. En conséquence, des mesures en continu des 31 COV identifiés comme précurseurs d'ozone ont été conduites à partir de 2001 sur 4 sites en France (Paris qui peut être considérée comme une Mégapole et 3 villes de taille moyenne : Lyon, Marseille et Strasbourg).

La première étape du travail a été une vérification minutieuse des données collectées avec l'élaboration d'un protocole commun d'exploitation des bases de données. Les concentrations mesurées ont ensuite été étudiées pour analyser la variabilité spatiale et saisonnière des espèces mesurées, des ratios de HCnM ont été calculés et une analyse des tendances a été effectuée.

Il a ainsi pu être monté que la composition urbaine en HCnM est plutôt cohérente entre toutes les villes concernées. Cette composition est caractéristique des mélanges urbains à l'émission, qui sont essentiellement dominés par les émissions des véhicules automobiles. En hiver, la composition urbaine en HCnM présente de manière générale une augmentation des concentrations d'espèces associées aux phénomènes de combustion (alcènes, acétylène), des alcanes en C2-C3 et du benzène. A une intensité plus forte des sources (chauffage domestique, démarrage à froid des véhicules) en hiver s'ajoute une déplétion photochimique des espèces marquée en été.

Les ratios des HCnM relativement à l'acétylène ont été déterminés à Paris et à Strasbourg à la fois en été et en hiver. Ils sont généralement comparables à un facteur 2 près, mis à part pour les composés aromatiques en C7-C9 à Paris. Sur le plan de leur variabilité saisonnière, les ratios estivaux sont généralement 3 fois plus forts que les ratios hivernaux alors qu'ils restent constants pour les espèces associés aux phénomènes de combustion (alcènes) et benzène. La fraction associée aux imbrulés des carburants automobiles (alcanes et aromatiques en C7-C9) présentent des différences maximales pouvant atteindre un facteur 7. Ces éléments suggèrent que l'évolution des ratios déterminés à partir des concentrations ambiantes reflète des changements saisonniers à l'émission et peuvent être des métriques particulièrement utiles pour contraindre les inventaires d'émission temporellement résolus pour des saisons différentes.

L'analyse des tendances montre une décroissance significative des concentrations de plusieurs polluants et sur plusieurs sites de mesures. La comparaison des tendances entre les émissions des HCnM et les concentrations montre des corrélations significatives supérieures à 0,7 entre les tendances de plusieurs HCnM et les tendances des sources véhiculaires, du secteur résidentiel, de la distribution et le stockage des carburants. Ces tendances montrent l'efficacité des stratégies de réductions des émissions et des directives européennes concernant les COV.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les AASQA : Airparif, Air Rhône-Alpes, Air PACA et ASPA, ayant assuré l'ensemble des mesures de COV précurseurs d'ozone conduites depuis 2001 sont largement associées à ce travail et remerciées.

1. INTRODUCTION

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des constituants chimiques importants de la pollution atmosphérique urbaine, en particulier en tant que précurseurs d'ozone troposphérique (O_3) (Seinfeld, 1989) et des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) (Odum et al., 1997). Plusieurs études ont montré l'importance de l'émission des COV aussi bien sur la formation de l'ozone que des AOS au travers d'études de modélisation de la qualité de l'air (Zhang et al., 2004; Hodzic et al., 2009; Coll et al., 2010; Kim et al., 2011). Certains COV, comme le benzène et le 1,3-butadiène, sont classés comme des polluants toxiques de l'air et sont soumis à la réglementation (US EPA 2008, 1990; directive 98/70/CE).

Les hydrocarbures non méthaniques (HCnM), une sous-famille des COV, sont émis à la fois par des sources biogéniques et anthropiques. Tandis qu'à une échelle globale, les émissions de COV sont principalement biogéniques (Guenther et al., 2006), dans la plupart des zones urbaines les émissions anthropiques constituent le principal contributeur aux sources d'HCnM. Les HCnM peuvent être séparés en plusieurs familles incluant les alcanes associés aux émissions issues de la combustion incomplète des échappements automobiles et à l'évaporation de carburant des véhicules et des stations-service; les composés aromatiques identifiés à l'échappement des véhicules, aux processus de combustion, à l'évaporation des essences et à l'usage de solvants, les alcènes et alcynes principalement également associés à des processus de combustion. Il est à noter également que les alcanes légers (C_2 - C_4) sont des composants du gaz naturel et du gaz de pétrole liquéfié (GPL) (Harley et al., 1992; Blake et Rowland, 1995; Chen et al., 2001).

Le développement des inventaires d'émission est un premier pas dans la régulation des polluants toxiques de l'air et dans le développement des stratégies de contrôle de l'ozone et des AOS. Ils sont essentiels pour des applications diverses telles que la détermination des sources principales des polluants de l'air, l'établissement de tendances temporelles des émissions avec la mise en œuvre de stratégies de réduction de ces émissions, la fourniture de données d'entrée pour la modélisation de la qualité de l'air. Cependant, d'importantes incertitudes persistent sur ces inventaires d'émission en raison de la diversité et de la multiplicité de sources (Carmichael et al., 2003; Ma et al., 2006; Urbanski et al., 2011; Zhao et Wang, 2009; Zhao et al., 2011). L'évaluation des inventaires d'émission reste toujours une tâche importante et critique. Lors de la dernière décennie, de nombreux articles ont évalué les inventaires d'émission en utilisant des observations satellites (Martin et al., 2003, 2006; Lin et al., 2010) ou des mesures in situ (Vautard et al., 2003; Hodzic et al., 2005; Liousse et al., 2010; Gaimoz et al., 2011). Des études récentes ont déterminé les ratios à l'émission urbains de plusieurs HCnM en fonction d'espèces peu réactives comme le monoxyde de carbone ou l'acétylène (C_2H_2) à partir des concentrations ambiantes et ont utilisé avec succès ces ratios ambiants pour évaluer les bases de données à l'émission (Baker et al., 2007; Warneke et al., 2007; Gentner et al., 2009; Coll et al., 2010; Russo et al., 2010; Borbon et al., 2013).

Ces études indiquent le désaccord important entre les inventaires d'émission et les observations, particulièrement quant aux sources principales. Contrairement aux observations, les inventaires d'émission suggèrent que les émissions des véhicules automobiles ne soient plus la source principale dans les zones urbaines de latitude moyenne nord (Borbon et al., 2013; Gaimoz et al., 2011; Niedojadlo et al., 2007) et que l'utilisation de solvants soit devenue une source significative. Les concentrations ambiantes utilisées dans ces études sont de manière générale collectées lors de projets mettant en œuvre des campagnes de mesures intensives typiquement pendant des périodes courtes par exemple un mois en été, quand la pollution photochimique est maximale. Une question restant posée concerne l'évolution saisonnière des ratios à l'émission et la façon dont les inventaires intègrent cette évolution.

En France, et en réponse aux exigences réglementaires, européennes, depuis presque 10 ans, plusieurs des stations de mesure du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air mesurent en routine les concentrations en Composés Organiques Volatils (COV) précurseurs d'ozone. Il apparaît pertinent de réaliser une exploitation commune des bases de données ainsi constituées. Dans ce contexte, ce travail consiste à ;

- Recenser les données de mesures des COV disponibles en France et évaluer leur utilisation par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA ; action 1.1)
- Comparer les données de mesures et les stratégies d'exploitations des résultats entre la France et les autres états membres ; action 1.2)
- Etablir une méthodologie commune d'exploitation des résultats pour répondre aux objectifs de la mesure de ces précurseurs de l'ozone indiqués dans l'annexe X de la Directive 2008/50/CE et qui comporte ;
 - 1-L'analyse des tendances concernant les composés précurseurs d'ozone (action 2.1)
 - 2- La recherche de lien avec les stratégies de réduction des émissions (en vue de vérifier leur efficacité, action 2.2)
 - 3-La recherche de liens entre les sources d'émissions présentes à proximité des sites de mesure et les concentrations en polluants organiques observées (action 2.3)
 4. La vérification de la cohérence avec les données issues des inventaires d'émissions (action 2.4)
 5. L'étude de l'apport des données COV à la modélisation (action 2.5)
- Mettre en place des essais associés aux choix techniques faits par le CEN TC264/WG 12 (action 3). En effet, il est envisagé de travailler à l'établissement d'une norme européenne concernant la mesure des précurseurs d'ozone dont la mesure est recommandée dans la Directive 2008/50/CE. Dans ce travail, qui sera conduit au sein du groupe CEN TC 264, des essais techniques sont envisagés afin de justifier les choix qui seront réalisés et il est particulièrement important que les analyseurs qui assurent à ce jour la surveillance de ces espèces en France puissent participer à ces essais.

De ce fait, cette étude va permettre d'analyser la variabilité spatiale et saisonnière de la composition urbaine des HCnM en utilisant des observations acquises par les AASQA françaises entre 2001 et 2014 dans 4 zones urbaines françaises (Paris, Lyon, Marseille et Strasbourg). L'importance de la saisonnalité de la composition urbaine en HCnM sur les valeurs de ratios à l'émission urbains sera particulièrement étudiée. En particulier, la composition saisonnière des HCnM urbains sera examinée au regard de la signature des différentes sources pour les quatre villes. Ensuite, les ratios d'émission seront déterminés à partir des mesures ambiantes et seront comparés. Dans ce rapport final de l'année 2014, les méthodologies utilisées, les résultats associés et leurs exploitations (actions 1 et 2) seront présentés.

2. LES JEUX DE DONNEES

En France, un programme de contrôle à long terme pour les HCnM, a été lancé par l'ADEME et le Ministère en charge de l'Environnement français en 2002 et a impliqué quatre AASQA. Ainsi, des mesures horaires de 31 HCnM ont été réalisées à Paris (Airparif), Strasbourg (Aspa), et Marseille (ATMO-PACA) équipé de l'analyseur thermodesorption/en ligne GC-FID comme décrit par Veillerot et al. (1998) et Badol et al. (2004). Par ailleurs, à Lyon (ATMO-RA), un site urbain de fond, des mesures hebdomadaires sont effectuées par canister. Des mesures en ligne par GC-FID sont réalisées à proximité de la raffinerie sur les communes de Feyzin, Pierre Bénite et Venaison. Compte tenu de leur typologie proximité industrielle, ces données de mesures n'ont pas été prises en compte pour cette étude.

2.1 Les sites et périodes de mesures

Les localisations des points de mesure sont les suivantes :

- Station « Prado » à Marseille : est une station urbaine largement influencée par le trafic, localisée dans la partie sud de la ville juste à côté d'une des avenues les plus passantes de la ville (27 000 véhicules par jour).
- Pour Strasbourg, la mesure des COV est localisée à la station de Schiltigheim, une ville d'environ 31 000 habitants localisée dans la banlieue Nord-Ouest de Strasbourg. Cette station urbaine de fond est localisée dans une zone résidentielle avec, dans un environnement d'environ 10 km, quelques industries (raffineries, imprimerie et autres activités d'utilisation de solvants) et le port de Strasbourg.
- Pour Lyon, la station d'observation est localisée à Lyon centre, un site urbain de fond situé dans la rue Paul Bert au niveau du bâtiment du grand Lyon dans une zone commerciale/résidentielle au 3^{ème} arrondissement de Lyon tout près de la gare ferroviaire.
- Pour Paris, les HCnM sont mesurés à la station des Halles un site urbain jusqu'à fin novembre 2010. En raison de travaux au jardin des halles les mesures ont été déplacées en décembre 2010 à la station du siège Airparif.

Les caractéristiques des sites et la durée du programme de mesure sont reportées dans le Tableau 1 pour chacune des stations

La durée de la période des mesures est variable selon le réseau de mesures. Pour Paris et Strasbourg, l'observation a été menée pendant plus que 10 ans tandis que pour Marseille l'observation a été arrêtée après 2 ans de fonctionnement. Les taux de fonctionnement pour Paris, Strasbourg sont bons et dépassent largement les 65%. A Marseille, le taux de fonctionnement n'est que 38%. Ces valeurs ont été calculées à partir de la période totale des mesures disponibles.

ville	Localisation	Type	AASQA	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Paris	Les Halles	Urbain	AIRPARIF													
Paris	Siège Airparif	Urbain	AIRPARIF													
Lyon	Lyon centre	Urbain	ATMO-RH													
Marseille	Prado Avenue	Urban	ATMO-PACA													
Strasbourg	Strasbourg Ouest	Urban	ASPA													

Tableau 1. Périodes de mesures horaires des HCnM sur les 4 stations en France depuis 2002

2.2 Protocole de mesures des COV

Dans le cadre de la collecte d'informations et afin de s'assurer de la cohérence de mesures des COV entre les différentes AASQA, un questionnaire technique comportant une quarantaine de points sur la typologie des sites de mesures ainsi que le prélèvement, la mesure, l'étalonnage et l'acquisition des données de COV a été envoyé aux AASQA. Les résultats de ce questionnaire technique en ce qui concerne les sites de mesures et les prélèvements sont résumés dans le *nr: non renseigné*

Tableau 2 alors que les informations se rapportant aux techniques de mesures des COV, l'étalonnage et l'acquisition des données sont résumés dans le *nr : Non Renseigné*

Tableau 3. Les principaux résultats du questionnaire technique montrent plutôt une cohérence de la méthode de mesures des COV précurseurs d'ozone par les AASQA avec des procédures de contrôles et de vérification de la qualité des mesures plutôt comparables. Toutefois, quelques différences ont été observées, en particulier, au niveau de la fréquence de calcul des coefficients de réponses (CR) et le contrôle de la qualité des mesures.

Les résultats montrent que les données des mesures ont été effectuées dans des conditions opératoires plutôt équivalentes. Le maintien et l'amélioration d'un protocole commun de mesures des COV précurseurs d'ozone avec un étalonnage régulier selon un pas de temps bien défini paraissent indispensables pour assurer une bonne fiabilité des mesures.

Questionnaire	Airparif	Aspa	Rhône-Alpes	Atmo-Paca
Station de mesures	Les Halles Siège Airparif	STG OUEST	Lyon centre	Marseille Prado
Type de mesures	Horaires en ligne	Horaires en ligne	Canister	Horaires en ligne
Ligne de prélèvement	PTFE	Cuivre	Inox	PFA
Porosité du filtre tête de prélèvement	5 µm	2 µm	nr	nr
Dispositif de protection (Pluie et grosse particules)	Tête à ailette	Tête de prélèvement pour protéger contre la pluie et grosse particules	nr	Inox
Débit de la pompe pour l'échantillonnage	20 ml/min	20 ml/min	nr	20 ml/min
Régulation débit	Pompe électrique	RDM	nr	Débitmètre massique
Blancs de prélèvements	Bouteille d'air zéro passé en cas de problèmes	Analyse d'air zéro passé tous les mois avec carte de suivi	Pas de blanc de canister, vérification nettoyage	Bouteille d'air zéro tous les 15 jours
Type de thermodésorbeur	Turbomatrix de chez Perkin Elmer	Turbomatrix de chez Perkin Elmer	Turbomatrix de chez Perkin Elmer	Turbomatrix de chez Perkin Elmer
Pré conditionnement du piège du thermodésorbeur	Chauffage du piège 2 heures à 300 °C	3 Trap heat, piège en désorption à 325 °C	Réception du piège de Mines Douai, puis mise en place	Chauffage selon un cycle bien défini
Vérifications à chaque changement de piège	Passage de bouteilles étalons (observations des pics, ligne de stabilité et CR)	Analyse air zéro Etalonnage	3 à 4 jours de conditionnement du piège ; vérifications du volume de perçage, blancs et LD	Vérification du volume de perçage

nr: non renseigné

Tableau 2. Principaux résultats du questionnaire technique concernant les sites de mesures et les prélèvements des COV.

Questionnaire	Airparif	Aspa	ATMO-RA	ATMO-Paca
Programme de chauffage du piège	Démarrage à -30 °C puis chauffage à 40 °C/sec jusqu'à 300 °C	Démarrage à -30 °C puis chauffage à 40 °C/sec jusqu'à 300 °C	Démarrage à -30 °C puis chauffage à 40 °C/sec jusqu'à 300 °C	Démarrage à -30 °C puis chauffage à 40 °C/sec jusqu'à 300 °C
Débit de split	Pas de split	3,5 ml/min	4 ml/min	3,5 ml/min
Types de colonnes	COV légers (Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄) COV lourds (PE)	COV légers (Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄) COV lourds (PE)	COV légers (Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄) COV lourds (BP1)	COV légers (Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄) COV lourds (PE)
Problème de co-élution	Au niveau des triméthylbenzène	Pas de problème de co-élution	Pas de problème de co-élution	Deux composés sortaient en même temps
Etalons de références	Propane : COV légers Benzène : COV lourds	Propane : COV légers Benzène : COV lourds	Propane : COV légers Benzène : COV lourds	Propane : COV légers Benzène : COV lourds
Fréquence de calculs des CR	Mensuels à bi-mensuels	A chaque étalonnage	nr	15 jours
Etalons de travail	Bouteille étalons air zéro	Bouteille étalons air zéro	nr	Bouteille étalons air zéro
Vérifications de la linéarité du FID	Comparaison de la réponse entre la bouteille BTEX et la bouteille Air Zéro	Plusieurs volumes différents de la bouteille de mélange sont injectés	nr	nr
Calcul des LD et LQ	Méthode graphique	Méthode graphique	nr	nr
Contrôle de la qualité des mesures	Cartes de contrôles	Cartes de contrôles	nr	nr

nr : Non Renseigné

Tableau 3. Principaux résultats du questionnaire technique concernant la mesure, l'étalonnage et l'acquisition des données.

3. CONSOLIDATION DES JEUX DE DONNEES

Après la réception des bases de données des AASQA et en réponse aux objectifs de l'étude, une consolidation de ces bases de données a été effectuée. Cette consolidation rassemble plusieurs étapes incluant la **collecte d'informations**, **l'observation**, la **visualisation**, **l'étude des séries chronologiques**, l'examen des **co-variations** et la détection des « **outliers** ». Ainsi, Ce protocole commun de consolidation des bases de données inclut :

1. Une visualisation des **données manquantes**,
2. Une identification des limites de détection (**LD**), des valeurs ≤ 0 et des valeurs qui s'écartent de la **moyenne ± 3 * Ecart-type** des mesures
3. Les tracés des séries chronologiques journalières, mensuelles et horaires qui vont permettre l'identification de certains « **outliers** »
4. Une comparaison des **niveaux de concentrations** entre les sites
5. Une étude des **co-variations** entre espèces.

L'objectif de cette étape est d'obtenir au final des bases de données en cohérence pour les 3 sites en particulier en termes de limite de détection et d'écarter les données aberrantes au regard des séries chronologiques pour envisager ainsi une analyse objective.

3.1 Données manquantes

Le pourcentage de données manquantes a été calculé année par année et pour chaque site de mesure pour tous les composés à partir de l'année 2002 pour l'Aspa, 2003 pour Airparif et 2007 pour ATMO-RA. Pour ATMO-PACA à Marseille, ayant un taux de fonctionnement très bas de 38% avec des mesures qui s'étalent sur deux années uniquement entre 2001 et 2003, les résultats n'ont pas été utilisés. Les résultats obtenus pour quelques espèces représentatives de familles chimiques ou associées majoritairement à certaines sources impactant potentiellement les concentrations sont résumés dans le tableau 4 pour les données de mesures horaires (Airparif et Aspa) et dans le tableau 5 pour les données de mesures hebdomadaires par canister à ATMO-RA. Selon les recommandations (EPA workbook, 2009), il a été considéré qu'une moyenne (mensuelle ou annuelle) est représentative si au moins 75% de mesures sont validées. Par ailleurs, dans ces tableaux, les espèces pour lesquelles plus de 25% des données sont manquantes ou non-validées ont été repérées. Sur la base des données horaires, les résultats montrent que les années 2003, 2004, 2008, 2010 et 2014 à Airparif, les années 2002, 2010 et 2014 à l'Aspa et l'année 2011 à ATMO-RA sont à prendre avec beaucoup de précautions.

ASPA	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
éthane	55	6	5	13	12	10	6	7	25	18	18	22	56
propane	55	6	5	13	12	10	6	7	25	18	16	22	56
isopentane	55	6	5	13	12	10	6	7	25	18	16	22	56
benzène	55	7	5	13	11	10	6	9	25	19	16	21	55
toluène	55	7	5	13	11	10	6	9	25	19	15	23	55
éthylbenzène	55	7	6	16	15	22	17	24	35	20	19	25	58
m.p-xylène	55	7	6	15	14	19	15	19	28	21	16	23	55
acétylène	55	6	6	13	12	10	6	7	26	18	16	22	56
éthylène	55	6	5	13	12	10	6	7	25	18	16	22	56
propène	55	6	6	13	12	10	6	8	28	18	17	23	56
1-butène	55	7	6	13	12	14	11	9	29	22	17	22	56
trans--pentène	55	11	14	19	18	19	9	12	30	19	18	22	56
isoprène	57	12	12	16	15	18	11	10	29	19	16	22	56
AIRPARIF	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
éthane		32	59	19	9	11	30	24	42	16	12	19	34
propane		32	52	19	9	12	30	24	47	16	12	19	35
isopentane		31	51	22	10	11	31	23	42	16	12	18	35
benzène		36	59	21	9	10	38	24	46	18	12	24	34
toluène		36	58	21	9	10	36	24	45	18	21	25	38
éthylbenzène		36	58	20	9	9	38	26	47	20	23	24	36
m.p-xylène		36	58	19	9	9	36	24	49	21	26	28	38
acétylène		32	51	19	9	12	30	27	42	17	12	20	35
éthylène		30	58	29	9	13	31	25	42	16	12	18	34
propène		31	56	19	9	11	31	25	42	16	12	19	34
1-butène		32	51	21	11	12	39	24	42	16	100	21	34
trans.2-pentène		34	51	19	9	11	59	24	43	16	12	19	34
isoprène		44	67	19	19	11	48	25	43	48	12	19	34

Tableau 4. Pourcentages de données manquantes par année et pour quelques espèces à Airparif et Aspa.

Année	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
éthane						50	0	0	2	50	0	0	2
propane						50	0	0	0	50	5	0	2
isopentane						50	0	0	0	50	0	0	2
benzène						50	0	0	0	50	0	0	2
toluène						50	0	0	0	50	0	0	2
éthylbenzène						50	0	0	0	50	0	0	2
m,p-xylène						50	0	0	0	50	0	0	2
acétylène						50	18	0	2	51	2	0	2
éthylène						50	0	0	2	50	0	0	2
propène						50	0	0	0	50	0	0	2
1-butène						50	20	11	9	50	0	0	2
trans-2-pentène						50	2	0	0	50	0	0	2
isoprène						50	0	0	0	50	0	0	2

Tableau 5. Pourcentages de données manquantes par année et pour quelques espèces à ATMO-RA.

3.2 Les limites de détection (LD)

Afin d'identifier les valeurs <LD dans les fichiers des bases de données, la valeur minimale reportée pour chaque composé et pour chaque année a été identifiée. Des valeurs ≤ 0 ont été identifiées et remplacées par la LD/2 dans les fichiers de calculs d'Airparif et de l'Aspa. Bien que dans ces bases de données (Airparif et Aspa), les valeurs <LD ne sont pas repérées, les valeurs minimales qui se répètent d'une année à l'autre ont été considérées comme égales à la LD/2 et ainsi les LD issues des fichiers ont été identifiées. Ces LD ont été comparées aux LD fournies dans le questionnaire technique. Les résultats indiqués dans le tableau 6 montrent plutôt un accord entre les valeurs reportées dans les bases de données et le questionnaire pour Airparif avec des ratios (questionnaire/base de données) de l'ordre de (0,6-1,3). En revanche, à l'Aspa, les ratios obtenus varient entre 2 et 9 ce qui indique que la base de données fournie correspond à la base brute. Par ailleurs, afin d'avoir une cohérence des bases de données, les valeurs de l'Aspa inférieures aux LD/2 des bases de données d'Airparif ont été remplacées par les LD/2 d'Airparif. Il est à signaler cependant que les LD issues du questionnaire technique de l'Aspa ne peuvent pas être utilisées pour les deux bases de données (Airparif et Aspa) car elles présentent des valeurs inférieures à celles d'Airparif pour quelques espèces, en particulier pour le butène et l'isoprène (tableau 6).

Espèce	Valeur minimale x 2 calculée base de données Aspa en ppb	LD calculée questionnaire technique Aspa en ppb	Valeur minimale x 2 calculée base de données Airparif en ppb	LD calculée questionnaire technique Airparif en ppb	Ratio LD questionnaire Aspa/LD base de données	Ratio LD questionnaire Airparif/LD base de données
éthane	0,049	0,090	0,070	0,050	1,845	0,714
propane	0,011	0,100	0,040	0,050	9,018	1,250
isopentane	0,007	0,020	0,030	0,030	2,951	1,000
benzène	0,006	0,020	0,010	0,010	3,195	1,000
toluène	0,005	0,020	0,010	0,010	3,769	1,000
éthylbenzène	0,005	0,010	0,010	0,010	2,171	1,000
m,p-xylène	0,005	0,020	0,010	0,010	4,342	1,000
acétylène	0,019	0,050	0,080	0,050	2,663	0,625
éthylène	0,017	0,060	0,070	0,050	3,442	0,714
propène	0,012	0,050	0,050	0,050	4,303	1,000
1-butène	0,009	0,020	0,030	0,040	2,295	1,333
1-pentène	0,007	0,010	0,030	0,030	1,434	1,000
isoprène	0,007	0,010	0,030	0,030	1,393	1,000

Tableau 6. Comparaison des LD entre le questionnaire technique et les valeurs reportées dans les bases de données pour Airparif et Aspa.

Pour ATMO-RA, les valeurs de LD sont repérées dans la base de données et donc aucun remplacement de ces valeurs n'a été effectué. Par ailleurs, des valeurs ≤ 0 n'ont pas été identifiées. Afin de visualiser la fraction que représente les LD par rapport aux moyennes annuelles mesurées, les ratios des LD/valeur moyenne mesurée ont été présentés pour Airparif et Aspa sur la Figure 1 et pour Air RA sur la Figure 2. Les années prises en compte sont : 2005, 2006, 2007, 2009, 2011, 2012 et 2013 pour Airparif et Aspa et de 2007 à 2014 en excluant 2011 à ATMO-RA. Les autres années ont été écartées car un taux de données manquantes dépassant 25% a été calculé pour l'une des deux bases de données (Airparif et Aspa). Les résultats montrent quelques % ne dépassant pas 20% pour la plupart des alcanes et aromatiques à l'exception de l'octane et plusieurs espèces appartenant à la famille des alcènes. Par ailleurs, à l'Aspa, des valeurs élevées ont aussi été reportées pour quelques triméthylbenzènes. Ceci est due au fait que pour ces composés, le % des valeurs <LD est plutôt important (Figure 3). Ce pourcentage élevé qui peut dépasser les 40% pour certains alcènes et triméthylbenzènes affecte significativement la valeur moyenne mesurée de l'espèce.

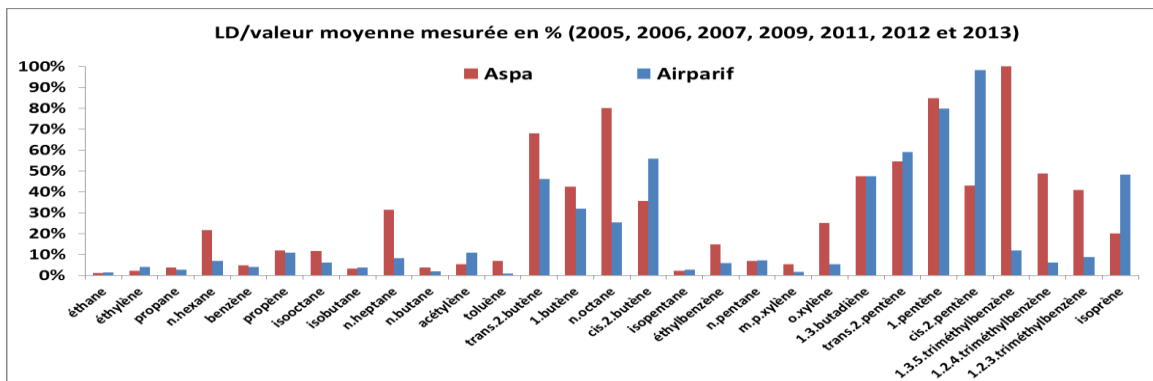


Figure 1. Rapport LD sur valeurs moyennes mesurées à Airparif et Aspa, respectivement.

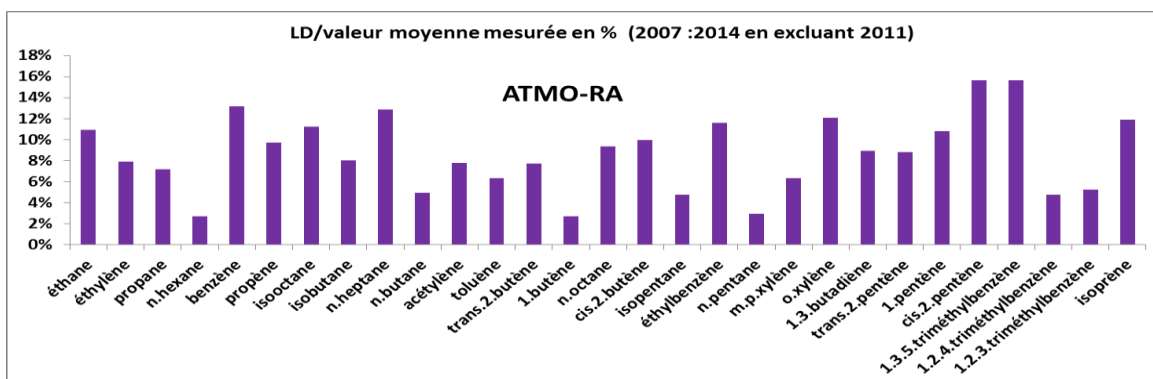


Figure 2. Rapport LD sur valeurs moyennes mesurées à ATMO-RA.

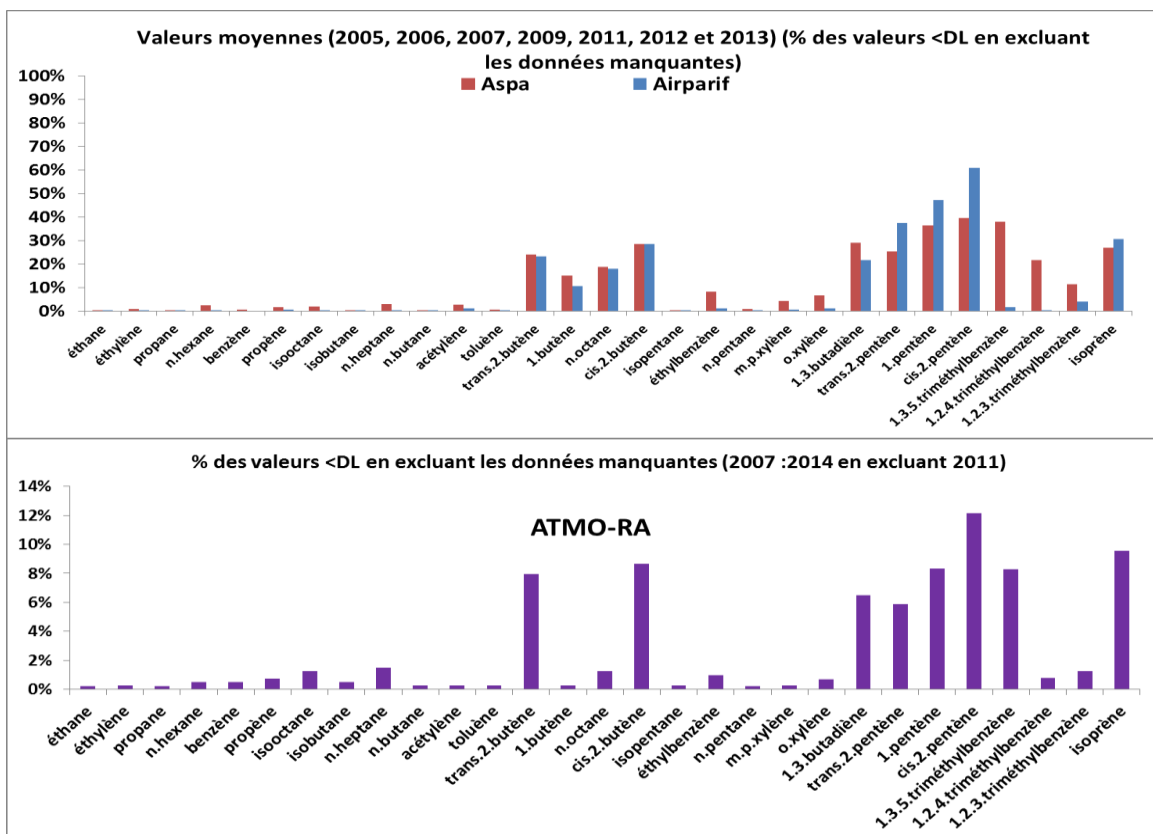


Figure 3. Pourcentage des valeurs inférieures à la LD pour Aspa, Airparif et ATMO-RA.

3.3 Les valeurs au delà de la moyenne ± 3 *Ecart-type

Dans un premier temps, comme les données de mesures ne suivent pas une loi normale, le log (base 10) des données de mesures a été calculé. A partir de ces données ($\log_{10}$ des concentrations), les moyennes et les écart-types ont été calculés année par année et pour deux saisons consécutives. L'hiver du 01/01 au 31/03 et du 01/10 au 31/12 et l'été du 01/04 au 30/09. Les valeurs au-delà de la (Moyenne ± 3 *Ecart-type) ont été identifiées et repérées. Leur pourcentage par rapport aux données mesurées tout en excluant les données manquantes ou non-validées sont présentés dans la Figure 4 pour Airparif et Aspa et dans la Figure 5 pour ATMO-RA. Les résultats montrent des valeurs plutôt acceptables pour la majorité des composés à Airparif et l'Aspa avec des valeurs qui ne dépassent les 1% à l'exception de quelques composés tels que l'octane, des alcènes (trans-2-butène, cis-2-butène, 1,3-butadiène, trans-2-pentène, 1-pentène et cis-2-pentène) et le 1,3,5-triméthylbenzène. En revanche, à ATMO-RA, les valeurs sont plus importantes et dépassent les dizaines de % pour la majorité des espèces.

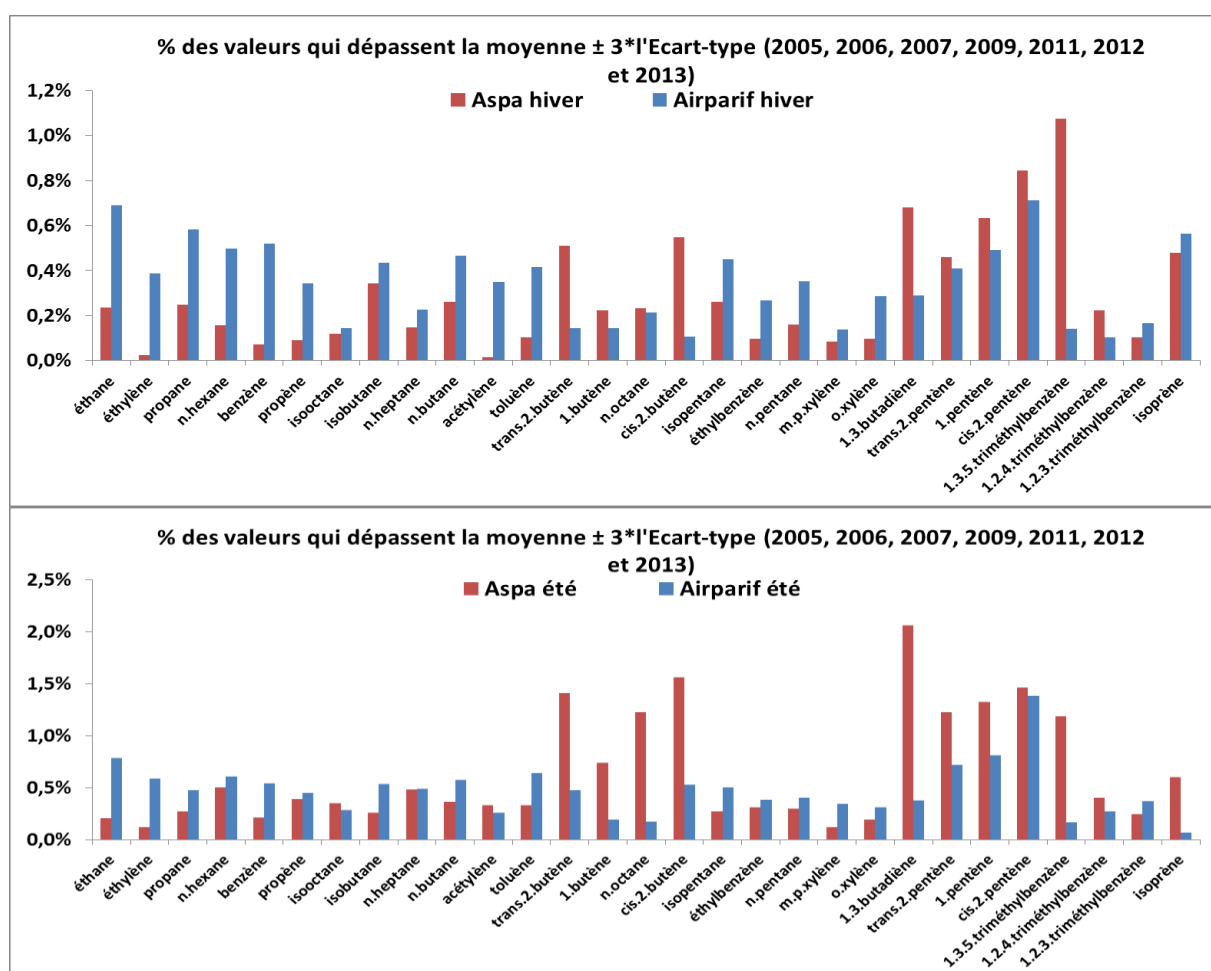


Figure 4. Pourcentage de valeurs dépassant la moyenne ± 3 *écart-type, par rapport au nombre total de mesures pour Airparif et Aspa.

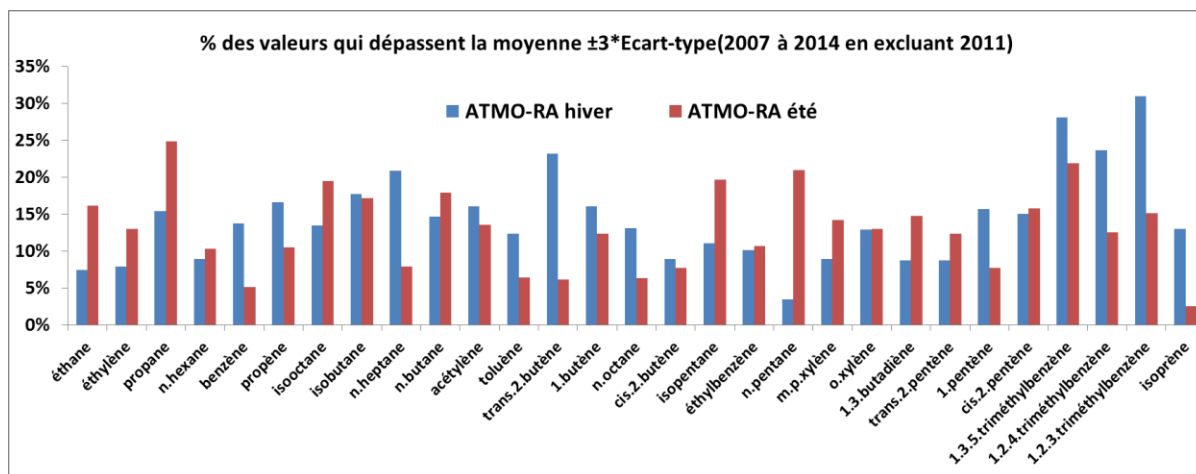


Figure 5. Pourcentage de valeurs dépassant la moyenne ± 3 *écart-type par rapport au nombre total d'échantillons mesurés à ATMO-RA.

3.3.1 Les séries chronologiques

Compte tenu de la fréquence d'observation horaire pour Airparif et Aspa et hebdomadaires pour ATMO-RA, les moyennes journalières et horaires ont été calculées pour Airparif et Aspa tandis que seules les moyennes mensuelles ont pu être calculées pour ATMO-RA afin de pouvoir identifier les périodes se caractérisant par des variations atypiques. Les données calculées ont été considérées valides si le nombre de données manquantes ne dépasse pas 25% des données horaires pour le calcul des variations journalières, des données mensuelles pour le calcul des variabilités mensuelles et des données annuelles pour le calcul des variabilités horaires (EPA workbook, 2009). Les données journalières/hebdomadaires, mensuelles et horaires sont présentées pour des espèces représentatives de quelques familles de HCnM (éthane, éthylène, benzène, m/p-xylène, isopentane et isoprène) sur les figures Figure 6, Figure 7 et Figure 8, pour Airparif, Aspa et ATMO-RA, respectivement.

Les résultats montrent quelques variations atypiques sur le site d'Airparif pour éthane en juillet et octobre 2009, et pour benzène, iso-pentane et m/p-xylène pour le mois de mars 2003 (Figure 6). Sur le site de l'Aspa, quelques valeurs extrêmes ont été observées pour isopentane en 2009, isoprène en 2010 et m/p-xylène en 2012, 2013 et 2014 alors que sur le site d'ATMO-RA, des valeurs extrêmes pour l'éthane ont été observées en 2009 et 2010, pour éthylène en 2013, isopentane et m/p-xylène en 2012. Ces valeurs atypiques ont été écartées des bases de données car elles présentent des variations qui peuvent être liées à des épisodes spécifiques, des contaminations ou à des sources locales. Leur intégration dans les résultats ne répond pas aux objectifs de cette étude qui se concentre sur l'analyse des COV précurseurs d'ozone dans des zones urbaines localisées sur le territoire français et représentatives d'un comportement général.

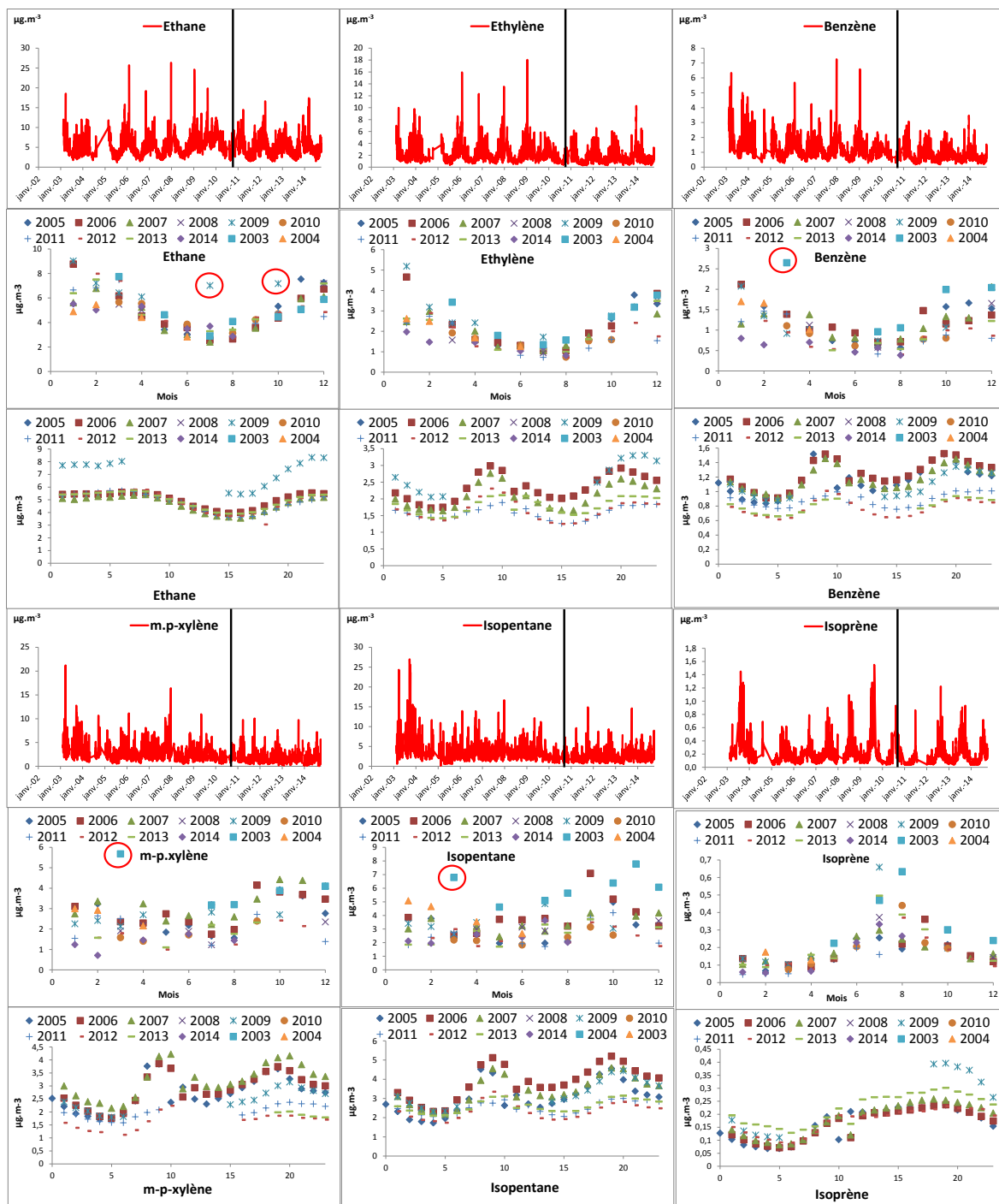


Figure 6. Variations temporelles (Journalières/mensuelles/horaires) à Airparif en $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour éthane, éthylène, benzène, m.p-xylène, iso-pentane et isoprène.

* La ligne noire sépare les mesures effectuées au site les Halles des mesures effectuées au site du siège Airparif

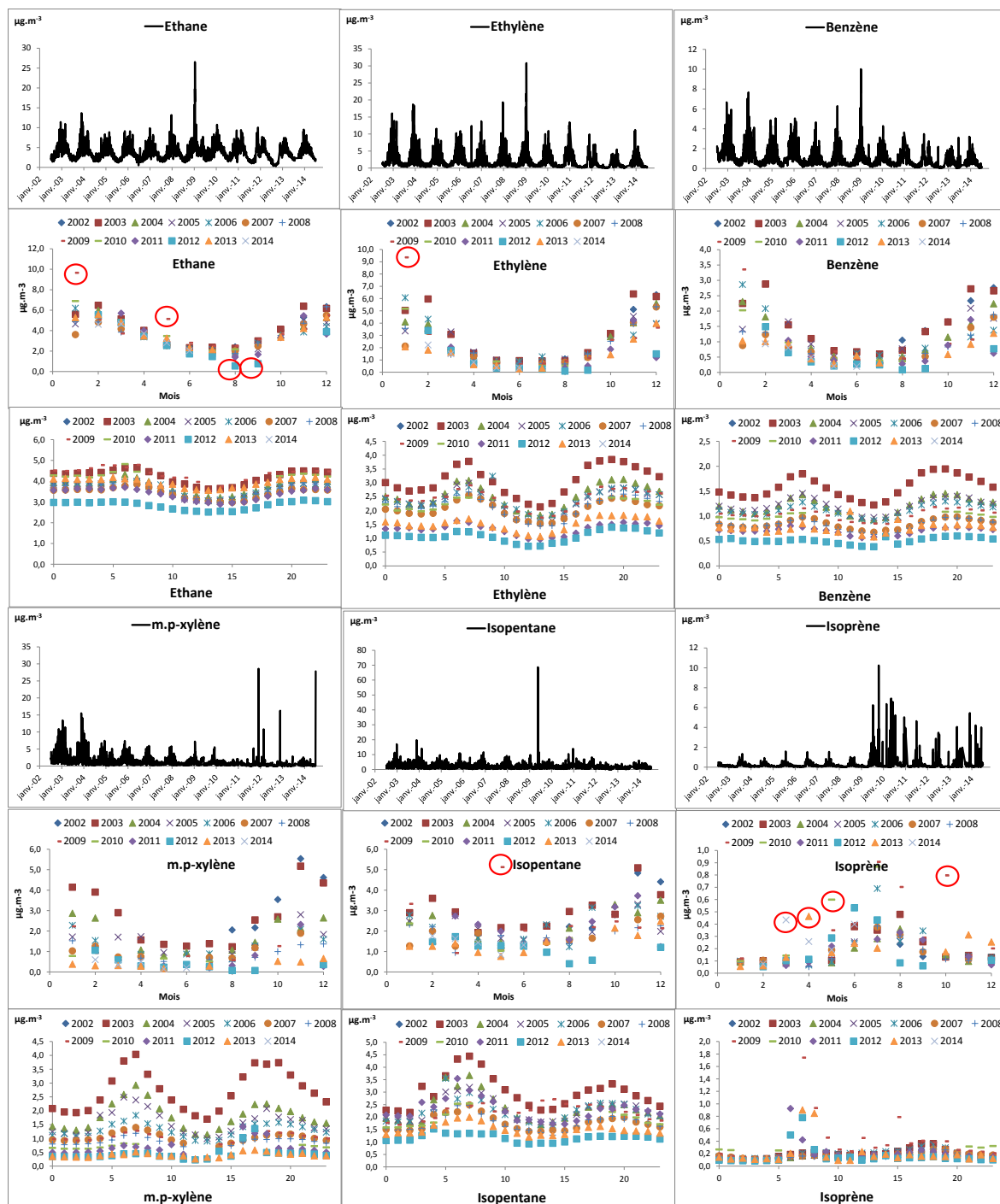


Figure 7. Variations temporelles (Journalières/mensuelles/horaires) à l'Aspa en $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour éthane, éthylène, benzène, m,p-xylène, iso-pentane et isoprène.

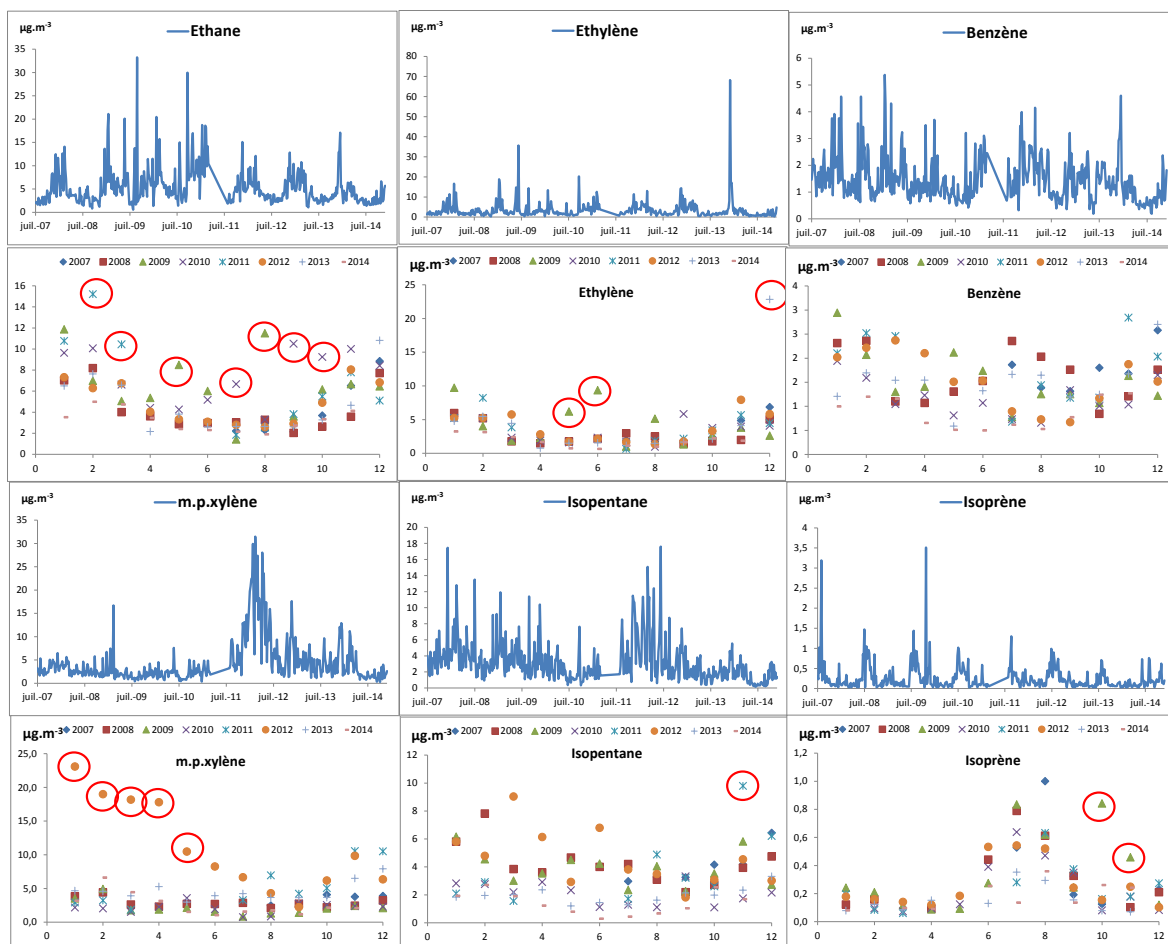


Figure 8. Variations temporelles (Hebdomadaires/mensuelles) à ATMO-RA en $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour éthane, éthylène, benzène, m,p-xylène, iso-pentane et isoprène.

3.3.2 Etude des co-variations entre les espèces

Le but de cette approche est d'évaluer les variations entre des espèces marqueurs de sources spécifiques afin de détecter des incohérences. La liste des espèces pour lesquelles les co-variations ont été tracées est présentée dans le Tableau 7.

Espèce A	Espèce B	Espèce A	Espèce B
éthane	propane	propène	éthylène
butane	pentane	benzène	toluène
éthylène	acétylène	butane	isobutane
m,p-xylène	éthylbenzène	pentane	isopentane
acétylène	Isoprène	butène	cis-2-butène
toluène	éthylbenzène	pentène	cis-2-pentène
propène	Acétylène	toluène	triméthylbenzène

Tableau 7. Liste des espèces étudiées en co-variations.

Les résultats de ces co-variations ont été présentés pour quelques espèces représentatifs des familles des COV (Alcanes, Alcènes, Alcynes et aromatiques) sur les Figure 9 et Figure 10. Par ailleurs, une comparaison des graphes de co-variations avec (A) et sans (B) les valeurs qui dépassent la moyenne ± 3 *l'Ecart-type a aussi été effectuée afin d'évaluer l'impact des valeurs épisodiquement fortes. A Airparif, les mesures effectuées sur le site « les halles » sont présentées en bleu tandis que ceux effectuées sur le site du siège d'Airparif sont présentées en rouge.

Les résultats montrent une amélioration nette du nuage des points à Airparif, Aspa et ATMO-RA quand les valeurs qui dépassent la moyenne ± 3 *l'Ecart-type ont été écartées. Pour les COV légers à longue durée de vie telle que l'éthane et le propane, pas d'influence du changement de site de mesure pour Airparif a été observée alors que pour pentane et isopentane, une influence nette est visible. L'isopentane est connu pour être un marqueur d'évaporation de carburant et de la combustion d'échappement automobile. Cette différence observée entre les deux sites de mesure à Airparif est sans-doute liée à des sources locales qui peuvent être différentes. Par ailleurs, une distinction entre les deux sites de mesures à Airparif a été aussi observée entre éthylène et acétylène d'une part, et propène et acétylène, d'autre part. L'éthylène et le propène sont des composés émis principalement par les processus de combustion alors que l'acétylène est plutôt lié à l'échappement automobile. Par ailleurs, les concentrations plus basses d'acétylène et d'isopentane sur le site de siège Airparif indiquent une possibilité d'influence moins importante des sources automobiles.

Les co-variations entre le benzène et le toluène sont plutôt cohérentes à Airparif et ceci indépendamment du site de mesure alors que à l'Aspa l'influence de l'imprimerie de Quebequor située au sud-est de la station et qui a été fermée en 2006 semble être responsable de ces variabilités atypiques des nuages de points observées (Figure 10). A ATMO-RA, les quelques points extrêmes pour le toluène, et qui s'écartent du nuage de points, sont sans doute liées à des concentrations importantes du toluène en novembre 2013. Ces concentrations dépassent d'un facteur 3 les concentrations observées en novembre pour les années de 2007 à 2012. Il est à signaler que ces valeurs extrêmes ont été écartées de la base de données d'ATMO-RA. Les co-variations des espèces aromatiques telles que m,p-xylène et éthylbenzène liées plutôt à plusieurs sources (procédés de combustion, évaporation de carburants, usage de solvants, etc...) montrent des nuages de points comparables à Airparif, Aspa et ATMO-RA avec une amélioration nette du nuage de point à Aspa après écartement des valeurs dépassant la moyenne ± 3 *l'Ecart-type.

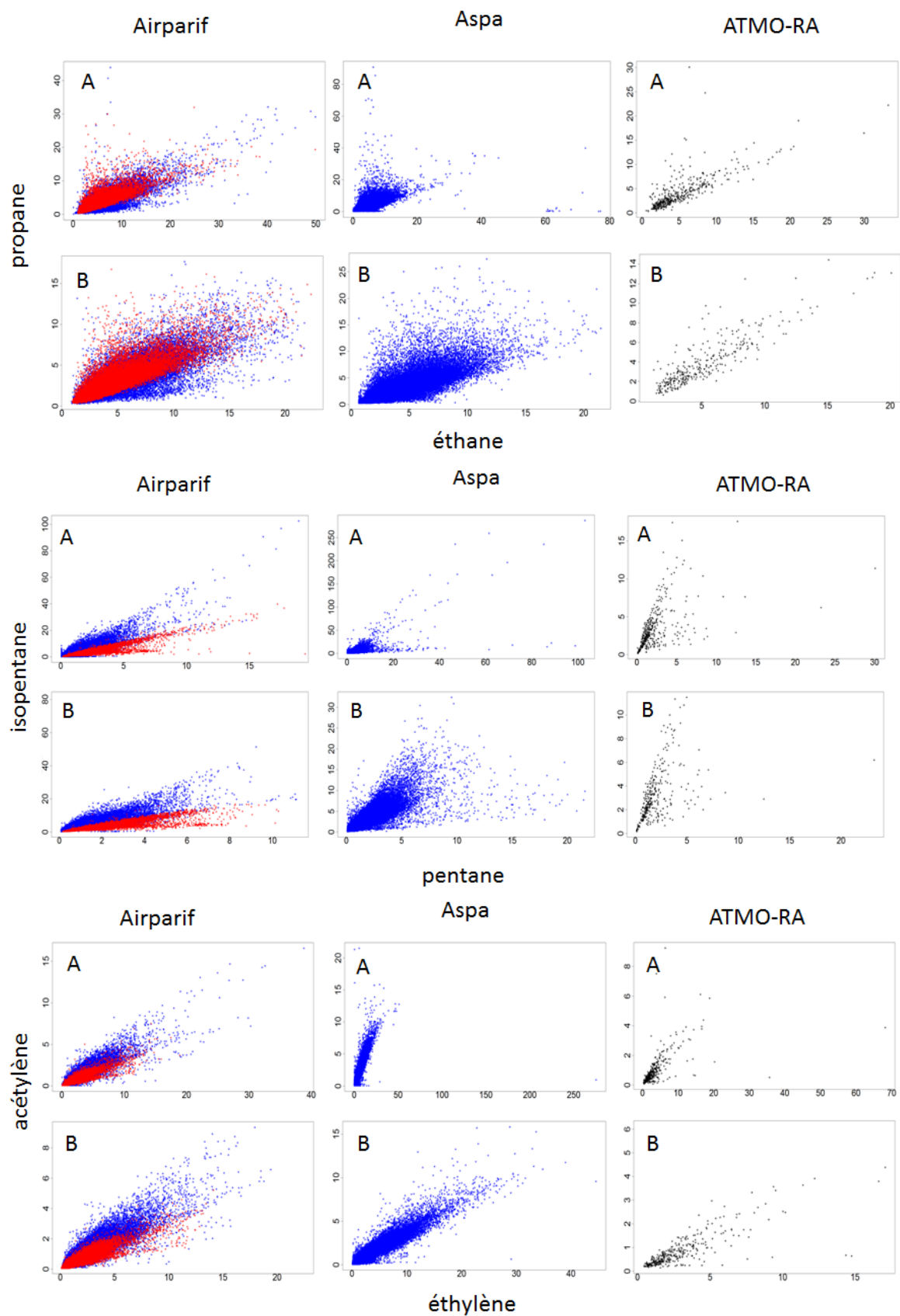


Figure 9. Graphes de co-variations entre éthane et propane, pentane et isopentane et éthylène et acétylène avec (A) et sans (B) la prise en compte des valeurs qui dépassent la moyenne ± 3 *Ecart-type saisonnier (été et hiver).

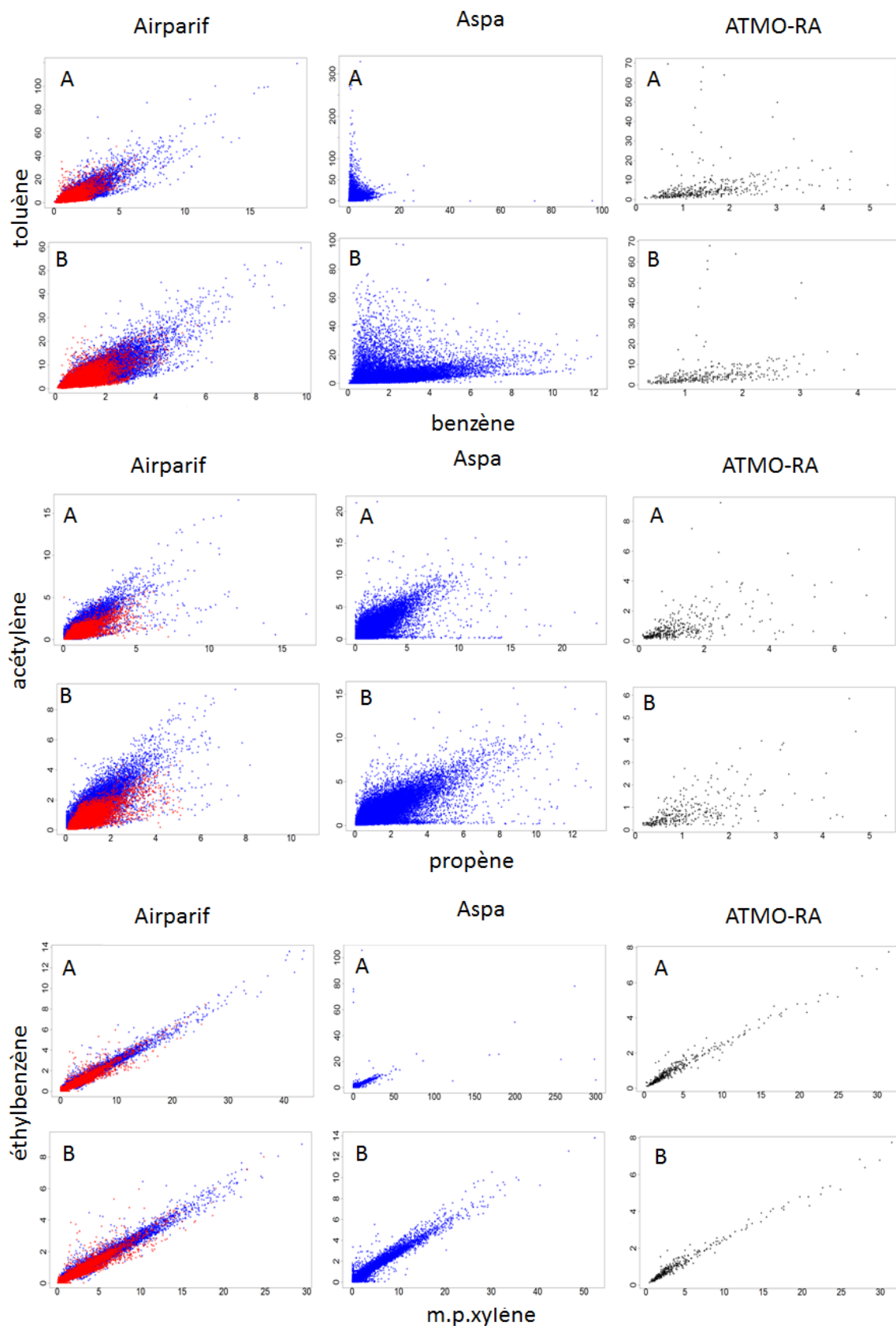


Figure 10. Graphes de co-variations entre benzène et toluène, propène et acétylène et m/p-xylène et éthylbenzène avec (A) et sans (B) la prise en compte des valeurs qui dépassent la moyenne ± 3 *Ecart-type saisonnier (été et hiver).

3.3.3 Conclusion

Après l'application de ce protocole de consolidation des bases de données des sites de mesures à Airparif, de l'Aspa et d'ATMO-RA, les résultats montrent :

- Un nombre important de données manquantes ou non-valides pour 2003, 2004, 2008, 2010 et 2014 à Airparif ; 2002, 2010 et 2014 à Aspa et 2011 à ATMO-RA. Ces années sont à prendre avec beaucoup de précautions. Par ailleurs pour Airparif en 2003 et 2014, il est à signaler que les données manquantes relativement nombreuses sont dues au fait que les mesures ont débuté mi-février 2003 et les données fournies en 2014 s'arrêtent début octobre. A l'Aspa, les mesures ont débuté en juillet 2002 et les données sont fournies jusqu'à fin octobre 2014 alors qu'à ATMO-RA, les mesures ont débuté en juillet 2007 et sont fournies jusqu'à fin novembre 2014;
- Les LD/2 reportées dans le questionnaire technique correspondent plutôt aux valeurs minimales observées dans les bases de données à Airparif alors que à l'Aspa, des différences importantes ont été observées avec un nombre significatif de valeurs égales à 0. A ATMO-RA, les valeurs de LD sont repérées dans les bases de données ;
- Les valeurs qui dépassent la moyenne $\pm 3 \times \text{Ecart-type}$ bien que leur % n'est pas important montrent une amélioration nette des nuages de points et des corrélations (Partie 3.2.5). Ces valeurs seront repérées dans les bases de données afin notamment de pouvoir identifier leur importance lors des analyses ultérieures ;
- Le tracé des séries chronologiques journalières/hebdomadaires, mensuelles et horaires a permis l'écartement de quelques valeurs atypiques pour éthane en 2009, éthylène en 2006 et acétylène, propène, 1-butène, butane, isobutane, isopentane, benzène, toluène, éthylbenzène et m/p.xylène en 2003 pour Airparif. A l'Aspa, des valeurs ont été écartées pour propène, isoprène, isobutane, pentane, isopentane, éthylène, butane, éthane et propane en 2009, pentane en 2011, isopentane et éthane en 2012, 1-butène en 2013 et isoprène en 2005, 2009, 2010 et 2013. A ATMO-RA, des valeurs ont été écartées en 2008, pour isobutane et 1-butène pour éthane, propane, butane, pentane, éthylène, acétylène, propène, 1-butène et isoprène en 2009, éthane, propane, butane, isobutane, propène en 2010, butane, isobutane, isopentane, acétylène, m/p.xylène, éthylbenzène et 1,3,5 triméthylbenzène en 2012 et éthylène, propène et toluène en 2013.
- Après écartement des ces valeurs atypiques, le % des valeurs qui dépassent la moyenne $\pm 3 \times \text{Ecart-type}$ saisonnier a diminué de 0,69% à 0,67% en hiver et de

0,78% à 0,76% en été pour l'éthane (moyennes 2005, 2006, 2007, 2009, 2011, 2012 et 2013) à Airparif. A l'Aspa, ce pourcentage a diminué de 0,23% à 0,14% pour éthane, de 0,09% à 0,05% pour propène et de 0,48% à 0,42% pour isoprène en hiver. En été, il a diminué significativement pour butane (0,36% à 0,23%), pentane (0,30% à 0,14%), isopentane (0,27% à 0,22%), isobutane (0,26% à 0,19%) et isoprène (0,60% à 0,53%). A ATMO-RA, une diminution significative n'a pas été détectée à l'exception de l'éthane (16% à 14%) en hiver (moyenne 2007 : 2014 en excluant 2011).

- Par ailleurs, il est à noter que ces valeurs ne sont pas des valeurs non-valides, elles peuvent être liées à des épisodes spécifiques ou à des sources très locales, leur inclusion dans les bases de données peut fausser les résultats en particulier en termes de représentativité régionale et ainsi ne pas répondre aux objectifs de cette étude LCSQA. Après écartement de ses valeurs jugées atypiques, le nombre total d'échantillons restant et pour chaque site de mesure est résumé dans le tableau 8.
- A Airparif, le changement de site de mesure a montré un impact significatif pour l'isopentane et l'acétylène alors qu'à l'Aspa, l'imprimerie Quebecor, proche du site de mesure, fermée en 2006, semble impacter les mesures en toluène, xylènes, éthylbenzène et triméthylbenzènes. Les données de mesures de ces espèces ont été écartées de 2002 à 2006. Pour cela, le nombre total d'échantillons restant pour ces espèces de l'ordre de 40 000-50 000 (tableau 8) est inférieur au nombre total d'échantillons pour les autres espèces (80000-90000). A Airparif, les problèmes de co-élution pour les triméthylbenzène et la non validation des données pour l'isobutane à partir de l'année 2012 affectent le nombre total d'observations (45 000-54 000) qui reste significativement inférieur au nombre total d'observations des autres espèces (tableau 8) et qui varie de 74 000 à 78000.

Espèce	Airparif (2003-2014)	Aspa (2002-2014)	ATMO-RA (2007-2014)
éthane	76074	89065	424
propane	78177	91249	445
isobutane	53539	91317	441
n-butane	78364	91355	429
isopentane	78339	89951	432
n-pentane	78595	90092	442
n-hexane	74461	90970	457
n-heptane	73929	88120	457
isooctane	75217	88786	457
n-octane	58272	80592	457
benzène	75546	91869	452
toluène	75477	55835	447
éthylbenzène	74470	50853	457
m,p-xylène	73915	52935	416
o-xylène	74110	51456	457
1,3,5-triméthylbenzène	46859	43146	454
1,2,3-triméthylbenzène	45434	47067	457
1,2,4-triméthylbenzène	47309	48391	457
acétylène	77573	91711	447
éthylène	76505	91205	450
propène	77780	90626	446
trans-2-butène	78118	89857	457
1-butène	76911	87369	437
cis-2-butène	76770	87233	457
1,3.butadiène	75458	88199	457
trans-2-pentène	76237	87485	457
1-pentène	74979	86618	452
cis-2-pentène	74979	84427	457
isoprène	71001	84960	455

Tableau 8. Nombre total d'échantillons restant sur les 3 sites de mesures après écartement des valeurs jugées atypiques.

4. CARACTERISATION DES TENEURS EN COV

Le but de cette partie est de comparer tout d'abord les teneurs des COV entre les 3 sites de mesures afin d'évaluer leurs variations spatiales et pour la même période de mesure. Ensuite, les variations mensuelles et horaires moyennées sur toute la période de mesures seront étudiées afin d'évaluer la cohérence de ces variations temporelles entre les 3 sites de mesures. Les mesures ayant commencées à ATMO-RA en juillet 2007, l'année 2007 étant incomplète ne peut être prise en considération. Il en est de même pour l'année 2014 où les données fournies s'arrêtent début octobre pour Airparif, début novembre à l'Aspa et début décembre à ATMO-RA. Les années 2008 et 2010 présentent un pourcentage de données manquantes supérieur à 25% pour Airparif alors que l'année 2011 présente un pourcentage de données manquantes aux alentours de 50% à ATMO-RA. L'année 2012 présente des concentrations nettement plus basses et pour plusieurs composés à l'Aspa (Figure 7) alors que l'année 2009 présente des valeurs atypiques en éthane à Airparif en juillet et octobre, en éthane, éthylène, isopentane et isoprène à l'Aspa et en éthane, éthylène et isoprène à ATMO-RA. L'année la plus fiable pour faire cette comparaison reste l'année 2013 bien qu'elle présente quelques valeurs atypiques pour le toluène à ATMO-RA et le butène à l'Aspa en novembre et décembre. Ces composés seront par ailleurs exclus de l'analyse des résultats avec également les triméthylbenzènes et l'isopentane car ils n'ont pas été quantifiés à Airparif (problème de co-élution, etc...).

Les résultats des teneurs moyennes, maximales et minimales (

Tableau 9) montrent des concentrations plutôt équivalentes pour les COV légers à longue durée de vie tels que l'éthane ($4,6-5,0 \mu\text{g.m}^{-3}$) et le propane ($3,3-3,7 \mu\text{g.m}^{-3}$) à Airparif et ATMO-RA face à des concentrations légèrement plus basses à l'Aspa ($4,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'éthane et $2,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le propane). Cette même variabilité a été observée pour le butane, le pentane et l'iso-pentane (marqueurs d'évaporation de carburants), pour l'éthylène et le propène (généralement associés à des processus de combustion multiples) ainsi que pour quelques alcènes. Quant à l'acétylène il présente des teneurs équivalentes à Airparif et Aspa et des teneurs plus élevées à ATMO-RA. Certaines espèces aromatiques telles que le m/p xylènes et l'éthylbenzène, présentent des teneurs significativement plus élevées d'un facteur supérieur à 2 entre ATMO-RA et Airparif et d'un facteur supérieur à 10 entre ATMO-RA et l'Aspa. L'éthane et le propane étant des espèces à longue durée de vie et pouvant être considérées comme représentatives du fond à l'échelle régionale, il peut être intéressant de comparer leurs teneurs à ceux reportées dans des sites ruraux. Les résultats montrent que pour l'éthane et le propane, leurs teneurs sont plus élevées d'un facteur supérieur à 2 à ceux reportées dans des zones rurales en France (Sauvage, 2014) pour l'année 2013 ce qui indique des niveaux supérieurs aux niveaux de fond observés. En termes de concentrations atmosphériques, les espèces majoritaires sur les 3 sites de mesures appartiennent à la famille des alcanes C2-C3 et C4-C8 (Figure 11) suivies par les alcènes tel que l'éthylène et le propène et les aromatiques à l'exception des espèces aromatiques en C8 (xylènes et éthylbenzène) qui montrent des concentrations très élevées sur le site d'ATMO-RA.

Espèce	Airparif			Aspa			ATMO-RA		
	moy	max	min	moy	max	min	moy	max	min
éthane	4,99	25,16	1,04	3,95	77,13	<LD	4,63	17,08	1,05
propane	3,34	22,24	0,41	2,26	90,86	<LD	3,68	15,40	0,68
butane	4,35	55,35	0,44	2,43	386,09	<LD	4,24	27,48	0,67
isopentane	2,63	30,01	0,29	1,50	259,25	<LD	1,95	5,54	0,39
n-pentane	1,81	15,59	0,19	1,00	61,50	<LD	1,18	4,49	0,06
n-hexane	0,58	8,45	<LD	0,43	266,17	<LD	0,85	6,29	0,04
n-heptane	0,43	5,31	<LD	0,24	56,71	<LD	0,83	14,64	0,13
isooctane	0,70	13,71	<LD	0,32	63,03	<LD	0,92	3,70	0,14
benzène	0,10	1,34	<LD	0,06	17,58	<LD	0,65	5,59	0,09
éthylbenzène	0,56	6,65	<LD	0,17	105,76	<LD	1,19	3,08	0,31
m,p-xylène	1,74	22,26	<LD	0,40	273,66	<LD	4,57	12,91	1,10
o-xylène	0,59	8,17	<LD	0,19	87,66	<LD	1,59	4,67	0,35
acétylène	0,65	5,03	<LD	0,63	21,34	<LD	0,94	4,38	0,08
éthylène	1,81	18,89	<LD	1,52	275,33	<LD	2,61	8,29	0,40
propène	0,78	7,87	<LD	0,54	23,32	<LD	1,03	4,19	0,16
1,3.butadiène	0,19	1,66	<LD	0,14	93,39	<LD	0,13	0,83	<LD
trans-2-pentène	0,23	4,04	<LD	0,13	34,34	<LD	0,27	0,81	<LD
1-pentène	0,20	3,02	<LD	0,09	14,69	<LD	0,13	0,35	<LD
cis-2-pentène	0,12	2,09	<LD	0,09	19,59	<LD	0,14	0,38	<LD
isoprène	0,22	2,67	<LD	0,18	375,05	<LD	0,14	0,71	<LD

Tableau 9 : Concentrations moyennes, maximales et minimales des COV en 2013 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).

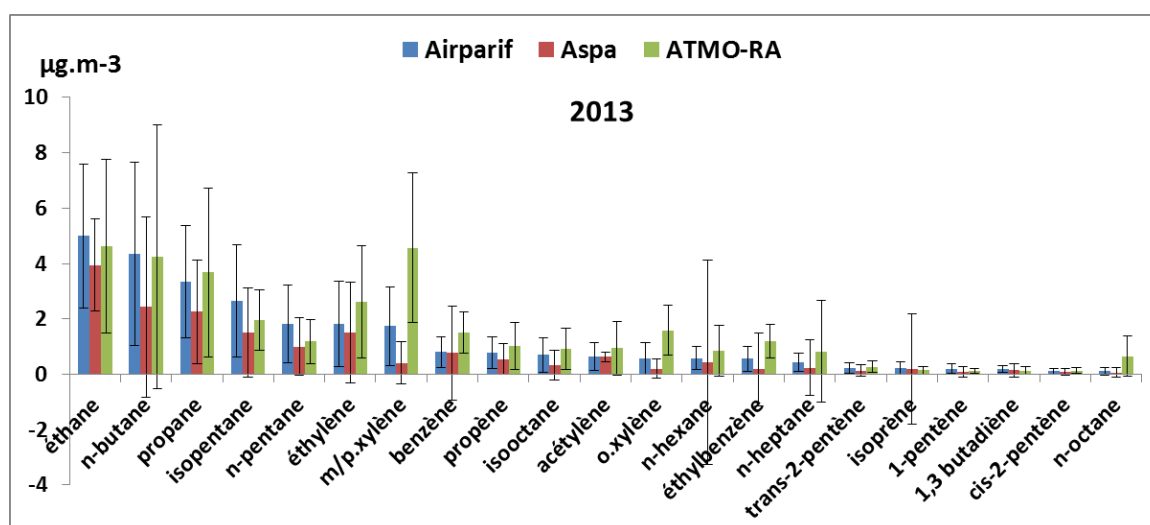


Figure 11. Classement des espèces suivant la moyenne en $\mu\text{g.m}^{-3}$

En terme de variabilité saisonnière entre les 3 sites de mesures, les profils mensuels moyens entre 2003 et 2014 à Airparif, 2002 et 2014 à Aspa et 2007 à 2014 à ATMO-RA (Figure 12) pour des espèces représentatives de toutes les familles de COV précurseurs d'ozone ont permis de mettre en évidence pour la majorité des espèces des maxima hivernaux et des minima estivaux à l'exception de l'isoprène qui présente des maxima en période estivale et des minima en période hivernale de façon homogène sur les 3 sites de mesures. En effet, la période estivale qui se caractérise par des températures plus élevées et par une intensité et durée d'ensoleillement importante (Jimenez et al., 2009) favorise les réactions photochimiques ainsi que l'émission d'espèces biogéniques telle que l'isoprène. En hiver, l'intensification de la combustion de la biomasse et des carburants pour le chauffage, le démarrage à froid qui se traduit par accroissement des émissions par échappement et une couche limite atmosphérique plus basse favorisent d'une part, l'augmentation des concentrations des espèces émises par des processus de combustion telles que éthane, éthylène, acétylène, benzène et propène et, d'autre part, la diminution du processus de dispersion des polluants. Pour l'isopentane, une espèce liée aux émissions par échappement mais aussi aux émissions par évaporation, son profil mensuel diminue en été de façon moins intense que le benzène et l'acétylène probablement à cause des sources d'évaporation de carburant qui atteignent leur maximum en période estivale. Il en est de même pour les m/p-xylènes qui présentent un profil saisonnier moins marqué avec des concentrations estivales plutôt faibles.

Les variations diurne de ces mêmes espèces (Figure 13) à Airparif (site les Halles et Siège Airparif) et à l'Aspa montrent plutôt des profils diurnes compatibles entre les 3 sites de mesure avec des niveaux de concentrations plus élevées pour l'éthane sur les sites parisiens. Pour acétylène, propène et éthylène, le profil diurne des sources véhiculaires est bien marqué et sur les 3 sites de mesures avec ces deux pics le matin et le soir qui sont probablement liés au début et la fin d'une journée de travail. Cependant, il est à signaler que le pic matinal est observé plus tôt sur le site de l'Aspa vers 8h00 par comparaison à un maxima atteint vers 9h00 sur les deux sites à Paris. Ce profil diurne pour ces espèces du trafic routier a été observé dans plusieurs études menées dans plusieurs endroits dans le monde (Borbon et al., 2003a ; Baker et al., 2008). Ces mêmes profils diurnes ont été aussi observés pour l'isopentane (traceur des émissions par évaporation liées principalement aux sources automobiles) et le benzène espèces liées principalement à des processus de combustion, d'évaporation de carburant et des solvants. Par ailleurs, pour le m/p-xylène, une variation diurne significative n'a pas été observée à l'Aspa et au site de siège Airparif alors que, sur le site des halles, sa variation diurne est plutôt comparable à la variation diurne du benzène.

En termes de niveaux de concentrations, les sites siège Airparif et Aspa montrent des teneurs comparables pour isopentane, benzène et m/p-xylène moins élevées à ceux enregistrées au site les Halles. En revanche, pour acétylène et éthylène, les teneurs au site les Halles et d'Aspa sont plutôt comparables et plus importantes qu'aux teneurs mesurées au site siège d'Airparif. Cependant, il est à noter que les niveaux de concentrations plus basses sur le site du siège Airparif ou les mesures ont commencé en décembre 2010 peuvent être la conséquence de l'application des stratégies de réductions des émissions et des directives qui ont un effet significatif sur les concentrations de polluants mesurées (section 7). Pour l'isoprène, un traceur lié principalement aux émissions biogéniques, sa variation diurne à Paris et sur les deux sites de mesures est plutôt comparable à la variation diurne de l'isoprène biogénique et à la variation diurne de la température et l'insolation. En revanche, à l'Aspa la variabilité de l'isoprène (légère double vague aux heures de pointe) peut être liée à la part issue des sources véhiculaires (Borbon et al., 2003b).

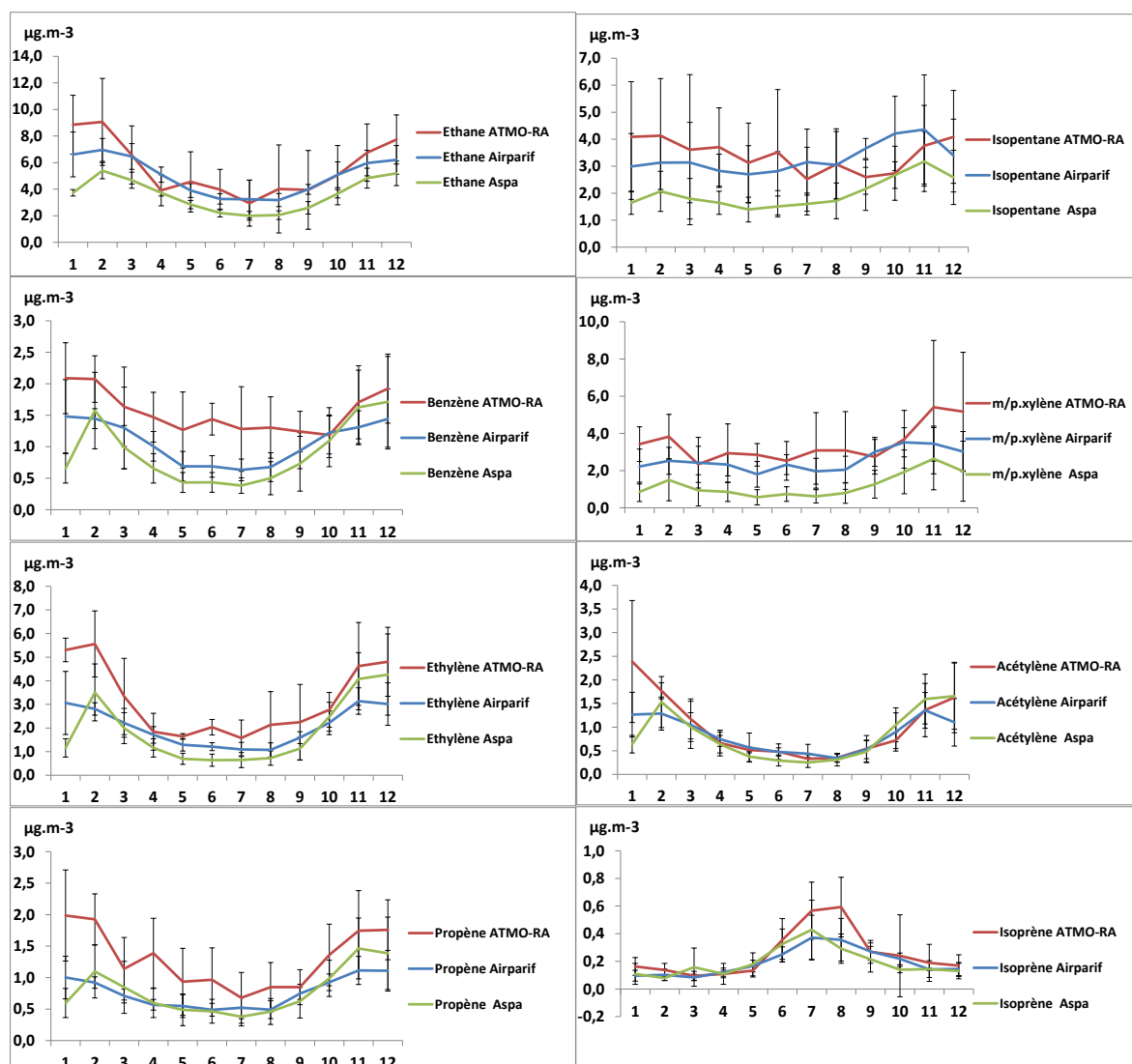


Figure 12. Profils saisonniers des concentrations en éthane, iso-pentane, benzène, m,p-xylène, éthylène, acétylène, propène et isoprène.

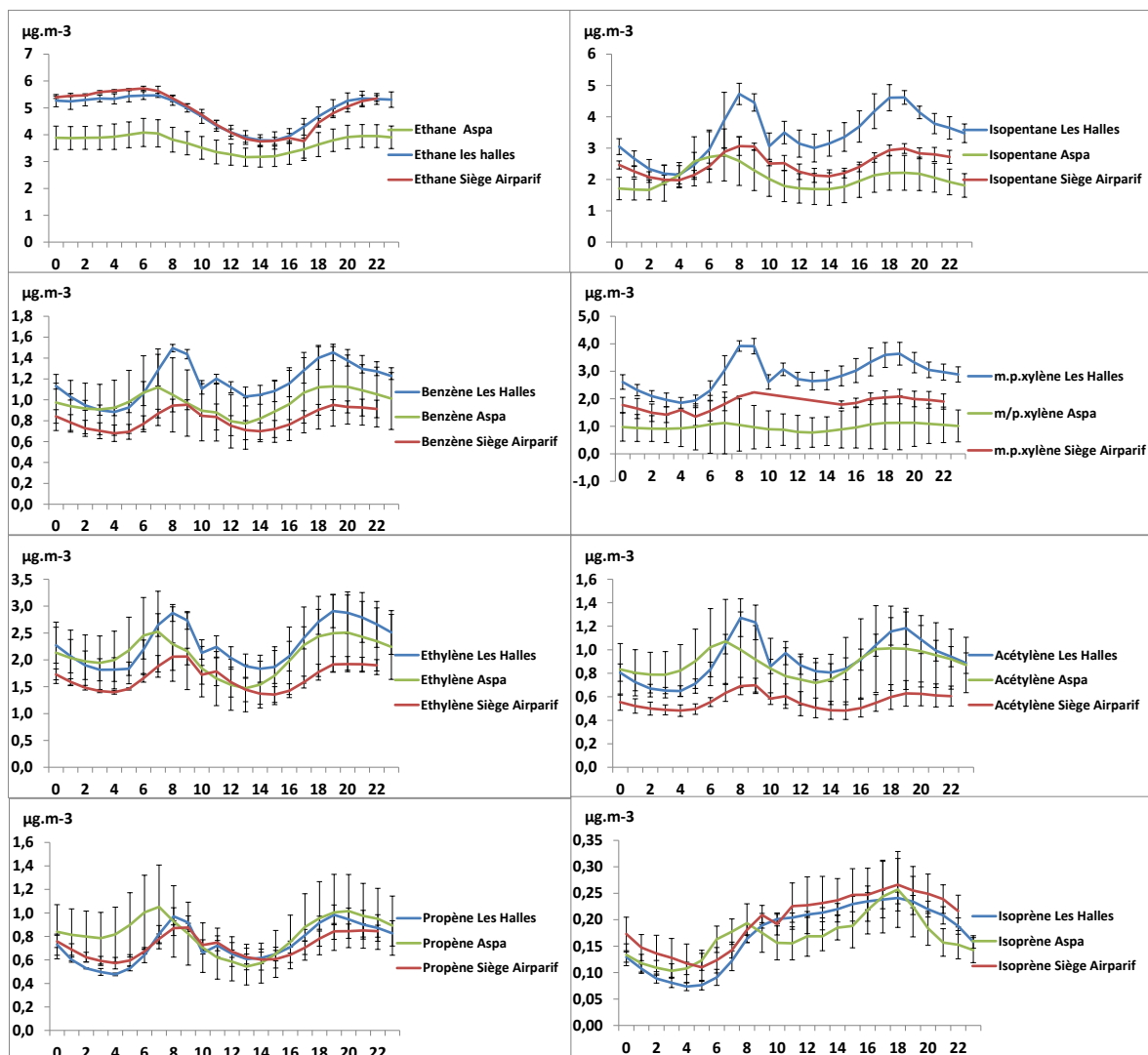


Figure 13. Profils horaires des concentrations en éthane, iso-pentane, benzène, m,p-xylène, éthylène, acétylène, propène et isoprène.

5. LA COMPOSITION EN HCnM SUR LES DIFFERENTS SITES

Le but est ici d'étudier la composition spatiale et temporelle des HCnM urbains sur les 4 sites à partir des données filtrées et pour deux périodes consécutives. Une première période entre 2002 et 2004 et une seconde période entre 2012 et 2013. Cette approche va permettre aussi d'évaluer la variabilité de la composition chimique en HCnM après 10 ans de mesures (2002/2004 et 2012/2013). D'abord, la variabilité de la composition urbaine en HCnM est comparée entre les différents sites. Ensuite, la variabilité saisonnière de cette composition urbaine en HCnM entre les saisons d'été et d'hiver est discutée. La Figure 14A présente le pourcentage de la répartition pour chaque famille HCnM des trois sites de mesures pendant l'été 2003 et l'hiver 2004 ou les mesures étaient simultanées sur les sites d'Airparif et de l'Aspa avec cependant une période différente pour ATMO-PACA (Marseille) car il n'y a aucune donnée disponible au cours de l'hiver 2004. Sur la partie B de cette même figure, le pourcentage de répartition pour chaque famille HCnM pendant l'été 2012 et l'hiver 2013 est présenté pour Airparif, Aspa et ATMO-RA. Cependant, il est à signaler que le pourcentage de répartition pour chaque

famille HCnM n'a pas été présentée pour ATMO-RA en 2003/2004 et pour ATMO-PACA en 2012/2013 car les mesures ont débuté en 2007 à ATMO-RA et ont été interrompues en 2004 à ATMO-PACA. Les composés aromatiques se réfèrent au toluène, éthylbenzène, (m/p)-xylènes, o-xylène, 1,3,5-triméthylbenzène and 1,2,4-triméthylbenzène, les alcènes C2-C5 à l'éthylène, propène, 1-butène, trans-2-butène, cis-2-butène, trans-2pentène et 1-pentène, les alcanes C2-C3 à l'éthane et au propane, et les alcanes C4-C8 à l'iso-butane, n-butane, iso-pentane, n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane. A noter que l'isoprène n'est pas inclut dans les alcènes car sa part anthropique est plus petite que sa part biogénique.

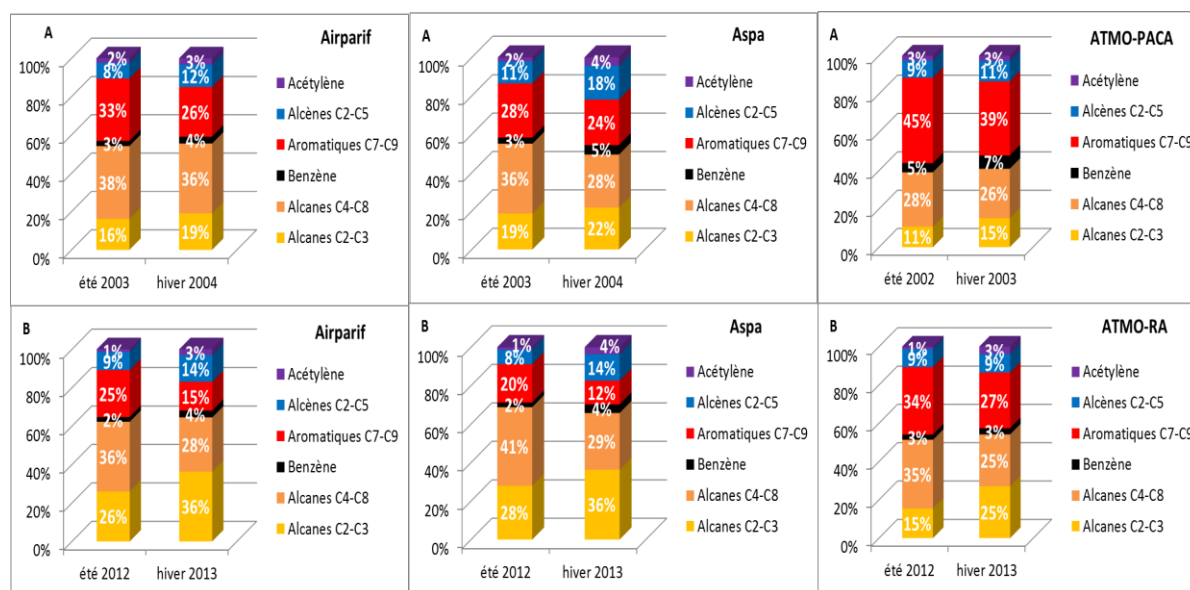


Figure 14. Composition en HCnM (% en volume) en été et hiver en 2003/2004 (A) et 2012/2013(B) à Airparif et Aspa, 2002/2003 à ATMO-PACA et 2012/2013 à ATMO-RA.

5.1 La variabilité spatiale de la composition ambiante en HCnM

La composition urbaine en HCnM est plutôt cohérente entre toutes les villes et ce indépendamment de la saison. La contribution des alcanes est la plus grande pour toutes les villes avec des contributions qui varient entre 39% et 73% et ceci indépendamment de la saison. Viennent ensuite les espèces aromatiques incluant le benzène (17-49 %), puis les alcènes (8-18 %) et les alcynes principalement constitués de l'acétylène (moins de 5 %). Ceci implique que les sources, les processus de transport et de déplétion photochimique qui affectent la distribution en HCnM dans des milieux urbains français sont globalement d'importances relatives comparables.

Étant donné le temps de transport sources récepteurs faible (moins d'une heure) en zone urbaine, la distribution d'HCnM ambiante dans toutes les villes est principalement dominée par un mélange de sources urbaines de compositions proches dans les différentes villes. Comme déjà rapporté dans des zones urbaines européennes et dans le monde entier (Borbon et al., 2001, 2003a et b; Derwent et al., 1996; Parrish et al., 2009; Von Schneidmeyer et al., 2010), les sources primaires d'HCnM incluent surtout les émissions des échappements de carburants des essences pour > C3-NMHC (Borbon et al., 2013), l'utilisation de gaz naturel pour C2-C3 alcanes et l'évaporation de

carburants (C4-C9). L'utilisation de solvants est aussi également reportée (Gaimoz et al., 2011)

5.2 La variabilité saisonnière de la composition ambiante en HCnM

La composition de l'air urbain en HCnM change sensiblement entre l'été et l'hiver dans toutes les villes comme vu sur la Figure 14. En hiver, un enrichissement de la fraction de produits de combustion (alcènes et l'acétylène) par rapport à l'été est observé pour Airparif, l'Aspa, ATMO-PACA et ATMO-RA, respectivement. La même tendance est observée pour les alcanes en C2-C3 associés à la fraction liée à l'utilisation de gaz naturel (éthane et le propane) avec une augmentation pouvant atteindre 10 % et pour le benzène dans toutes les villes avec une augmentation jusqu'à 2 % à l'exception du site d'ATMO-RA avec des contributions inchangées pour le benzène entre l'été et l'hiver. Au contraire, en été, un enrichissement dans la fraction non brûlée des essences est observée pour les alcanes en C4-C8 et les composés aromatiques > C7. En comparant les deux périodes (2003/2004) et (2012/2013) à Airparif et l'Aspa, on note une augmentation de la contribution des alcanes en C2-C3 et une diminution de la contribution des composés aromatiques et pour les deux sites de mesures. Par ailleurs, la variabilité saisonnière entre l'été et l'hiver durant les deux périodes (2003/2004) et (2012/2013) est plutôt comparable.

Ces changements saisonniers sont dus aux modifications dans des types de sources ou dans la composition de ces sources. Étant donné de la nature des composés affectés par la saisonnalité, la contribution supplémentaire de sources de combustion en hiver et de pertes par évaporation en été est soupçonnée et sera discutée dans le paragraphe suivant. La composition en HCnM observée à Marseille est peu affectée par la saisonnalité des émissions mis à part pour le benzène et les alcanes en C2-C3. Cette tendance ne peut pas être confirmée pendant les années suivantes parce que la mesure en continu a été stoppée.

6. COMPOSITION URBAINE EN HCnM ET ANALYSE AU REGARD DES SIGNATURES DE PLUSIEURS SOURCES

Le but est d'étudier qualitativement la composition des sources potentielles qui affectent la distribution des HCnM et leur variabilité saisonnière dans des atmosphères urbaines françaises en compilant des profils d'émission pertinents trouvés soit dans la littérature ou établis lors de campagnes de terrain. Les différents profils de source d'émission discutés ci-dessus sont présentés sur la Figure 15 pendant l'été et l'hiver et selon les différentes classes d'hydrocarbures.

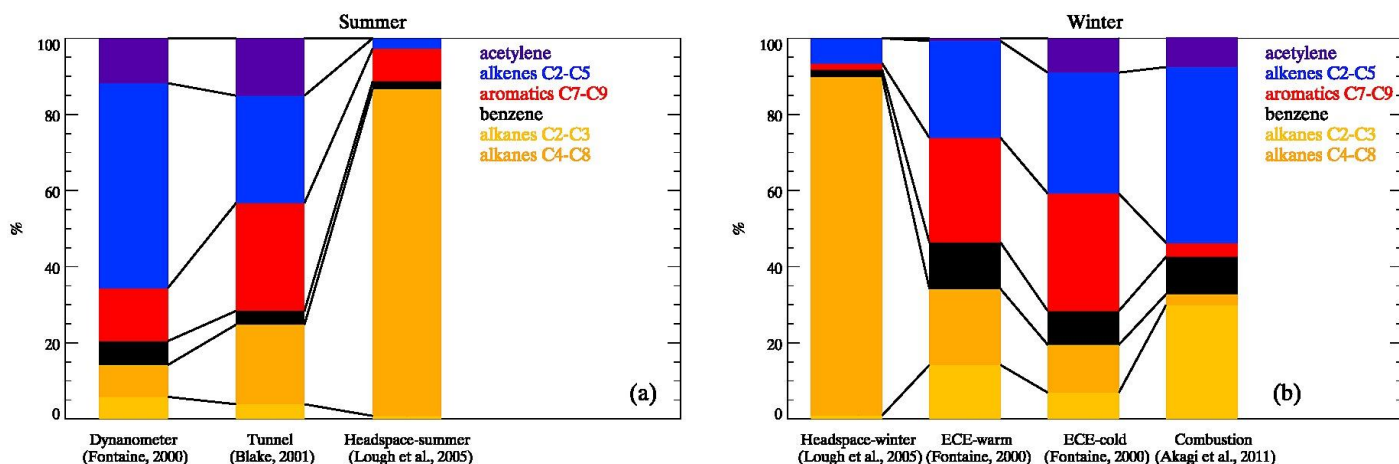


Figure 15. Composition en HCnM (% en volume) de profils de sources d'émission représentatives collectés à partir d'études antérieures. La figure 15a illustre l'enrichissement des alcanes C4-C8 du profil associé à l'évaporation comparativement aux émissions associées aux échappements automobiles tel qu'observé en été en France. La figure 15b montre l'enrichissement des émissions "démarrage à froid" et sources de combustion autres que le trafic pour les composés associés à la combustion comme observé en hiver en France.

Les émissions de l'échappement automobile: Les facteurs d'émission aux pots d'échappement des véhicules ont été déterminés par Fontaine (2000) - et rapportés par Borbon et al. (2003b) - au travers des résultats établis via une étude menée sur banc à rouleaux et concernant la flotte des véhicules français roulant de l'année 2000. Les profils d'émission combinent les facteurs d'émission des voitures particulières essence catalysées, non catalysées et diesel non catalysés pondérées par les pourcentages de ces motorisations dans la flotte urbaine roulante en France en 2000. Dans le profil d'émission mis à jour rapporté ici, les véhicules diesel représentent 70 % de la flotte des voitures particulières roulantes tandis qu'ils ne représentent que 16 % dans l'étude par Borbon et al. (2003b). En hiver, le profil d'émission à l'échappement des véhicules distingue le démarrage à froid et les émissions à chaud en considérant des résultats issus du cycle de conduite européen (ECE) avec notamment l'ECE-froid et l'ECE-chaud.

Les pertes évaporatives : L'évaporation de l'essence se réfère habituellement aux émissions des véhicules (pertes diurnes, pertes en roulage à chaud) et aux émissions des centres de stockage d'essence. Ici, sont prises en considération les concentrations en HCnM déterminées dans un tunnel à Marseille pendant la campagne de 2001 ESCOMPTÉ (Cros et al., 2004) avec dix canisters de 2L en acier inoxydable et dont les échantillonnages ont été réalisés par l'Université de la Californie et analysés par GC-FID et des techniques GC-MS (le détail du système analytique peut être trouvé dans Barletta et al. (2011)). Le profil résultant est donc résultant d'échappement de tuyau d'échappement et de pertes évaporatives en roulage. De plus, la composition des vapeurs de l'espace de tête de carburants distribués aux États-Unis dans le Middle West en été (profil été

d'espace de tête) et hiver (profil hiver d'espace de tête) par Lough et al. (2005) est rapporté.

Même si ce profil ne peut pas être représentatif de la composition de carburants distribués en France, il fournit au moins une empreinte pertinente des familles chimiques majeures.

Les sources de combustion autres que le trafic : Une influence de sources de combustion supplémentaires est soupçonnée en hiver. La littérature disponible rapporte seulement les profils des émissions de combustion de biomasse. Ici est reporté le profil d'émission de combustion de bois en cheminée représentatif de la combustion du bois résidentielle dans les régions tempérées (Akagi et al., 2011). Même si ce profil n'est pas représentatif de tous les types de combustion domestique, il fournit une idée de la composition de la source combustion autre que les émissions de combustion de combustible fossile.

Sur la figure 15b, les profils « bancs à rouleaux » (*Dynamometer*), issus de mesures en tunnel (*Tunnel*) et de l'espace de tête en été (*Headspace Summer*) sont représentés. Ils montrent l'enrichissement progressif en alcanes >C4 et en aromatiques > C7 dans les d'émissions associées au trafic (*Tunnel*) et les vapeurs d'essence comparativement aux émissions associés à l'échappement automobile (*Dynamometer*). L'enrichissement est cohérent avec les changements observés dans la composition en HCnM d'atmosphères urbaines françaises présentée sur la figure 14A et 14B.

Sur la figure 15b, les profils de l'espace de tête en hiver (*Headspace Winter*), des cycles ECE-chaud et froid (*ECE-warm et ECE-cold*) et de la combustion (*combustion*) sont présentés. Ils mettent en évidence un enrichissement des émissions démarrage à froid de véhicules et combustion domestique pour l'acétylène, les alcènes et les alcanes en C2-C3 comparativement aux émissions « démarrage à chaud » des véhicules. Ces résultats sont en accord avec les changements observés en hiver dans la composition en HCnM des atmosphères urbaines françaises présentée sur la figure 14A et 14B.

Malgré les changements saisonniers observés, la composition en HCnM globale dans des atmosphères urbaines françaises montre la signature claire des émissions associées à l'échappement du trafic automobile indépendamment de la saison.

7. ETUDE DES RATIOS URBAINS EN COV

Le but de cette approche est de montrer l'effet de la saisonnalité de la composition urbaine en NMHC sur les valeurs des ratios entre différentes espèces. Pour cela, nous avons analysé des ratios ambiants à la fois sur Paris (Airparif) et Strasbourg (Aspa) pendant des périodes de mesure récentes : été 2009 et hiver 2010. Cette étude de ratio n'a pas été effectuée pour Lyon car les mesures ont été faites selon un pas de temps hebdomadaire ce qui donne un nombre de points statistiquement trop faible pour faire ce genre d'analyse.

7.1 Méthodologie

Une méthode généralement utilisée pour déterminer les ratios est d'utiliser une régression orthogonale pour calculer la pente du nuage de points entre deux composés, ici un COV particulier et l'acétylène considéré comme traceur des processus de combustion. Comme montré par Warneke et al. (2007) et par Borbon et al. (2013), la distribution du nuage de points à partir des observations de terrain peut être affectée par la photochimie, particulièrement en période estivale. Nous avons comparé les jeux de données de nuit et de jour à Paris et Strasbourg à la fois pendant l'été et pendant l'hiver. Les comparaisons montrent que les nuages de points le jour et la nuit sont relativement en accord pour les deux saisons, ce qui indique que les ratios sur les sites d'observations ne sont pas (ou peu) affectés par la photochimie.

Nous avons aussi comparé les différences relatives entre les jeux de données de jour et de nuit et les vitesses de réaction avec le radical hydroxyle (OH) rapportées par Atkinson et Arey (2003). La comparaison indique que la différence n'est pas dépendante de la durée de vie atmosphérique des espèces au regard de leur réaction avec le radical OH et ainsi les données de jour et de nuit peuvent être utilisés ensemble pour déterminer des ratios à l'émission.

Les nuages de points de quelques COV sélectionnés vis-à-vis de l'acétylène pour Paris et Strasbourg sont présentés sur la *Figure 16*. La régression orthogonale sur les données est présentée par les droites pleines. Comme attendu à partir des analyses précédentes, les nuages de points suggèrent que les ratios à l'émission soient affectés par la saisonnalité des émissions, mais pas de manière identique pour toutes les espèces. Les nuages de points sont globalement plus dispersés en hiver suggérant l'effet d'un mélange plus complexe des sources d'émission comparativement à l'été. Ces valeurs seront discutées dans le paragraphe suivant.

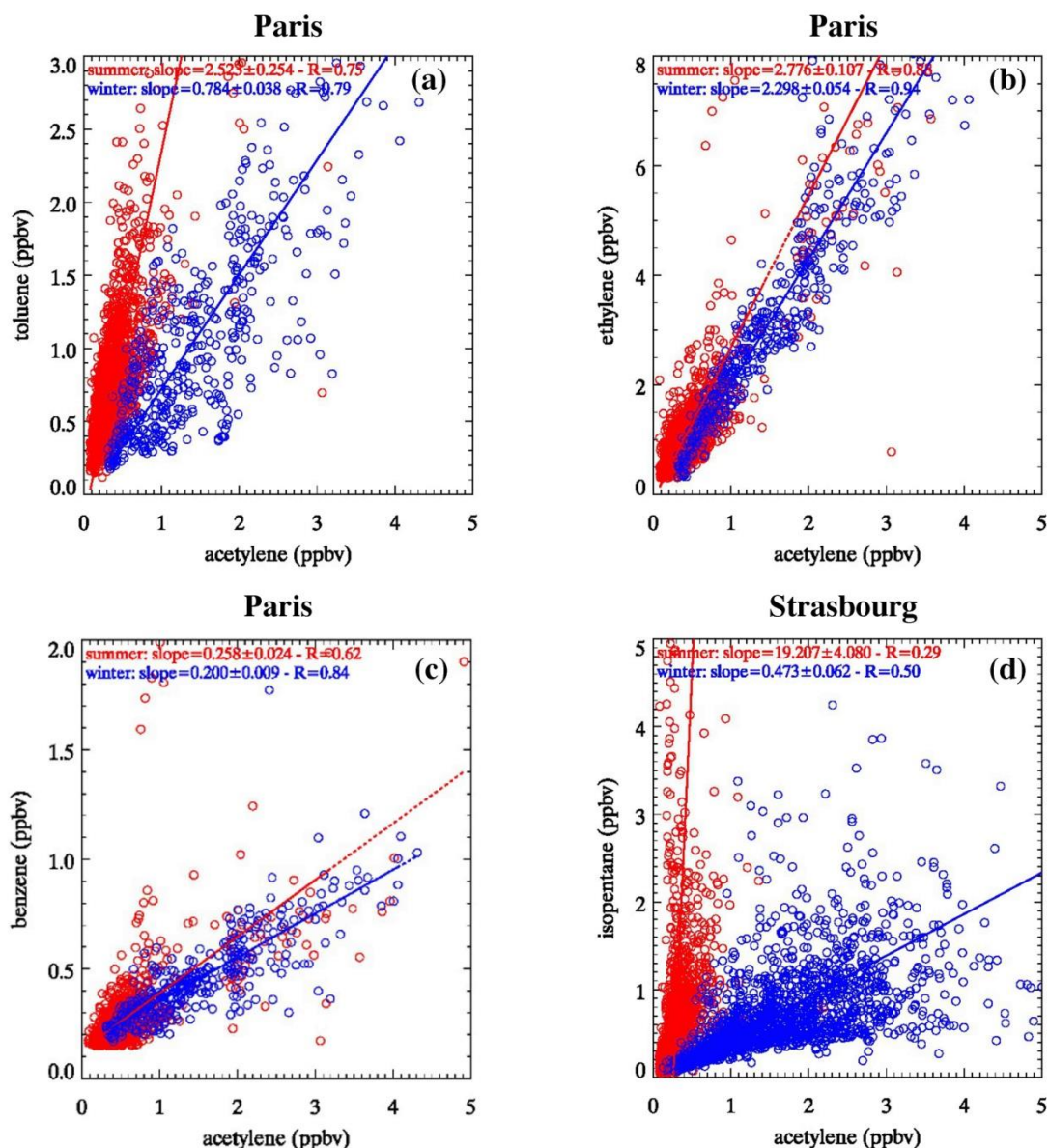


Figure 16. Nuages de points d'HCnM sélectionnés en fonction de l'acétylène sur Paris (a, b and c) et Strasbourg (d) pendant l'été 2009 et l'hiver 2010. La régression orthogonale est également présentée pour chaque saison. La pente, l'écart type (ppbv/ppbv) and le coefficient de corrélation sont indiqués sur chacune des figures et chaque saison.

La Figure 16d (Iso-pentane en fonction de l'acétylène à Strasbourg) montre un exemple de nuage de points bidirectionnel, en particulier en été aussi observé pour tous les alcanes, l'éthylène, le propène, le toluène et les (m+p)-xylènes. Les points qui ne se trouvent pas dans la distribution principale de points se réfèrent à des niveaux extrêmement hauts pour l'iso-pentane. En utilisant la régression orthogonale, les différents COV et l'acétylène sont considérés comme étant interdépendants, qui n'est pas vrai, comme illustré ici, pour l'isopentane. Nous avons donc décidé d'analyser les données avec une régression linéaire simple, qui minimise les effets des niveaux extrêmement hauts. La pente résultante de la courbe d'ajustement donne une valeur de ratio typique

du mélange des émissions urbaines. Dans la suite, les ratios à l'émission sont obtenus en calculant la régression linéaire lorsque les nuages de points sont bidirectionnels.

7.2 Comparaison des ratios urbains à l'émission

Les ratios d'émission urbains des principaux COV relativement à l'acétylène en été 2009 et hiver 2010 sont rapportés dans le *Tableau 10* pour Paris et Strasbourg et sont quantitativement comparés sur la *Figure 17*. Les rapports des ratios d'émission entre les différents jeux de données ont été calculés pour chaque groupe de COV et leurs moyennes géométriques sont rapportées sur la *Figure 17*.

Comparaison sur une base spatiale : Sur la *Figure 17a*, les ratios à l'émission urbains calculés à partir de l'ensemble de données collectées sur Paris sont comparés à ceux déterminés par Borbon et al. (2012) à partir d'un jeu de données cohérent dans le temps et collecté sur un autre site urbain à Paris dans le cadre de la campagne associée au projet MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation). Les ratios à l'émission entre Paris et Paris-MEGAPOLI sont en accord avec un facteur de 1.5 pour la plupart des HCnM. Étant donné l'incertitude attendue pour les mesures en HCnM utilisant des techniques différentes et réalisées par des groupes différents, les ratios à l'émission déterminés sont ici peuvent être considérés comme représentatifs du mélange d'émissions urbaines dans la région de Paris.

Sur les *Figure 17b* et *17c*, les ratios à l'émission déterminés à Paris sont comparés à ceux déterminés à Strasbourg pendant l'été et l'hiver, respectivement. Les ratios à l'émission urbains entre Paris et Strasbourg sont généralement en accord dans un facteur d'environ 2, à l'exception des composés aromatiques C7-C9 indépendamment de la saison. Étant donné le facteur de 1.5 dans la composition urbaine en COV à Paris (*Figure 17a*), la composition relative en COV semble assez semblable entre les deux villes pour les alcènes, les alcanes et le benzène. Ce comportement à Paris déjà décrit et discuté antérieurement par Borbon et al. (2013) pourrait être dû à l'abondance plus grande de COV aromatiques dans l'essence distribuée dans la région de Paris ou à la proportion plus élevée de véhicules deux-roues.



NMHC	Paris (AIRPARIF)		Strasbourg (ASPA)	
	été 2008/2009	hiver 2010	été 2009	hiver 2010
éthane	7.16 (0.35)	3.75 (0.11)	1.74 (0.33)*	1.12 (0.07)*
propane	2.95 (0.13)	0.32 (0.04)	1.67 (0.17)*	0.81 (0.06)*
n-butane	2.67 (0.21)	0.82 (0.04)	2.03 (0.17)*	0.57 (0.04)*
i-butane	1.58 (0.11)	0.41 (0.02)	0.87 (0.09)*	0.32 (0.02)*
n-pentane	0.76 (0.06)	0.18 (0.01)	0.98 (0.09)*	0.24 (0.02)*
i-pentane	3.00 (0.28)	0.40 (0.02)	1.77 (0.17)*	0.34 (0.03)*
n-hexane	0.32 (0.02)	0.08 (0.01)	0.22 (0.03)*	0.05 (0.01)
n-heptane	0.17 (0.01)	0.062 (0.004)	0.07 (0.02)*	0.023 (0.003)
n-octane	0.033 (0.003)	0.011 (0.003)	nd	nd
i-octane	0.18 (0.01)	0.07 (0.01)	0.07 (0.01)	0.016 (0.002)
éthylène	2.78 (0.11)	2.30 (0.05)	1.65 (0.12)*	2.01 (0.06)*
propène	0.60 (0.03)	0.38 (0.02)	0.70 (0.07)*	0.29 (0.02)*
1-butene	0.06 (0.01)	0.04 (0.003)	0.06 (0.01)	0.04 (0.01)
benzène	0.26 (0.02)	0.20 (0.01)	0.17 (0.04)	0.23 (0.02)
toluène	2.52 (0.25)	0.78 (0.04)	0.69 (0.04)*	0.17 (0.01)
(m+p)-xylènes	0.88 (0.09)	0.31 (0.01)	0.28 (0.03)*	0.06 (0.01)
o-xylène	0.24 (0.01)	0.10 (0.01)	0.07 (0.01)	0.021 (0.003)
éthylbenzène	0.17 (0.01)	0.09 (0.01)	0.04 (0.01)	0.020 (0.003)
1,2,3-triméthylbenzène	0.12 (0.01)	0.05 (0.01)	nd	nd
1,2,4-triméthylbenzène	0.17 (0.01)	0.05 (0.004)	nd	nd
1,3,5-triméthylbenzène	0.062 (0.003)	0.023 (0.002)	nd	nd

Tableau 10. Ratios à l'émission urbains (ppbv/ppbv) des HCnM relativement à l'acétylène pour Paris and Strasbourg obtenus en calculant une régression orthogonale sur les données d'été et d'hiver. L'écart-type est indiqué entre parenthèses

nd: non déterminé

*: le ratio à l'émission est obtenu en calculant une régression linéaire (voir le § 7.1 pour l'explication)

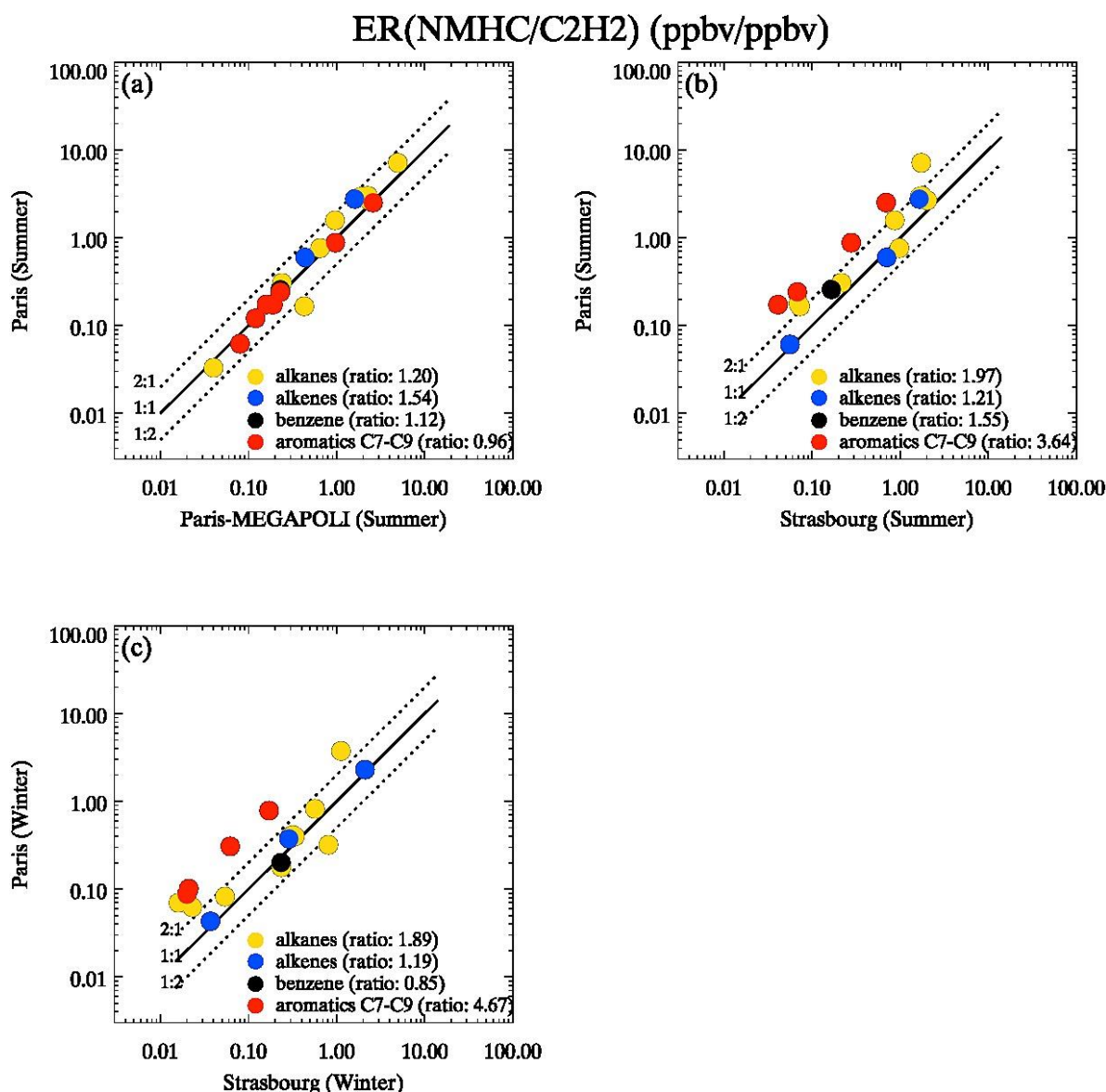


Figure 17.(a): Comparaison des ratios à l'émission pour les HCnM relativement à l'acétylène mesurés à Paris comparativement à ceux mesurés pendant la campagne MEGAPOLI été 2009 (Paris-MEGAPOLI); (b) and (c): Comparaison des ratios à l'émission relativement à l'acétylène mesurés à Paris et Strasbourg pour l'été 2009 et l'hiver 2010, respectivement. Les valeurs des rapports sont données par la moyenne géométrique des ratios entre Paris et Paris-MEGAPOLI et Paris et Strasbourg chaque groupe de COV

Comparaison sur une base saisonnière : Les ratios à l'émission rassemblés dans le Tableau 10 sont légèrement affectés par la saisonnalité des émissions pour le benzène et les alcènes indiquant leurs sources communes d'émission associées à la combustion de combustibles fossiles indépendamment de la saison. A l'opposé, les ratios à l'émission des autres COV sont, en moyenne, 3 fois plus élevés en été qu'en hiver. Ceci est probablement lié à un effet combiné des émissions renforcées d'acétylène en hiver et des autres NMHC en été. A noter que le ratio à l'émission en éthane et propane est aussi plus élevé en été suggérant que les ratios à l'émission sont plutôt contrôlés par des

changements saisonniers d'émissions en acétylène et par la source associée de manière générale aux fuites de gaz naturel plus importantes pour ces deux espèces en été. Pour les alcanes C4-C5 et les aromatiques C7-C9 qui montrent des différences saisonnières maximales (3 à 7 fois plus haut), la contribution supplémentaire de l'évaporation des essences en été peut être soupçonnée comme déjà suggéré dans la *Figure 15*. Ces derniers résultats montrent que les ratios à l'émission déterminés sur une base saisonnière reflètent les changements saisonniers d'émissions des sources et peuvent être des métriques utiles pour évaluer et mieux contraindre les inventaires d'émission résolus dans le temps.

Nos résultats renforcent et prolongent ceux rapportés par Borbon et al. (2013). Les ratios à l'émission, jusqu'ici urbains, ont été toujours déterminés pour une saison, habituellement l'été, tandis que notre étude indique des changements saisonniers importants des valeurs des ratios à l'émission en zone urbaine. Par conséquent, les ratios d'émission calculés dans cette étude et rapporté dans le *Tableau 10* peuvent être utilisés avec confiance pour contraindre les inventaires d'émission régionaux sur une base saisonnière et indépendamment de la zone urbaine.

8. ANALYSE DES TENDANCES

Dans cette partie, les tendances des séries chronologiques ont été étudiées par l'intermédiaire du test statistique non-paramétrique Sen & Mann-Kendall. Ce test statistique robuste est recommandé par la WMO (World Meteorological Organisation, Siros, 1998) pour détecter la présence de tendance au sein d'une série chronologique et a été employé dans plusieurs études de tendances dans le domaine de la qualité de l'air (Holland et al., 1999 ; de Leeuw, 2000 ; Simmonds et al., 2004 ; Sicard, 2006 ; Sauvage et al 2009, Pascaud, 2013).

8.1 Méthodologie

Ce test statistique se base sur le fait que si on possède une séquence d'observations X_i , la série chronologique peut être écrite sous la forme suivante :

$$X_i = f(t_i) + E_i$$

Où $f(t_i)$ est une fonction monotone croissante ou décroissante et E_i représente les résidus. Deux hypothèses sont alors effectuées ; H_0 (les observations X_i présentent aucune tendance et H_1 (les observations X_i présentent une tendance monotone croissante ou décroissante).

Si le nombre d'observations est <10 , le test statistique noté S est utilisé et se calcule selon la formulation suivante :

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{Sgn}(x_j - x_k) \quad (\text{Sgn signifie le signe})$$

Où x_j et x_k sont les valeurs annuelles saisonnières ou mensuelles de l'année j et k avec $j > k$. Lorsque $S > 0$, une tendance monotone croissante est détectée alors que lorsque $S < 0$, la tendance monotone est décroissante. Si le nombre d'observations est > 10 , le test de l'approximation normale Z est alors utilisé et se calcule à partir de la variance de S ($Var(S)$) selon la formulation suivante :

$$Var(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^q tp(tp-1)(2tp+5)}{18}$$

Où q est le nombre de rang ex aequo (même rang dans un classement), tp le nombre des valeurs dans le $p^{ième}$ groupe et n est le nombre de données non-manquantes. Les valeurs de S et $Var(S)$ sont alors utilisées pour le calcul du test statistique Z et qui s'écrit sous la forme suivante :

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{Var(S)}} / si S > 0 \\ 0 / si S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{Var(S)}} / si S < 0 \end{cases}$$

Si $Z > 0$, une tendance monotone croissante est détectée alors que si $Z < 0$, la tendance monotone est décroissante. Ce test permet aussi d'évaluer la magnitude de cette tendance qui est calculée par le coefficient Q de Sen en considérant que $f(t)$ est égale à :

$$f(t) = Q.t + B$$

Avec Q la pente et B une constante de la droite. Le taux de changement T annuel en % est alors déterminé par le ratio de Q/B multiplié par 100. Le taux de significativité α calculée à partir d'une fonction de distribution normale constitue la probabilité de rejeter H_0 (les observations X_i présentent aucune tendance) quand celle-ci est vraie. Il est alors associé au taux de changement, plus α est petit, plus la tendance est alors significative. En utilisant le logiciel de MAKESENS 1.0, le taux de changement est codifié par *** pour $\alpha=0.001$ (intervalle de confiance à 99,9%) ; ** pour $\alpha=0.01$ (intervalle de confiance à 99%) ; * pour $\alpha=0.05$ (intervalle de confiance à 95%) et + pour $\alpha=0.1$ (intervalle de confiance à 90%) et pas de code si $\alpha > 0.1$.

8.2 Paramétrisation des données d'entrées

En utilisant le logiciel MAKESENS 1.0, l'étude de tendances des concentrations en HCnM a été menée avec le test de Mann-Kendall en utilisant des données de mesures annuelles de 2003 à 2014 pour Airparif, 2002 à 2014 pour l'Aspa et de 2007 à 2014 pour ATMO-RA. Pour effectuer le test de Mann-Kendall sur ces données de mesures annuelles, la moyenne annuelle des données de concentrations mensuelles par espèce, site et année a été déterminée. Les années pour lesquelles un taux de représentativité des moyennes mensuelles supérieur ou égal à 75% (9 mois sur les 12 mois de l'année contiennent un taux de représentativité $\geq 75\%$) ont été uniquement reportées. Par ailleurs, une analyse annuelle des tendances a aussi été effectuée avec un taux de représentativité mensuel égal à 100% (12 mois de l'année contiennent un taux de représentativité $\geq 75\%$) pour comparaison.

Afin de s'affranchir de la saisonnalité, le test de Mann-Kendall a été appliqué aux données mensuelles de janvier à décembre. Par ailleurs, et pour chaque composé et chaque site de mesures, des tendances mensuelles mois par mois ont été calculées. Les valeurs moyennes mensuelles prises en considération sont issues des bases de données après écartement des valeurs atypiques (Tableau 8). Ainsi, les valeurs mensuelles ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pour lesquelles le taux de représentativité est supérieur ou égal à 75% ont été uniquement utilisées dans l'analyse des tendances. Les espèces pour lesquels le taux de significativité α de la tendance est inférieur ou égale à 0,1 (intervalle de confiance à 90%) ont été présentées dans les résultats. Dans les paragraphes suivants, les résultats obtenus pour les tendances annuelles puis mensuelles sont présentées. Dans une dernière partie, ces tendances obtenues en zone urbaine sont analysées au regard de ce qui peut être observé en site de fond.

8.3 Résultats des tendances annuelles

Les résultats des tendances annuelles sur les 3 sites de mesures avec un taux de représentativité de 100% ne présentent pas un taux de significativité α inférieur ou égal à 0,1 pour aucune des espèces à l'exception du 1,3 butadiène sur le site de d'ATMO-RA qui montre plutôt une tendance monotone décroissante avec un taux de significativité $\alpha = 0,1$ et un taux de changement annuel T de -11%.

En considérant uniquement les données avec un taux de représentativité de 75% des moyennes mensuelles, les résultats obtenus pour Airparif ne montrent aucune tendance significative pour aucune des espèces. A l'Aspa, une tendance significative monotone décroissante a été observée pour le benzène (-5%). Des tendances décroissantes sont également observées pour le butane, l'isobutane et l'isopentane (-2 à -7%). Ces espèces sont principalement associées à l'évaporation d'essence. Les traceurs liés à des processus de combustion (Figure 18) et aux sources automobiles telles que l'acétylène, éthylène, propène et butène (-1 à -6%) sont également à la baisse. A ATMO-RA, plusieurs espèces présentent également des tendances monotones décroissantes avec des taux de changement annuels variant entre -4% et -11% : le benzène (-4%), le pentène (-11%), l'isopentane (-10%) et le 1,3 butadiène (-10%).

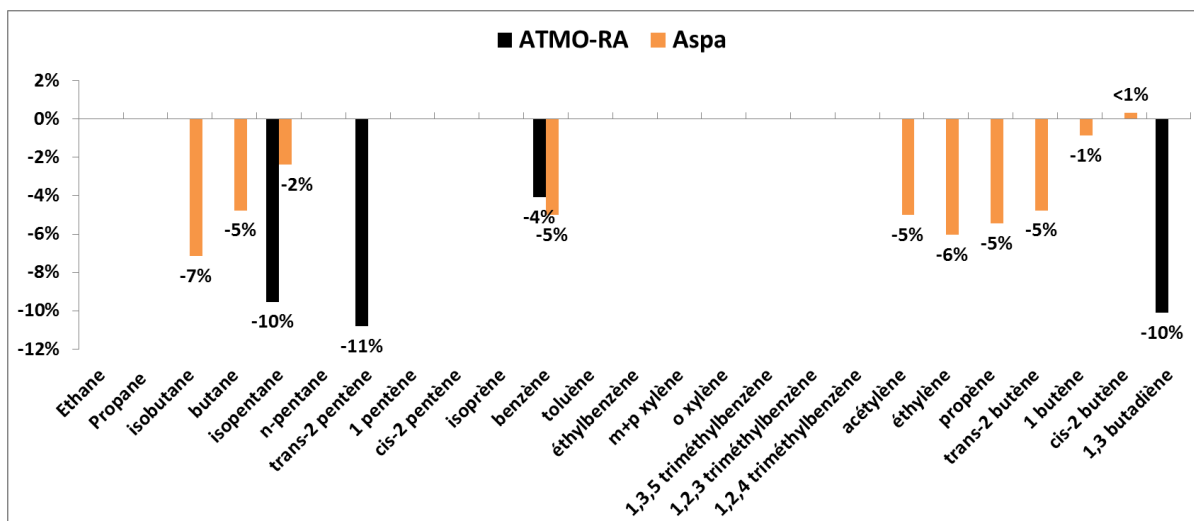


Figure 18. Taux de changement annuel « T » (%) à l'Aspa et ATMO-RA.

La diminution des niveaux de concentration en benzène, avec des taux qui varient de 4 à 5% sur les deux sites de mesures (ATMO-RA et Aspa), peut être associée à la politique de réduction des concentrations en benzène effectuée afin de répondre à la directive européenne 2000/69/CE qui limite la concentration moyenne annuelle du benzène dans l'air à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ et à la limitation de sa concentration dans les carburants à 1% en volume suite à la mise en application de la directive 1998/70/CE. Pour le butane, l'isobutane et l'isopentane, les tendances à la baisse peuvent être liées en partie à la décroissance significative de la contribution des véhicules essence du parc automobile français mais aussi à l'optimisation des procédés de stockage et distributions des carburants suite au décret 2001-379. Par ailleurs, en Ile-de-France, la contribution aux kilomètres parcourus au trafic routier pour les véhicules à essence a diminué de 37% en 2000 à 21% en 2010 alors que celle des véhicules diesel a augmenté dans le même temps de 34% à 50%.

Pour les traceurs liés au processus de combustion et l'échappement des sources automobiles, leur tendance à la baisse est liée en partie à l'introduction des normes d'émission « Euro » qui limitent les rejets de polluants des moteurs à combustion. En effet, les véhicules Euro 3 et Euro 4 qui étaient inexistant en 2000 représentaient en 2010 71% des véhicules particuliers, 69% des véhicules utilitaires, 75% des poids lourds et 65% des bus et cars (Airparif, 2013). L'absence de tendance observée pour Airparif est liée au manque de représentativité des moyennes annuelles en raison d'un nombre important de données manquantes. Pour cela, une analyse des tendances mensuelle de janvier à décembre paraît sans doute nécessaire afin de s'affranchir de la saisonnalité des tendances et d'apporter une meilleure robustesse aux résultats obtenus.

8.4 Résultats des tendances mensuelles

En appliquant le calcul des tendances mois par mois de janvier à décembre entre 2003 et 2014 à Airparif, 2002 à 2014 à Aspa et 2007 à 2014 à ATMO-RA (Figure 19), on note des tendances significatives à la baisse à Airparif pour **l'acétylène** d'octobre à février et en mai et juin avec un % de décroissance annuel de l'ordre de 5 à 6% allant jusqu'à 8% pour le mois d'octobre. A l'Aspa, une tendance décroissante a été observée pour presque tous les mois à l'exception du mois de mars avec des maxima plutôt atteints en période estivale (7%) par comparaison à des valeurs de taux de changement de 5% obtenus pour le reste de l'année. Par ailleurs, des tendances non-significatives (NS) à la baisse (Figure 19) ont été observées à Airparif pour le reste de l'année à l'exception du mois de février de façon compatible avec les tendances significatives (S). **Pour les autres espèces liées à des processus de combustion telles que l'éthylène et le propène**, des tendances mensuelles à la baisse ne présentant pas une saisonnalité remarquable ont été observées l'Aspa alors que à Airparif et ATMO-RA des tendances décroissantes significatives ont été observées (Figure 19) pendant quelques mois de l'année (janvier, mai et août pour l'éthylène et mai et novembre pour le propène).

Pour le butane, isobutane et isopentane, des tendances à la baisse significatives ont été observées à l'Aspa et Airparif et pour plusieurs mois de l'année alors que à ATMO-RA, ces tendances décroissantes ont été observées uniquement pour l'isopentane de janvier à mai avec un taux de changement en % supérieur à celui reporté à Airparif et Aspa ce qui met en évidence l'amélioration des procédés de distribution et de stockage des carburants ainsi que la diminution significative de la contribution des véhicules essence du parc automobile Français entre 2002 et 2014.

Les composés aromatiques sont quant à eux généralement associés à différents type de sources, comme celles liées à la combustion en général (transport ou chauffage) ou celles du secteur « usage de solvants ». Le **toluène** montre des concentrations qui tendent à décroître significativement à Airparif et l'Aspa de façon assez comparable (5 et 7%). Les **autres espèces aromatiques** telles que les méta et para-xylènes et l'éthylbenzène à Airparif et l'Aspa suivent une évolution comparable à celle du toluène. L'amélioration des processus de combustion, les objectifs de réduction et les règles d'usage des solvants (directive européenne 1999/13/CE) sont parmi les éléments d'explication. Pour le **benzène**, un polluant réglementé car cancérigène, les concentrations mesurées diminuent significativement sur les 3 sites de mesures avec des taux de changements plus importants en août et septembre à l'Aspa et en janvier à ATMO-RA de l'ordre de 9% ce qui montre l'efficacité des stratégies de réduction des émissions du benzène mis en place par l'intermédiaire des directives européennes. Les résultats permettent de confirmer que la non-détection des tendances annuelles sur Airparif n'est pas liée à l'absence des tendances significatives mais plutôt au manque de représentativité des moyennes annuelles.

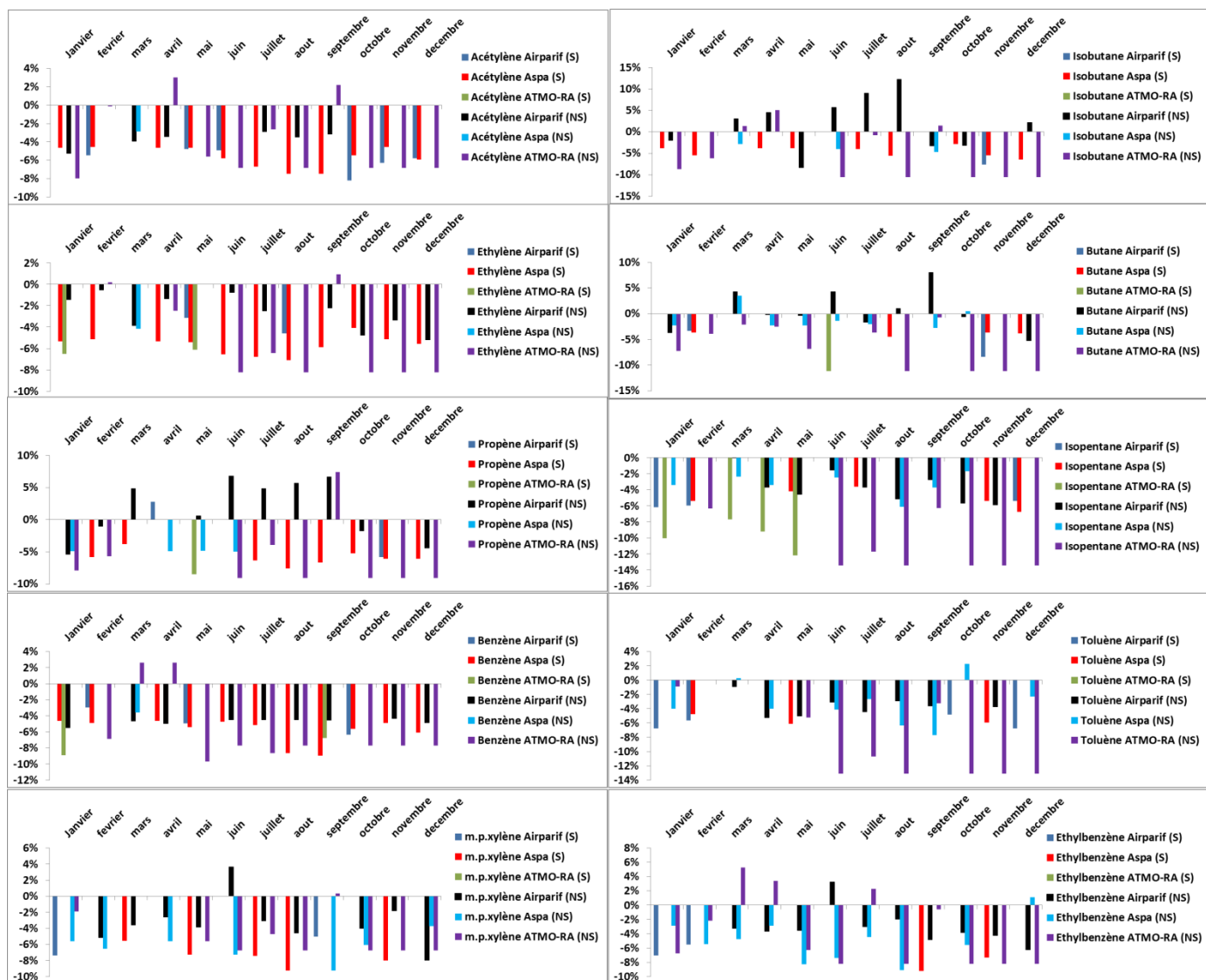


Figure 19. Le taux de changement mensuel « T » à Airparif, Aspa et ATMO-RA.

S : espèces qui possèdent une tendance significative S ($\alpha \leq 0.1$)

NS : espèces qui possèdent une tendance non-significative NS ($\alpha > 0.1$)

Cependant, il est à noter que le calcul des tendances mensuelles ne montre pas une saisonnalité remarquable et pour la majorité des espèces à l'exception de l'isopentane à ATMO-RA (janvier à mai) et du benzène à l'Aspa (août et septembre) ou des maxima du taux de changement « T » ont été observés. Par ailleurs, les tendances non-significatives sont plutôt cohérentes (Figure 19) avec les tendances significatives et pour la majorité des espèces à l'exception du propène et isobutane à Airparif ou des tendances croissantes ont été observées pour quelques mois. Néanmoins, ayant un taux de représentativité $\alpha > 0,1$, ils ne peuvent pas être considérés comme fiables.

8.5 Comparaison des résultats de tendances entre émissions et concentrations et à celles reportées dans les sites de fond ruraux

Les résultats obtenus pour les tendances annuelles sur le site de l'Aspa ont été comparées entre 2002 et 2012 à ceux reportées sur des sites de fond rural (Sauvage, 2014) de l'observatoire MERA (Observatoire National de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance), Peyrusse-vieille (2002-2012) et Tardière (2002-2012). Les résultats montrent (tableau 11

Tableau 11) des tendances significatives décroissantes pour l'éthylène, l'acétylène et le benzène pour les 3 sites de mesures. Les taux de changement des tendances pour le benzène sont plus élevés sur le site de fond urbain de l'Aspa d'un facteur de l'ordre de 2 (1,8 à 2,3) par comparaison à ceux reportées sur les sites ruraux. L'acétylène montre aussi des ratios de l'ordre de 3 entre les sites de fonds urbains et ruraux français alors que pour l'éthylène les ratios obtenues sont moins importants et de l'ordre de 1,7. Ces résultats montrent que la décroissance des tendances sur les sites urbains est plus importante que sur les sites ruraux ce qui indique une influence potentielle des stratégies de réduction appliquées pour les sources locales telles que le trafic routier et les procédés de combustion.

	Peyrusse-Vieille	Tardière	Aspa
Période	2002-2012	2002-2012	2002-2012
typologie	Rural de fond	Rural de fond	Urbain de fond
éthylène	-3,1%	-3,4%	-6,1%
acétylène	-2,1%	-2,3%	-6,0%
benzène	-2,6%	-3,3%	-5,9%
isoprène	-4,3%		
Ethylbenzène			
Toluène		-6,7%	
m+p-xylène		-5,5%	

Tableau 11. Les taux de changements *T* en % à Peyrusse-Vieille, Tardière et Strasbourg.

Par comparaison à d'autres sites de mesures en Angleterre (Dollard et al., 2007), le ratio de taux de changement entre des site urbains de fond et des sites ruraux pour l'éthylène enregistre une valeur de l'ordre de 1,6 qui se trouve comparable à la valeur de 1,7 reporté pour les sites français (Aspa, Peyrusse-Vieille et Tardière). Par ailleurs, pour les autres espèces liées plutôt à l'évaporation de l'essence telle que le butane, des tendances significatives n'ont pas été observées sur les sites de fond ruraux alors que pour les autres espèces aromatiques telles que le toluène et le m+p-xylène, leur taux de changement sur les sites ruraux (6 à 7%) est plutôt comparable aux taux de changements mensuels obtenus à Airparif et l'Aspa (Figure 19).

Une analyse des tendances annuelles des émissions totales en HCnM et des concentrations pour le site de l'Aspa a été effectuée en utilisant plusieurs inventaires d'émissions disponibles : l'inventaire d'émissions de l'Aspa Strasbourg, l'inventaire européen d'EMEP (Aspa, 2014 ; EMEP, 2015) et l'inventaire d'émission national du CITEPA (CITEPA, 2014) sur la période 2002 à 2012. Par ailleurs, les émissions d'HCnM de l'inventaire d'émissions d'EMEP pour la France (EMEP-France) ont été comparées à ceux reportées pour l'Europe occidentale (EMEP-EU 15) afin d'évaluer la cohérence entre ces différentes sources. Sur la figure 19A, les tendances pour le site de fond urbain de l'Aspa effectuées de 2002 à 2012 montrent une décroissance significative des concentrations de plusieurs espèces marqueurs de sources de pollution avec des taux de changement annuels qui varient de 3 à 8%.

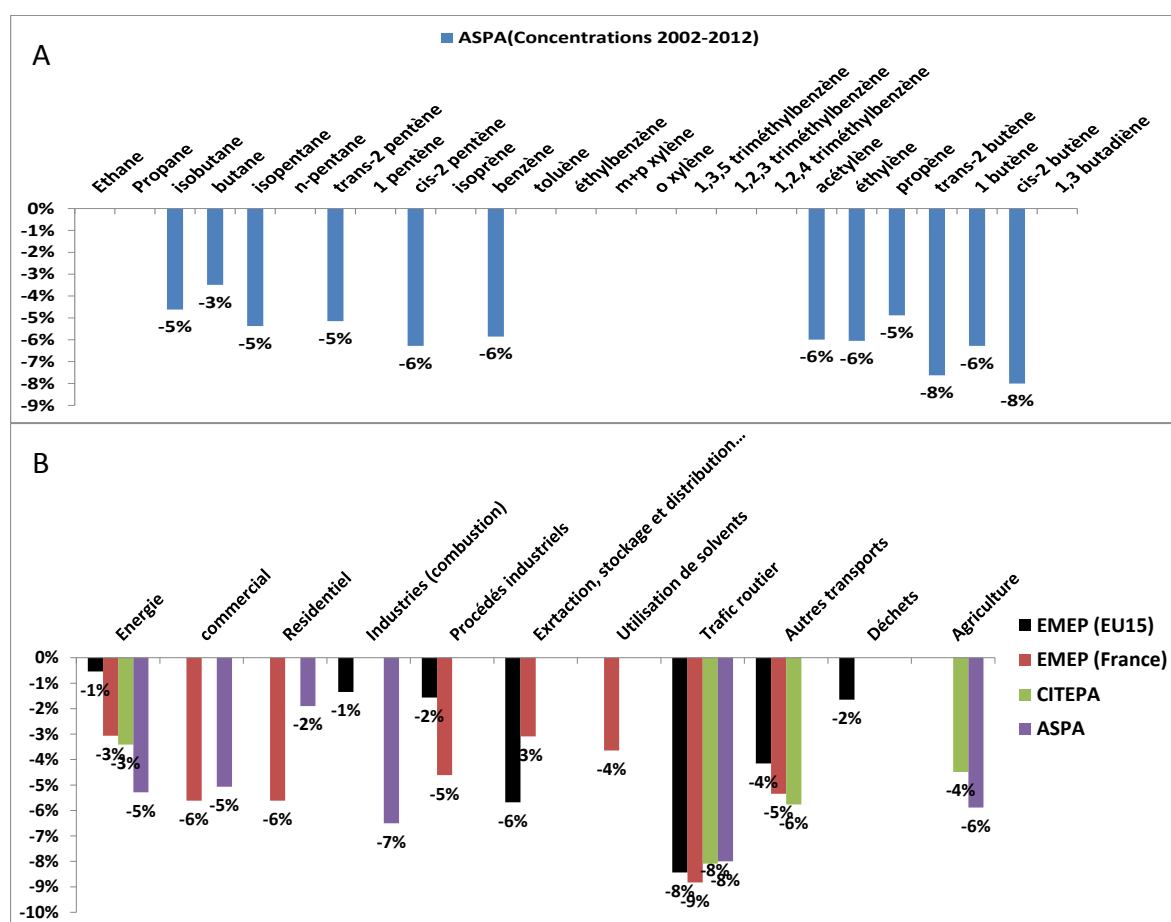


Figure 20. Le taux de changement mensuel « T » (%) des concentrations à Strasbourg (A) et des émissions des inventaires d'ASPA, CITEPA et EMEP (B).

Sur la partie B de la Figure 20, les tendances à la baisse des émissions de plusieurs sources montrent plutôt des valeurs du taux de changement comparables entre l'inventaire Européen EMEP, l'inventaire national CITEPA et l'inventaire régional de l'Aspa et ceci pour plusieurs sources d'émissions. C'est le cas plus particulièrement pour le trafic routier et les autres transports ce qui indique une cohérence plutôt satisfaisante entre les différents inventaires d'émissions. Les résultats montrent plutôt une cohérence des tendances à la baisse entre les émissions et les concentrations mesurées pour plusieurs espèces. Afin de relier ces tendances à la baisse à des sources de pollution potentielles, les co-variations entre les concentrations d'espèces traceurs de sources en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et les émissions des sources en Gg/an de 2002 à 2012 ont été tracées en utilisant les deux inventaires d'émissions d'EMEP-France et de l'Aspa. Ainsi, chaque point représente la concentration moyenne annuelle mesurée en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et les émissions de la même année en Gg/an pour les deux inventaires d'émissions (EMEP-France et Aspa). Les espèces choisies sont l'acétylène, le benzène, l'isopentane et le propène alors que les sources choisies sont le trafic routier, le secteur résidentiel, le secteur industriel et le stockage et la distribution des carburants. Cependant, et comme dans l'inventaire de l'EMEP les sources de combustion du secteur résidentiel et commercial sont combinées, ils n'ont pas été utilisées dans cette approche alors que dans l'inventaire de l'Aspa, les sources évaporation de carburants sont combinées à d'autres sources, pour cette raison, elles ont également dû être écartées. Par ailleurs, le secteur du trafic routier (EMEP-France et Aspa) inclut les émissions par évaporation issus du secteur alors que la source extraction, stockage et distribution des carburants inclut l'émission par évaporation des carburants lors de leur stockage, transport et distribution.

Les résultats montrent que l'acétylène, un traceur des émissions véhiculaires directes liées à l'échappement, montre une corrélation satisfaisante avec les émissions de la source du trafic routier et pour les deux inventaires (EMEP-France et Aspa). En effet, des coefficients de détermination R^2 satisfaisants de 0,86 et 0,84 (Figure 21) ont été reportés pour les inventaires d'EMEP-France et de l'Aspa, respectivement. Il a pu être montré dans des mesures réalisées à l'émission (Passant, 2002) que l'**acétylène** constitue également un bon traceur des phénomènes de combustion domestiques. Par ailleurs, de bonnes corrélations ont aussi été obtenues entre l'acétylène et les émissions du secteur résidentiel ($R^2 = 0,75$) et le secteur industriel ($R^2 = 0,67-0,70$). Pour le **benzène** qui est potentiellement émis par le trafic routier mais aussi par le chauffage durant les périodes hivernales, de bonnes corrélations ont été obtenues avec les émissions du trafic routier ($R^2 = 0,87$) et le secteur résidentiel ($R^2 = 0,75$). Par ailleurs, l'application de la directive européenne pour le benzène qui limite sa concentration dans les carburants peut être responsable en partie de la décroissance des concentrations du benzène issus des processus de combustion (trafic routier, secteur résidentiel, secteur industriel) mais aussi les émissions par évaporation (trafic routier et stockage et distribution des carburants).

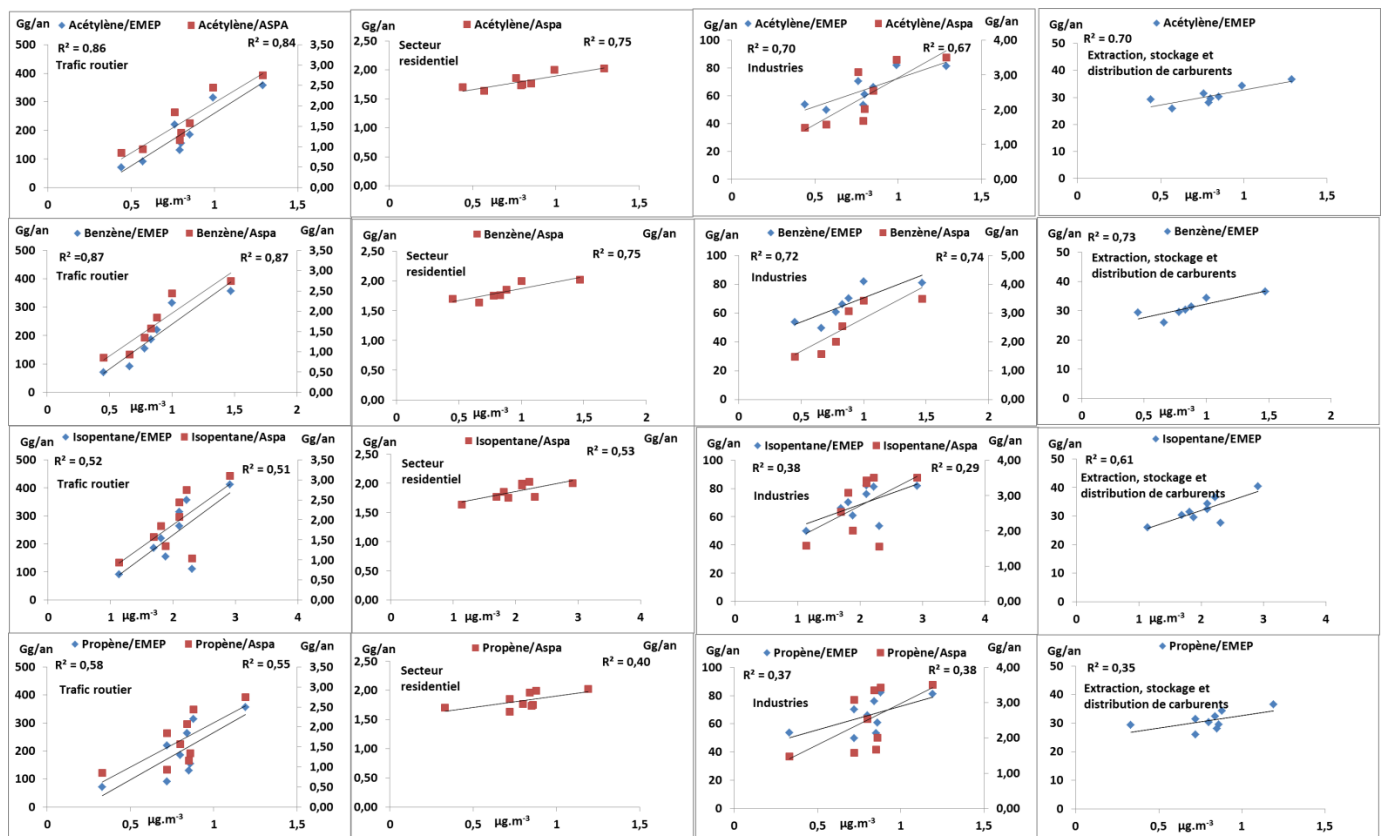


Figure 21. Les corrélations entre les concentrations des espèces (µg.m⁻³) et les émissions (Gg/an) issus des inventaires d'EMEP et de l'Aspa.

Le **propène**, un traceur des sources de combustion, montre des corrélations satisfaisantes avec le trafic routier ($R^2 = 0,55-0,58$) et dans une moindre mesure le secteur résidentiel ($R^2 = 0,40$). L'**isopentane**, qui est plutôt liée à l'évaporation des carburants, en particulier l'évaporation de l'essence comme déjà évoqué largement dans la littérature (Boynard et al., 2014 ; Watson et al., 2001), mais aussi en partie à des processus de combustion (Sauvage, 2008), montre des corrélations satisfaisantes avec la source liée au stockage et la distribution des carburants ($R^2 = 0,61$), le trafic routier et le secteur résidentiel ($R^2 = 0,51-0,53$). Au final, les résultats montrent que les stratégies de réduction des émissions effectuées depuis 2002 possèdent un effet significatif sur la réduction des concentrations mesurées en air ambiant avec des tendances à la baisse pour les émissions et les concentrations pour des espèces marqueurs de plusieurs sources de pollution anthropiques.

9. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A l'issue de ce rapport final LCSQA de l'année 2014 et à partir des données des concentrations en HCnM obtenus pour Airparif, Aspa et ATMO-RA, plusieurs conclusions peuvent être tirées ;

- Les résultats de l'enquête technique montrent plutôt une cohérence de la méthode de mesure des COV précurseurs d'ozone en ligne entre les différentes AASQA. Cependant, il est nécessaire de maintenir un protocole commun de mesure des COV avec des étalonnages, calibrages et des suivis de la qualité de mesures réguliers selon un créneau temporel bien défini ;
- La consolidation des bases de données selon un protocole commun à mis en évidence des années où le nombre de données manquantes ou non-valides est importants (2004, 2008 et 2010 à Airparif, 2010 à Aspa et 2011 à ATMO-RA) ce qui limite l'analyse potentielle ensuite;
- Le tracé des séries chronologiques ainsi que la détection des valeurs qui dépassent la moyenne ± 3 * Ecart-type saisonnier ont permis la détection de quelques valeurs atypiques pour cette étude LCSQA et une amélioration nette du nuage de points et des corrélations des espèces. Ces valeurs atypiques issues du tracé des séries chronologiques ont été écartées des bases de données. Cependant, il est à signaler que ses valeurs atypiques ne sont pas des valeurs non-valides, mais la prise en compte des épisodes spécifiques et de sources très locales liées à un événement spécifique ne répondent pas l'objectif de cette étude ;
- L'analyse de la variabilité spatiale et temporelle de ces mesures en HCnM montre une composition urbaine fortement cohérente entre toutes les villes avec une contribution dominante aux HCnM des alcanes caractérisée par la signature des émissions d'échappement automobile. La composition à l'émission change de manière saisonnière conformément aux modifications attendues des profils des sources à l'émission. Par ailleurs, une augmentation des produits de combustion (alcènes, aromatiques et acétylène) en hiver et dans les espèces associées aux carburants en été sont typiques à ceux reportées dans la littérature.
- Les ratios à l'émission des HCnM entre des jeux de données rassemblés à Airparif et l'Aspa sont généralement comparables dans un facteur de 2 pour les deux saisons mis à part pour les aromatiques en C7-C9 ou un facteur supérieur à 7 a été reporté (Boynard et al., 2014). Par ailleurs, le changement du site de mesure à Airparif à un effet significatif sur quelques espèces telles que le l'isopentane, le pentane et l'éthylène alors que à l'Aspa, la fermeture de l'imprimerie Quebecor en 2006 semble influencer significativement les teneurs des concentrations en toluène. ;

- L'analyse des tendances effectuée par le test de Mann-Kendall à la fois pour des mesures de données annuelles et mensuelles montre des tendances à la baisse significatives pour plusieurs espèces marqueurs de sources de combustion, véhiculaires, évaporation de carburants et utilisation des solvants. La saisonnalité de ces tendances n'est pas évidente ;
- La comparaison des résultats des tendances entre le site urbain de l'Aspa et des sites de fond ruraux de l'observatoire MERA montre que le taux de diminution des concentrations sur le site urbain est plus important que celui des sites ruraux ce qui indique l'effet des réductions des concentrations de polluants issus des sources locales ;
- La comparaison des tendances des concentrations des espèces et des tendances des émissions montre des corrélations satisfaisantes entre l'acétylène et les émissions du trafic routier, l'isopentane et les émissions par évaporation des carburants et le benzène et les émissions par combustion pour le secteur commercial /résidentiel et le secteur automobile ce qui indique l'efficacité des stratégies de réductions des émissions sur les concentrations de polluants mesurées en air ambiant.

La suite de cette étude LCSQA inclura en 1^{er} lieu l'élaboration d'une enquête stratégique auprès des AASQA afin de pouvoir comparer comment l'exploitation de ces bases de données importantes et leurs valorisations sont effectuées par les AASQA. Une étude sur l'état de l'art des stratégies et méthodes d'exploitation des données de mesures mises en places par les autres états membres de l'Europe sera également effectuée. Les sources de pollution seront identifiées et quantifiées en utilisant une approche statistique/récepteur telle que le modèle PMF. Les résultats issus de ces modèles seront comparés à ceux des inventaires des émissions et des résultats de modélisations des modèles déterministes. Compte tenu de l'évolution des directives européennes et des enseignements de cette étude, il s'agira finalement de proposer une stratégie optimisée de surveillance des COV au niveau national.

10. REFERENCES

- Airparif (2013), Bilan des émissions de polluants atmosphériques et des gaz à effets de serres en ile de France pour l'année 2010 et historique 2000-2005, Airparif, Juillet 2013.
- Akagi, S. K., R. J., Yokelson, C. Wiedinmyer, M. J. Alvarado, J. S. Reid, T. Karl, J. D. Crounse, J. D., and P. O. Wennberg (2011), Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4039-4072, doi:10.5194/acp-11-4039-2011.

- Atkinson, R. and J. Arey (2003), Atmospheric degradation of volatile organic compound, *Chem. Rev.*, 103, 4605-4638.
- Aspa, (2014), données non publiées, émissions des COVNM de 2002 à 2012
- Baker, A. K., et al. (2007), Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities, *Atmos. Env.*, 42, 170-182.
- Barletta, B., P. Nissenson, S. Meinardi, D. Dabdub, F. Sherwood Rowland, R. A. VanCuren, J. Pederson, G. S. Diskin, D. R. Blake (2011), HFC-152a and HFC-134a emission estimates and characterization of CFCs, CFC replacements, and other halogenated solvents measured during the 2008 ARCTAS campaign (CARB phase) over the South Coast Air Basin of California, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2655-2669, doi:10.5194/acp-11-2655-2011.
- Blake, D. R., and F. S. Rowland (1995), Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science* 269, 953–956.
- Borbon, A., H. Fontaine, M. Veillerot, N. Locoge, J. C. Galloo, R. Guillermo (2001), An investigation into the traffic- related fraction of isoprene at an urban location. *Atmospheric Environment*, 35, 3749–3760.
- Borbon, A., H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot, J. C. Galloo (2003a), Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterization in urban air—Part I: source identification. *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 29, 4051–4064, doi:10.1016/S1352-2310(03)00526-0.
- Borbon, A., H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot, J. C. Galloo (2003b), Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II. Source apportionment. *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 29, 4065–4076, doi:10.1016/S1352-2310(03)00526-0.
- Borbon, A., A. Boynard, N. Locoge, F. Troussier, T. Leonardis (2012), Multi-year trends of anthropogenic NMHC inferred from observations in French urban areas, submitted to *Atmos. Environ.*
- Borbon, A., et al. (2013), Emissions of anthropogenic VOCs in northern mid-latitude megacities: observations vs. emission inventories in Los Angeles and Paris, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2012JD018235.
- Carmichael, G. R., et al. (2003), Evaluating regional emission estimates using the TRACE-P observations, *J. Geophys. Res.*, 108 (D21), 8810.
- Chen, T. Y., Simpson, I. J., Blake, D. R., & Rowland, F. S. (2001), Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 28, pp. 2193-2196.
- CITEPA, (2014), Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et des gaz à effet de serre en France-Séries sectorielles et analyses étendues, Centre Interprofessionnel Technique de l'Etude de la Pollution Atmosphérique, Avril, 2014.

- Coll, I., C. Rousseau, B. Barletta, S. Meinardi, and D. R. Blake (2010), Evaluation of an urban NMHC emission inventory by measurements and impact on CTM results, *Atmos. Env.*, 44(31), 3841-3855.
- Cros, B., et al. (2004), The ESCOMPTE Program: an Overview, *Atmos. Res.* 69 (2004) 241–279
- De Leeuw, Frank A.A.M. “Trends in Ground Level Ozone Concentrations in the European Union.” *Environmental Science & Policy* 3, no. 4 (August 1, 2000): 189–99. doi:10.1016/S1462-9011(00)00090-3.
- Derwent, R.G., T. J., Davies, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field, P. Dumitrean, P. D. Nason, B. M. R. Jones, S. A. Pepler (2000), Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2–C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment* 34, 297–312.
- Dollard, G.J., P. Dumitrean, S. Telling, J. Dixon, and R.G. Derwent. “Observed Trends in Ambient Concentrations of C2–C8 Hydrocarbons in the United Kingdom over the Period from 1993 to 2004.” *Atmospheric Environment* 41, no. 12 (April 2007): 2559–69. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.020.
- EMEP, (2015), Emissions des COVNM de 2002 à 2012. www.emep.int.
- EPA workbook, (2009), Air toxic data analysis workbook, USEPA, office of air quality planning and standards, research triangle park, North Carolina, USA.
- Fontaine, H. (2000), Volatile organic compounds in the exhaust gases of passenger cars: determination of representative emission profiles for different driving conditions. Ph.D. Thesis, University of Technology of Compiègne, France.
- Gaimoz, C. S. Sauvage, V. Gros, F. Herrmann, J. Williams, N. Locoge, O. Perrussel, B. Bonsang, O. d’Argouges, R. Sarda-Estève, J. Sciare (2011), Volatile organic compounds sources in Paris in spring. 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation. *Environ. Chem.*, 8, 91.
- Gentner, D. R., R. A. Harley, A. M. Miller, and A. H. Goldstein (2009), Diurnal and seasonal variability of gasoline-related volatile organic compound emissions in Riverside, California, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4247-4252.
- Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron (2006), Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210, doi:10.5194/acp-6-3181-2006.
- Harley, R. A., M. P. Hannigan, and G. R. Cass (1992), Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2395-2408.
- Hodzic, A., R. Vautard, B. Bessagnet, M. Lattuat, F. Moreto (2005), Long-term urban aerosol simulation versus routine particulate matter observations, *Atmos. Environ.*, 39, 5851-5864.

- Hodzic, A., et al. (2009), Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6949-6981.
- Holland, David M., Peter P. Principe, and Joseph E. Sickles II. "Trends in Atmospheric Sulfur and Nitrogen Species in the Eastern United States for 1989–1995." *Atmospheric Environment* 33, no. 1 (January 1998): 37–49. doi:10.1016/S1352-2310(98)00123-X.
- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, et al. "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere." *Science* 326, no. 5959 (December 11, 2009): 1525–29.
- Kim, S. W., et al. (2011), Evaluations of NO_x and highly reactive VOC emission inventories in Texas and their implications for ozone plume simulations during the Texas Air Quality Study 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(22), 11361-11386.
- Lin, J.-T., M. B. McElroy, and K. F. Boersma (2010), Constraint of anthropogenic NO_x emissions in China from different sectors: a new methodology using multiple satellite retrievals, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 63-78.
- Liousse, C., et al (2010), Updated African biomass burning emission inventories in the framework of the AMMA-IDAF program, with an evaluation of combustion aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9631-9646.
- Lough, G. C., J. J. Schauer, W. A. Lonneman, and M. K. Allen (2005), Summer and winter nonmethane hydrocarbon emissions from on-road motor vehicles in the Midwestern United States, *J. Air Wate Manage. Assoc.*, 55, 629-646.
- Ma, J. Z., A. Richter, J. P. Burrows, H. Nuss, and J. A. van Aardenne (2006), Comparison of model-simulated tropospheric NO₂ over China with GOME-satellite data, *Atmos. Environ.*, 40, 593–604.
- Martin, R. V., D. J. Jacob, K. Chance, T. P. Kurosu, P. I. Palmer, and M. J. Evans (2003), Global inventory of nitrogen oxide emissions constrained by space-based observations of NO₂ columns, *J. Geophys. Res.*, 108(D17), 4537.
- Niedojadlo, A., K. H. Becker, R. Kurtenbach, P. Wiesen (2007), The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling, *Atmos. Environ.*, 41(33), doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.04.056.
- Odum, J. R., T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, H. J. L. Forstner, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld (1997), Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology* 31, 1890-1897.
- Parrish, D., W. C. Kuster, M. Shao, Y. Yokouchi, Y., Kondo, P. Goldan, J. de Gouw, M. Koike, M., and T. Shirai (2009), Comparison of air pollutant emissions among megacities, *Atmos. Environ.*, 43, 6435–6441.
- Pascaud (2013), Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection, thèse Mines Douai/Université de Lille 1, Sciences et Technologie.

- Passant (2002), Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, issue1, February, 2002.
- Russo, R. S., Y. Zhou, M. L. White, H. Mao, R. Talbot, and B. C. Sive (2010), Multi-year (2004–2008) record of nonmethane hydrocarbons and halocarbons in New England: seasonal variations and regional sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4909-4929, doi:10.5194/acp-10-4909-2010.
- Sauvage, (2014), Données non-publiées pour des tendances en sites ruraux.
- Sauvage, S., H. Plaisance, N. Locoge, A. Wroblewski, P. Coddeville, and J.C. Galloo. “Long Term Measurement and Source Apportionment of Non-Methane Hydrocarbons in Three French Rural Areas.” *Atmospheric Environment* 43, no. 15 (May 2009): 2430–41. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.001.
- Seinfeld, J. H. (1989), Urban air pollution: State of the science, *Science*, 243, 745-752.
- Sicard, Pierre, Patrice Coddeville, Stéphane Sauvage, and Jean-Claude Galloo. “Trends in Chemical Composition of Wet-Only Precipitation at Rural French Monitoring Stations Over the 1990–2003 Period.” In *Acid Rain - Deposition to Recovery*, edited by Peter Brimblecombe, Hiroshi Hara, Daniel Houle, and Martin Novak, 49–58. Springer Netherlands, 2007. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-5885-1_6.
- Simmonds, P.G., R.G. Derwent, A.L. Manning, and G. Spain. “Significant Growth in Surface Ozone at Mace Head, Ireland, 1987–2003.” *Atmospheric Environment* 38, no. 28 (September 2004): 4769–78. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.036.
- Urbanski, S. P., W. M. Hao, and B. Nordgren, (2011), The wildland fire emission inventory: western United States emission estimates and an evaluation of uncertainty, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12973-13000, doi:10.5194/acp-11-12973-2011.
- Vautard, R., et al. (2003), Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model, *J. Geophys. Res.*, 108(D17), 8564, doi:10.1029/2002JD002797.
- Von Schneidenmesser, E., P. S. Monks, and C. Plass-Duelmer (2010), Global comparison of VOC and CO observations in urban areas, *Atmos. Envi.*, 44(39), 5053-5064.
- Warneke, C., et al. (2007), Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S47, doi:10.1029/2006JD007930.
- Watson, John G., Judith C. Chow, and Eric M. Fujita. “Review of Volatile Organic Compound Source Apportionment by Chemical Mass Balance.” *Atmospheric Environment* 35, no. 9 (March 2001): 1567–84. doi:10.1016/S1352-2310(00)00461-1.
- Zhang, R. Y., W. F. Lei, X. X. Tie, and P. Hess (2004), Industrial emissions cause extreme urban ozone diurnal variability, *Prod. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 101(17), 6346-6350.
- Zhao, C. and Y. H. Wang (2009), Assimilated inversion of NO_x emissions over east Asia using OMI NO₂ column measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L06805, doi:10.1029/2008gl037123.

Zhao, Y., C. P. Nielsen, Y. Lei, Y., M. B. McElroy, and J. Hao (2011), Quantifying the uncertainties of a bottom-up emission inventory of anthropogenic atmospheric pollutants in China, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2295-2308.

11. LISTE DES ANNEXES

Annexes	titres
Annexe 1	Fiche LCSQA – Mesure des COV précurseurs d’ozone
Annexe 2	Bases de données après écartement des valeurs atypiques

ANNEXE 1 :

FICHE LCSQA - MESURE DES COV PRECURSEURS D'OZONE

Contexte de l'étude :

En réponse aux exigences réglementaires européennes, depuis presque 10 ans, plusieurs des stations de mesure du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air mesurent en routine la concentration en Composés Organiques Volatils précurseurs d'ozone. Cependant, jusqu'à présent aucune méthodologie commune d'exploitation de ces résultats n'a été mise en place pour vérifier que la France répond aux objectifs fixés par la Directive. Depuis 2006, aucune exploitation commune des données françaises n'a été réalisée de manière concertée et uniforme. Le processus de révision des Directives a débuté en 2013 et des travaux ont été lancés au sein du CEN en vue d'élaborer une méthode normalisée de mesure des précurseurs d'ozone.

Objectifs de l'étude :

- action 1 : Réalisation d'une enquête :
 - sous-action 1.1 : recensement des données disponibles en France et évaluation de l'utilisation des données par les AASQA
 - sous-action 1.2 : recensement des stratégies et méthodes de traitement des données de mesure mises en place par les autres Etats Membres
- action 2 : Etablissement d'une méthodologie d'exploitation des résultats pour répondre aux objectifs de la mesure de ces précurseurs de l'ozone indiqués dans l'annexe X de la Directive 2008/50/CE à savoir :
 - analyse des tendances concernant les composés précurseurs d'ozone
 - recherche de lien avec les stratégies de réduction des émissions (en vue de vérifier leur efficacité)
 - recherche de liens entre les sources d'émissions présentes à proximité des sites de mesure et les concentrations en polluants organiques observées
 - vérification de la cohérence avec les données issues des inventaires d'émissions
 - étude de l'apport des données COV à la modélisation
- action 3 : mise en place d'essais associés aux choix techniques faits par le CEN TC264/WG 12.
 - Les choix techniques proposés au niveau européen, en ce qui concerne la validation de la méthode et son suivi QA/QC dans le cadre de son application usuelle, seront testés afin de valider (ou non) ces choix et intervenir le cas échéant au niveau de l'élaboration du texte normatif
 - Elaboration d'un programme QA/QC (mise en place d'un EICL)

Description technique de l'étude :

- Action 1 :
 - *Evaluation de l'utilisation des données par les AASQA*

Plusieurs AASQA effectuent depuis maintenant plus de 10 ans pour au moins deux d'entre elles, la mesure horaire de 31 COV dont il est recommandé d'assurer le suivi en tant que potentiels précurseurs d'ozone. Ces mesures constituent à ce jour une base de données conséquente dont l'utilisation à des fins scientifiques ou d'études n'est pas identifiée.

Une première action consistera donc à réaliser une enquête auprès des AASQA qui disposent de ces bases de données pour voir l'utilisation qui en est faite. Ce travail se concentrera sur les données issues des analyseurs automatiques qui délivrent des données à un pas de temps horaire

- *Recensement des stratégies et méthodes de traitement des données de mesures mises en place par les autres Etats Membres pour la mesure des COV*

La Directive 2008/50/CE impose d'effectuer les mesures des précurseurs d'ozone (ainsi que NO et NO₂) en particulier dans les zones urbaines ou périurbaines, sur au moins un site de surveillance mis en place conformément aux exigences de la Directive et jugé adapté aux objectifs de surveillance précités, dans chacun des Etats Membres. Une étude de 2003 du JRC avait mis en évidence que la stratégie au niveau européen était très variable d'un pays à l'autre, notamment en ce qui concerne le nombre et le type de COV mesurés (« Measurements of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds (VOCs) – International Expert Meeting).

Afin de clarifier la position la France par rapport aux autres Etats Membres et en l'occurrence pour savoir si le leadership qui avait été mis en évidence en 2003, avant la publication de la directive, est toujours réel, il paraît important de mener une revue exhaustive auprès des différents pays pour évaluer la stratégie de mesure mise en place pour assurer la mesure des COV précurseurs d'ozone, pour définir les sites sur lesquels cette mesure est réalisée et également pour recenser les types d'exploitation des données qui sont réalisés. Il s'agira donc de faire un état des lieux le plus précis possible des mesures réalisées en termes de précurseurs d'ozone dans le cadre de l'application de la Directive 2008/50/CE, à partir des publications scientifiques disponibles mais surtout d'une enquête conduite auprès des différents acteurs européens impliqués dans la surveillance des précurseurs de l'ozone. Seront exclues de cette enquête les campagnes de mesures ponctuelles qui sont menées à des fins de recherche dans des programmes scientifiques ayant des objectifs précis mais ne répondant pas aux exigences réglementaires.

- **Action 2 :**

- *Analyse des tendances concernant les composés précurseurs d'ozone et vérification de l'efficacité des stratégies de réduction des émissions*

A partir des jeux de données disponibles sur une longue durée, une analyse a d'ores et déjà été conduite pour la majorité des espèces. Le test de Mann-Kendall (test statistique non-paramétrique) a été mis en œuvre pour détecter la présence d'une tendance croissante ou décroissante dans une série chronologique des concentrations. Il pourra être intéressant de comparer les tendances observées sur le territoire national à celles observées sur des jeux de données comparables à l'échelle internationale. A la suite de l'analyse des tendances précédemment établies, il conviendra ensuite de mettre en regard les diverses stratégies de réduction des émissions qui ont été mises en œuvre sur le territoire national (et éventuellement à une échelle plus locale si les données peuvent être accessibles) mais aussi au plan international au cours de la même période de temps afin de voir si un lien peut être établi.

- *Etablissement de liens entre les sources d'émissions présentes à proximité des sites de mesure et les concentrations en polluants organiques observées*

Il s'agit ici d'analyser la variabilité spatiale et saisonnière de la composition HCNM urbaine déduite d'observations à long terme dans plusieurs villes françaises. Pour ce faire, il est proposé d'examiner qualitativement la composition des sources potentielles qui affectent la distribution en HCNM et leur variabilité saisonnière dans des atmosphères urbaines françaises en compilant les profils d'émission pertinents disponibles dans la littérature, rassemblés lors des campagnes de terrain ou encore utilisées par les AASQA à l'échelle régionale dans les inventaires régionaux spatialisés. Les profils des diverses sources d'émission pourront être discutés à partir de différentes classes de COV et la variabilité saisonnière pourra également être étudiée au regard aussi de l'origine des masses d'air.

- *Vérification de la cohérence avec les données issues des inventaires d'émissions*

L'étape ultérieure consistera ensuite à mettre en œuvre des modèles sources récepteurs sur l'ensemble des sites sur lesquels des mesures de COV ont été conduites et de comparer les contributions des sources à l'origine des concentrations aux données issues des inventaires d'émissions. De manière préalable à la comparaison des résultats issus de la mise en œuvre des modèles avec ceux émanant des inventaires d'émission, il sera indispensable de conduire une analyse portant sur la « représentativité des sites » au travers d'une analyse visant à faire la part entre local/régional. Ce travail pourra être fait notamment au travers d'une approche comparative avec les résultats issus des sites de fond sur certaines espèces; ainsi l'analyse de la co-variabilité des données sites urbains/sites de fond pourrait permettre de montrer le caractère régional ou non des sites.

Le travail de comparaison sera ensuite conduit en prenant soin d'analyser finement un certain nombre de paramètres importants tels que l'aire spatiale prise en compte dans l'inventaire d'émission, la variabilité spatiale des contributions des différentes sources identifiées en fonction par exemple de l'origine des masses d'air (établies à partir d'un *clustering* des rétrotrajectoires sur les observations) ou de la variabilité temporelle de ces contributions...de manière à pouvoir conduire une analyse comparative la plus judicieuse possible.

➤ *Etude de l'apport des données sur ces COV à la modélisation*

Un travail d'analyse sera engagé, avec les modélisateurs, concernant la potentialité d'utiliser ces données de COV primaires dans l'utilisation des modèles. Ce travail sera conduit également en lien étroit avec les AASQA pouvant utiliser ces données en regard de données d'entrée dans les inventaires régionaux spatialisés.

• **Action 3 :**

➤ *Validation des choix techniques (méthode et son suivi QA/QC) proposés au niveau européen*

Le groupe de travail européen CEN TC 264 / WG12 a lancé en 2013 ses travaux visant l'élaboration d'une méthode normalisée de mesure des composés organiques volatils précurseurs de l'ozone par chromatographie en phase gazeuse. La teneur du texte sera similaire à celui des normes précédemment élaborées par le WG12, à savoir un schéma d'approbation de type (avec procédures et critères de performance associés) et une partie QA/QC destinée à l'utilisateur. Les choix techniques proposés au niveau européen, tant au niveau de la validation de la méthode que de son suivi QA/QC lors de son utilisation courante, seront testés afin de valider (ou non) ces choix et d'intervenir le cas échéant au niveau de l'élaboration du texte normatif. Afin d'assurer la comparabilité des données sur le plan national et international, il est intéressant de mettre

➤ *Elaboration d'un programme QA/QC (mise en place d'un EICL)*

En appui aux travaux menés au niveau européen un programme QA/QC sera engagé avec la mise en place d'un exercice d'intercomparaison sera organisé avec l'ensemble des AASQA assurant un suivi des précurseurs d'ozone à l'échelle nationale.

ANNEXE 2 :

LES BASES DE DONNEES APRES ECARTEMENT DES VALEURS ATYPIQUES

Airparif	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
éthane		5965	3571	6205	8001	7792	6150	5233	5111	7401	7749	7138	5758
propane		5943	4182	7082	7998	7702	6128	6621	4643	7383	7733	7061	5701
isobutane		5435	4275	7129	7995	7790	6131	6356	5074	3302	0	1	51
n-butane		5419	4273	7130	7996	7787	6134	6751	5063	7369	7700	7063	5679
isopentane		5394	4245	7067	7923	7776	6089	6758	5074	7395	7741	7148	5729
n-pentane		6066	4245	7110	7986	7783	6095	6506	5067	7343	7689	7011	5694
n-.hexane		5338	3567	7105	7904	7887	4772	6331	4620	7181	7523	6787	5446
n-heptane		5493	3605	7131	7985	7957	3787	6574	4770	7150	7385	6731	5361
isooctane		5556	3623	7094	7997	7903	4474	6533	4798	7096	7557	6845	5741
n-octane		5483	3329	7103	7991	7505	1703	6034	4701	6803	6772	793	55
benzène		4918	3603	7066	7962	7868	5434	6654	4751	7165	7698	6677	5750
toluène		4941	3679	7071	7953	7918	5606	6635	4797	7182	7718	6571	5406
éthylbenzène		4945	3670	7123	7956	7959	5469	6518	4674	6977	6898	6673	5608
m,p-xylène		4935	3680	7133	7964	7964	5596	6646	4501	6944	6793	6316	5443
o-xylène		5429	3673	7085	7959	7966	5425	6530	4653	6842	6488	6423	5637
1.3.5.triméthylbenzène		5430	3668	7137	8000	7455	1484	6075	4613	2942	0	0	55
1.2.3.triméthylbenzène		5384	3492	6856	7960	7405	901	5780	4632	2969	0	0	55
1.2.4.triméthylbenzène		5175	3308	7024	7855	7493	2354	6226	4783	3035	0	1	55
acétylène		5331	4268	7128	7990	7718	6107	6353	5056	7299	7626	7020	5677
éthylène		6104	3684	6193	7199	7583	6091	6578	5060	7368	7742	7151	5752
propène		5352	3864	7121	7984	7770	6069	6562	5057	7388	7736	7135	5742
trans-2-butène		5914	4218	6928	7841	7788	5692	6674	5047	7374	7740	7145	5757
1-butène		5318	4259	6913	7790	7751	5377	6672	5060	7346	7743	6932	5750
cis-2-butène		5663	4248	6964	7880	7789	5117	6511	5076	7035	7733	7024	5730
1,3-butadiène		5266	4232	7017	7935	7647	3831	6553	5050	7345	7732	7095	5755
trans-2-pentène		5822	4268	7121	8002	7779	3562	6631	5016	7396	7749	7138	5753
1-pentène		5750	3326	7133	7998	7792	3474	6602	4875	7400	7749	7128	5752
cis-2-pentène		5406	3639	7134	8000	7790	3533	6622	5019	7396	7746	6939	5755
isoprène		4900	2893	7106	7064	7790	4564	6541	4989	4587	7726	7095	5746

Tableau A2.1. Le nombre total d'échantillons année par année pour la base de données d'Airparif après écartement des valeurs atypiques.

Aspa-Strasbourg	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
éthane	3966	8235	8305	7652	7740	7872	8252	6808	6592	7164	5766	6839	3874
propane	3967	8231	8307	7651	7751	7871	8239	7422	6582	7159	7367	6832	3870
isobutane	3966	8233	8305	7649	7749	7867	8228	7504	6587	7163	7370	6827	3869
n.butane	3966	8235	8304	7651	7751	7869	8239	7532	6594	7143	7365	6834	3872
isopentane	3966	8235	8306	7652	7750	7869	8233	7539	6598	7160	5932	6839	3872
n.pentane	3966	8234	8301	7652	7750	7871	8240	7529	6581	5876	7377	6843	3872
n.hexane	3976	8224	8281	7491	7717	7813	8182	7791	6227	7092	7423	6819	3934
n.heptane	3977	8135	8065	7350	7545	7288	7705	7512	6093	7093	7330	6202	3825
isooctane	3975	8208	8273	7502	7631	7374	7423	7597	6361	7093	6600	6823	3926
n.octane	3978	8127	7664	6924	6637	5212	5912	6659	4705	6969	7071	6791	3943
benzène	3966	8178	8325	7595	7759	7910	8254	7964	6603	7106	7398	6878	3933
toluène	0	0	0	0	0	7899	8236	7936	6594	7063	7427	6735	3945
éthylbenzène	0	0	0	0	0	6808	7277	6672	5705	7006	7120	6608	3657
m.p.xylène	0	0	0	0	0	7079	7500	7092	6269	6889	7382	6778	3946
o.xylène	0	0	0	0	0	6850	7220	6781	5597	7096	7334	6650	3928
1.3.5.triméthylbenzène	0	0	0	0	0	3972	4352	5580	5490	6986	7378	6289	3099
1.2.3.triméthylbenzène	0	0	0	0	0	4574	5311	6145	5885	7068	7370	6769	3945
1.2.4.triméthylbenzène	0	0	0	0	0	5240	6183	6680	5874	6979	7122	6747	3566
acétylène	3921	7756	7527	7180	7292	6850	7531	7638	6245	7039	7274	6508	3857
éthylène	3964	8225	8303	7644	7746	7851	8251	7398	6577	7165	7374	6838	3869
propène	3967	8230	8300	7649	7750	7846	8227	7342	6266	7157	7274	6777	3841
trans.2.butène	3958	8215	8263	7547	7683	7474	7999	7856	5992	7040	7160	6804	3866
1.butène	3941	8184	8214	7613	7705	7498	7842	7946	6190	6827	7256	4300	3853
cis.2.butène	3933	8142	8111	7456	7458	6723	7499	7556	5579	7106	6963	6838	3869
1.3.butadiène	3937	8029	7887	7561	7701	7242	7268	7686	5839	7121	7219	6840	3869
trans.2.pentène	3903	7795	7547	7105	7204	7093	8024	7685	6090	7099	7230	6837	3873
1.pentène	3921	7756	7527	7180	7292	6850	7531	7638	6245	7039	7274	6508	3857
cis.2.pentène	3738	7383	6949	6756	6867	6340	7455	7584	6187	7114	7349	6832	3873
isoprène	3807	7742	7742	6721	7459	7194	7789	6417	5523	7097	7342	6263	3864

Tableau A2.2. Le nombre total d'échantillons année par année pour la base de données d'Aspa-Strasbourg après écartement des valeurs atypiques.

Air-RA-Lyon	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
éthane						31	60	51	39	65	61	61	56
propane						31	60	61	50	65	61	61	56
isobutane						31	59	62	56	70	46	61	56
n.butane						31	60	47	55	70	49	61	56
isopentane						31	55	62	56	65	46	61	56
n.pentane						31	60	47	56	70	61	61	56
n.hexane						31	60	62	56	70	61	61	56
n.heptane						31	60	62	56	70	61	61	56
isooctane						31	60	62	56	70	61	61	56
n.octane						31	60	62	56	70	61	61	56
benzène						31	60	62	56	65	61	61	56
toluène						31	60	62	56	70	61	56	51
éthylbenzène						31	60	62	56	70	61	61	56
m.p.xylène						31	60	62	56	65	25	61	56
o.xylène						31	60	62	56	70	61	61	56
1.3.5.triméthylbenzène						31	60	62	56	70	58	61	56
1.2.3.triméthylbenzène						31	60	62	56	70	61	61	56
1.2.4.triméthylbenzène						31	60	62	56	70	61	61	56
acétylène						31	60	57	56	70	56	61	56
éthylène						31	60	60	56	70	61	56	56
propène						31	60	57	55	70	61	56	56
trans.2.butène						31	60	62	56	70	61	61	56
1.butène						31	50	52	56	70	61	61	56
cis.2.butène						31	60	62	56	70	61	61	56
1.3.butadiène						31	60	62	56	70	61	61	56
trans.2.pentène						31	60	62	56	70	61	61	56
1.pentène						31	60	57	56	70	61	61	56
cis.2.pentène						31	60	62	56	70	61	61	56
isoprène						31	60	60	56	70	61	61	56

Tableau A2.3. Le nombre total d'échantillons année par année pour la base de données d'Air-Rhône Alpes après écartement des valeurs atypiques.

