

Dupré Delphine

Février à juillet 2003

Projet de Fin d'Etudes

Assistance à la mise en place d'une surveillance régulière des composés organiques volatils dans l'air ambiant



44 Avenue Marcellin Berthelot – BP 2734
38037 GRENOBLE CEDEX 2



3 rue Victor Grignard - BP2077
69616 VILLEURBANNE CEDEX

Qualité de l'air
Chromatographie en phase gazeuse
Composés Organiques Volatils
Emissions atmosphériques
BTX

Remerciements

Ces remerciements s'adressent à Madame Marie-Blanche Personnaz et à l'ensemble du personnel de l'ASCOPARG pour m'avoir accueillie au sein de leur association durant ces six mois.

Je tiens aussi à remercier plus particulièrement Nicolas Vigier qui a eu la gentillesse de suivre mon travail semaine après semaine, Emmanuel Moussu dont l'aide m'a été précieuse tout au long de ce stage, ainsi que Fabrice Finet, Noël Passera, Hervé Clot-Godard qui m'ont acceptée dans leur "recoin" jour après jour.

Merci également à Nadine Locoge et Thierry Léonardis de l'EMD pour leur assistance technique ainsi qu'au personnel de COPARLY, et plus spécialement à Christophe Quiniou et David Loré qui ont aimablement participé à mes recherches.

Merci encore à Magali, Mathieu, Nicolas, Claire, Stéphane, Rose-Aimée, Gaétan, Alexandre pour les cafés partagés...

Passer ces six mois avec vous tous a été une chance.

Sommaire

Résumé.....	1
Introduction.....	2
Les Composés Organiques Volatils	3
1. Définition	3
2. Les sources.....	3
3. L'impact des COV.....	3
Fonctionnement des analyseurs de COV.....	4
1. Description des différents analyseurs.....	4
1.1. Présentation	4
1.2. Analyseur 31 COV Perkin Elmer TurboMatrix ATD.....	4
1.2.1. Configuration	4
1.2.2. Analyse qualitative et quantitative	5
1.2.3. De l'acquisition des données à leur archivage	6
1.3. Analyseurs BTX.....	6
1.3.1. Configuration	6
1.3.2. Analyse qualitative et quantitative	7
1.3.3. De l'acquisition des données à leur archivage	7
1.4. Métrologie	7
2. Comparaison des mesures de BTX effectuées sur les sites GIERSA.....	8
2.1. Statistiques descriptives.....	8
2.2. Comparaison été – hiver	9
3. Fonctionnement des analyseurs.....	10
3.1. Anomalies détectées.....	10
3.2. Analyses complémentaires.....	12
3.2.1. Evaluations de l'INERIS	12
3.2.2. Compléments.....	13
4. Validation.....	13
4.1. Modification de la surface de pic minimum.....	13
4.2. Passage de la bouteille 31 COV au Rondeau et aux Frênes	14
4.3. Canisters prélevés sur Feyzin Stade	14
4.4. Autres essais envisagés.....	15
4.4.1. Vérification de la configuration des analyseurs	15
4.4.2. Etalonnage avec plusieurs points d'échelle	15
4.4.3. Modification de la programmation de température.....	16
5. Conclusion.....	17
Origine des pics de pollution	18
1. Cartographie des émissions	18
2. Recherches préliminaires.....	18
2.1. Impact sur la santé.....	18
2.2. Caractéristiques physico-chimiques	18
2.3. Réglementation	19

2.4. Valeurs rencontrées à travers le monde	19
3. Concentrations en 1,3-butadiène sur le site de Champagnier	20
3.1. Emplacement du site de mesure	20
3.2. Cartographie des émetteurs potentiels	21
3.2.1. Spéciation	21
3.2.2. Décompte des sources ponctuelles	21
3.2.3. Compléments d'informations sur l'établissement EniChem Elastomères France (Polimeri Europa).....	21
3.3. Profil des concentrations relevées en 2002	21
3.3.1. Variations saisonnières.....	21
3.3.2. Apparitions de pics de concentration	22
3.4. Corrélations éventuelles et influence de la météo	22
3.4.1. Cadre de l'étude météorologique	22
3.4.2. Influence des différents paramètres météorologiques sur les mesures de 1,3- Butadiène.....	23
3.4.3. Condition d'apparition de pics de pollution en 1,3-Butadiène	25
3.4.4. Conclusion.....	26
3.5. Conclusion sur les pics de 1,3-butadiène à Champagnier	27
4. Concentrations de benzène sur le site de Feyzin Stade	27
4.1. Appareillage et analyse	27
4.2. Emplacement du site de mesure	28
4.3. Cartographie des émetteurs potentiels	28
4.3.1. Spéciation	28
4.3.2. Décompte des sources ponctuelles	28
4.4. Profil des concentrations relevées en 2002 et 2003	29
4.5. Corrélations éventuelles et influence de la météo	30
4.5.1. Corrélation avec les autres composés surveillés	30
4.5.2. Influence des conditions météorologiques	30
4.5.3. Fortes concentrations de décembre 2002	30
4.5.4. Composition des essences	31
4.6. Conclusion sur les pics de benzène à Feyzin Stade	31
5. Concentrations en toluène sur le site du Rondeau	32
5.1. Appareillage et analyse	32
5.2. Emplacement du site de mesure	32
5.3. Cartographie des émetteurs potentiels	33
5.3.1. Spéciation	33
5.3.2. Décompte des sources ponctuelles	33
5.4. Profil des concentrations relevées en 2002	34
5.4.1. Variations saisonnières.....	34
5.4.2. Variations hebdomadaires	34
5.4.3. Variations journalières	34
5.4.4. Apparitions de pics de concentration	34
5.5. Corrélations éventuelles et influence de la météo	35
5.5.1. Liens avec les polluants réglementés mesurés au Rondeau	35
5.5.2. Liens avec les autres BTX.....	35
5.6. Conclusion sur les pics de toluène au Rondeau	36
Analyse des COV dans l'air ambiant au Rondeau et aux Frênes	37
1. Objectifs de l'étude	37
2. Problèmes rencontrés	37

Sommaire

3.	<i>Mise en oeuvre</i>	38
4.	<i>Prélèvement des composés</i>	38
	Choix de l'horaire et du jour de prélèvement :	38
	Choix de la durée de prélèvement :	38
	Conditions météorologiques favorables :	39
5.	<i>Analyse des composés hydrocarbonés et halogénés</i>	39
5.1.	Prélèvement des composés à l'aide de canisters	39
5.2.	Nettoyage des canisters	39
5.3.	Analyse des composés hydrocarbonés et organohalogénés	40
6.	<i>Analyse des composés carbonylés</i>	40
6.1.	Principe de l'analyse	40
6.2.	Echantillonnage	41
6.3.	Analyse	41
7.	<i>Historique</i>	42
8.	<i>Résultats</i>	42
8.1.	Frênes	42
8.2.	Rondeau	43
8.2.1.	Analyses quantitatives des canisters	43
8.2.2.	Composés chlorés.....	44
8.2.3.	Perspective : mesure de COV supplémentaires sur le site de Champagnier.....	45
8.3.	Conclusion sur les prélèvements des 04 et 05/06/2003	46
	Conclusion	47
	<i>Table des illustrations</i>	I-1
	<i>Lexique</i>	L-1
	<i>Bibliographie</i>	B-1
	<i>Annexes</i>	A-1

Résumé

Ce Projet de Fin d'Etudes a eu pour cadre, du 3 février au 31 juillet 2003, une Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air, l'ASCOPARG (ASSociation pour le COntôle et la PRéserve de l'Air en Région Grenobloise), membre du dispositif national de surveillance. Son principal objectif est d'apporter une aide à la mise en place d'une mesure fiable des COV atmosphériques et de lever les doutes existant sur les mesures enregistrées ces dernières années.

En effet, dans l'optique de la surveillance réglementaire du benzène et des Composés Organiques Volatils (COV) précurseurs d'ozone, plusieurs analyseurs de COV fonctionnant en continu ont été installés sur différents sites des réseaux de surveillance de la qualité de l'air des départements de l'Isère et du Rhône, gérés par un groupement d'intérêt économique, le GIERSA. Trois des cinq analyseurs de BTX sont installés sur des sites de proximité automobile, un sur un site de proximité industrielle et un autre sur un site urbain dit de fond. Un analyseur de 31 COV précurseurs d'ozone a été mis en place sur un site de proximité industrielle du sud de l'agglomération grenobloise.

Bien que les techniques de chromatographie en phase gazeuse soient aujourd'hui bien maîtrisées, leur application à la mesure de COV en continu dans l'atmosphère est relativement récente. Le but premier de cette étude est alors de vérifier le bon fonctionnement de ces appareils grâce à l'analyse approfondie des données recueillies au cours des trois dernières années. Deux modèles différents d'analyseurs BTX sont actuellement employés, leur installation en parallèle sur un même site de mesure a révélé des différences de fonctionnement notables. Il semblerait que des interférents à la mesure du benzène et du toluène puissent en être responsables. En effet, le modèle Syntech Spectras GC855 paraît présenter des coélutions entre le benzène et l'isooctane et les réglages fournisseur du modèle Environnement SA VOC71M sont perfectibles. De plus, la présence de composés halogénés dans l'air ambiant sur certains sites de mesure peut être à l'origine d'une sous-estimation des teneurs en BTX (toluène notamment) en raison du type de détecteur utilisé sur les deux modèles (photoionisation).

Parallèlement, des pointes de concentration en benzène, toluène ou 1,3-butadiène sont apparues sur différents sites de mesure des COV sans que la fiabilité des données fournies par les analyseurs ne puisse être remise en cause. Le second objectif est donc d'identifier les sources ponctuelles responsables de ces émissions et, lorsque cela est possible, de quantifier leur participation aux émissions totales du composé visé. Pour mener ce travail de cartographie des émetteurs, de nombreuses recherches d'informations ont dû être entreprises notamment auprès des DRIRE du Rhône et de L'Isère, dans les fichiers SIRENE et dans la méthodologie européenne de calcul des émissions CORINAIR. Il ressort de cette recherche que, bien que le trafic automobile soit responsable d'une large part de la pollution de fond en COV, l'interception de panaches industriels semble être une cause non négligeable de l'apparition ponctuelle de pointes de concentration.

La mise en œuvre de deux séries de prélèvements d'air ambiant par canisters et cartouches imprégnées de DNPH, en partenariat avec l'Ecole des Mines de Douai, nous a permis de qualifier une grande partie des composés présents dans l'atmosphère du sud grenoblois (hydrocarbures, composés halogénés, composés carbonylés). Cette étude a permis de mettre en évidence certains traceurs des activités économiques du secteur et des interférents potentiels à la mesure des BTX.

Introduction

Les alertes régulières en matière de pollution, par l'ozone notamment, souvent associées à des conditions atmosphériques particulières, sont fréquentes dans les grandes agglomérations et montrent combien l'amélioration de la qualité de l'air, particulièrement en zones urbaines, est un enjeu majeur de nos sociétés compte tenu de ses nombreuses implications sur l'homme et son environnement.

Les Composés Organiques Volatils (COV) comptent parmi les polluants directement mis en cause et présentent un double effet. Ils sont généralement impliqués dans les mécanismes de pollution photooxydante et participent ainsi à la formation d'ozone et d'autres polluants secondaires toxiques. Certains ont un effet sanitaire direct important sur l'homme (irritations cutanées, oculaires ou respiratoires, troubles cardiaques digestifs ou nerveux) et peuvent s'avérer cancérogènes. Une large part des COVNM présents dans l'atmosphère provient de sources anthropiques et notamment de l'usage de produits fossilisés (pétrole, gaz, charbon) comme combustibles ou comme solvants.

La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 reconnaît à chacun le droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé. Afin de vérifier le respect de ce droit, l'Etat assure, avec le concours des collectivités territoriales, la surveillance de la qualité de l'air au moyen d'un dispositif technique dont la mise en oeuvre est confiée à des organismes agréés. Le rôle essentiel de ces organismes est l'information du public sur la qualité de l'air ambiant. Ils prennent la forme d'associations régies par la loi "1901". Il existait, fin 2002, 40 associations qui gèrent plus de 2200 capteurs sur l'ensemble du territoire et disposent toutes d'un site Internet sur lequel les informations relatives à la qualité de l'air sont disponibles en temps quasi-réel.

Dans ce cadre, le contrôle de la qualité de l'air à Grenoble et dans l'Isère est assuré en partie par l'ASCOPARG (ASsociation pour le COntôle et la Préservation de l'Air en Région Grenobloise). Depuis début 2003, l'ASCOPARG est associée à COPARLY et SUPAIRE au sein d'un groupement d'intérêt économique. Ces trois réseaux ont équipé, ces dernières années, 5 de leurs sites fixes d'analyseurs de BTX (Benzène, Toluène et Xylènes). Parallèlement, l'ASCOPARG dispose d'un système d'analyse en continu de 31 COV précurseurs d'ozone.

L'objet de ce Projet de Fin d'Etudes, mené au sein du service de suivi opérationnel de l'ASCOPARG de février à juillet 2003, est d'apporter une aide à la mise en place de mesures fiables des COV atmosphériques et de lever les doutes existants sur les mesures enregistrées. Nous nous intéresserons donc dans un premier temps à la fiabilité des données fournies par ces analyseurs. Ceci implique tout d'abord de procéder à une analyse approfondie des concentrations enregistrées sur les différents sites depuis leurs mises en service, puis de mettre en oeuvre des essais de validation. Parallèlement, de nombreux pics de concentration en COV apparaissent ponctuellement sur plusieurs sites de mesure. L'étude des conditions météorologiques favorisant ces épisodes de pollution et l'établissement de cartographies des émetteurs dans les secteurs concernés permettra d'en identifier l'origine.

Les Composés Organiques Volatils

1. Définition

Est généralement considéré comme Composé Organique Volatil (COV) tout composé qui, à l'exclusion du méthane, est constitué d'un squelette hydrocarboné et dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des atomes de type halogènes, oxygène, soufre, azote ou phosphore [1]. Tout produit organique ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pascals (Pa) selon une directive européenne ou un seuil de tension de vapeur de 0.13 Pa d'après l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US EPA) dans les conditions normales de température et de pression soit 20°C et 10⁵ Pa peut être considéré comme COV.

Très nombreux, plusieurs centaines ont déjà été recensées, les COV sont d'origines diverses. On parle le plus souvent de Composés Organiques Volatils Non-Méthaniques (COVNM) ou de manière très globale, d'Hydrocarbures Non-Méthaniques (HCNM).

2. Les sources

La grande majorité des COV rejetés dans l'atmosphère est d'origine anthropique. Les sources principales de ces émissions sont l'industrie (procédés industriels, chimie, pétrochimie...), les transports, la combustion et l'usage de solvants de manière générale (industriels ou non). Il existe aussi des sources biogéniques de COV, isoprène essentiellement. [2]

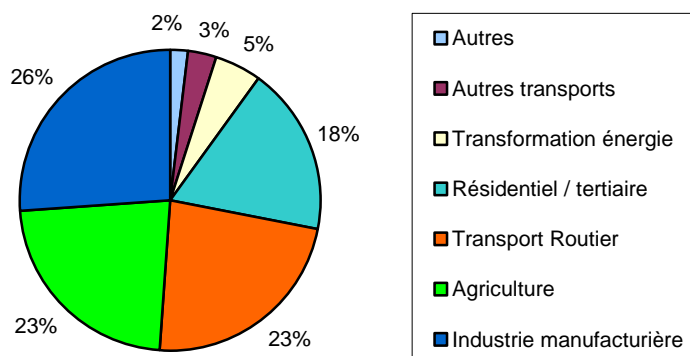


Figure 1 : Répartition des émissions de COVNM par secteur d'activité en 2002.

3. L'impact des COV

Les effets de leur présence dans l'atmosphère sont doubles : ils sont généralement impliqués dans les mécanismes de pollution photooxydante et participent ainsi à la formation d'ozone et d'autres polluants secondaires toxiques ; par ailleurs, certains ont un effet sanitaire direct important sur l'homme (irritations cutanées, oculaires ou respiratoires, troubles cardiaques digestifs ou nerveux) et peuvent s'avérer cancérogènes.

Ils sont aujourd'hui particulièrement surveillés comme précurseurs d'ozone, nocif pour la santé humaine (action sur le système immunitaire, affection des voies respiratoires pour les sujets sensibles) et pour le métabolisme des végétaux (déperissement des forêts, diminution du rendement des récoltes). L'ozone est aussi considéré comme un gaz à effet de serre, contribuant à hauteur de 10 à 20% à l'effet de serre additionnel à l'échelle planétaire (Académie des Sciences, 1993).

Fonctionnement des analyseurs de COV ASCOPARG, COPARLY et SUPAIRE

1. Description des différents analyseurs

1.1. Présentation

L'ASCOPARG dispose de trois analyseurs permettant de quantifier les COV, ils sont installés dans les stations de mesures du Rondeau, des Frênes et de Champagnier. COPARLY dispose de deux analyseurs de BTX installés dans les stations de Feyzin Stade et Garibaldi. Le réseau SUPAIRE a mis en service en février 2003 un analyseur de BTX dans la station de mesure de Salaise-sur-Sanne. L'implantation des stations de mesure de l'ASCOPARG figure en [Annexe I](#).

Réseau	Station	Site	Mise en service	Tx de fonctionnement année 2002 (%)	Type d'analyseur
ASC	Rondeau	Trafic	02/2002	82.8	Environnement SA VOC71M
ASC	Frênes	Urbain	05/2002	61.7	Syntech Spectras GC 855
ASC	Champagnier	Industriel	06/2001	65.7	31 COV TurboMatrix-ATD
COP	Feyzin Stade	Industriel	08/2002	42.1	Environnement SA VOC71M
COP	Garibaldi	Trafic	11/1999	94.3	Syntech Spectras GC 855
SUP	Salaise	Observations	02/2003		Environnement SA VOC71M

Tableau 1 : Caractéristiques des sites de mesure des COV.

Les lignes de prélèvement sont constituées de tubes en téflon ou inox. Les têtes de prélèvement sont situées à environ 4 mètres de hauteur, elles sont toutes équipées d'un filtre et d'un entonnoir renversé pour éviter l'aspiration des grosses particules et de l'eau de pluie.

1.2. Analyseur 31 COV Perkin Elmer TurboMatrix ATD

Le site de Champagnier a été retenu pour la mise en place une surveillance continue des COV précurseurs d'ozone en raison de sa localisation géographique (densité industrielle et fortes teneurs d'ozone dans le sud de l'agglomération grenobloise) et des caractéristiques du local, apte à accueillir dans de bonnes conditions un matériel sensible.

L'ASCOPARG dispose d'un système d'analyse de COV Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix – Automated Thermal Desorber, d'un module on-line, de 2 colonnes chromatographiques et de 2 détecteurs FID (Détecteurs à Ionisation de Flamme). Cet analyseur a été choisi car les évaluations menées par l'Ecole des Mines de Douai (EMD) dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) ont montré sa fiabilité. Réceptionné en février 2001, il est dédié à une mesure des COV en continu. Les mesures ont démarré fin juin 2001 sur le site industriel de Champagnier suite à la formation réalisée par L'EMD en mai 2001.

1.2.1. Configuration

✚ **Le prélèvement de l'échantillon** est assuré par une pompe à un débit constant. L'air collecté est dans un premier temps dirigé vers une unité de déshydratation constituée d'une membrane en NAFION (Perma Pure) perméable aux composés polaires en particulier à l'eau¹. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

¹ Le séchage sur membrane en NAFION est une opération indispensable destinée à éviter la formation, lors des étapes cryogéniques, de caillots de glace qui pourraient interrompre les circulations de fluides. Ceci a pour inconvénient d'interdire l'analyse de composés polaires (alcools, esters, amines, acides, organosoufrés...) qui sont partiellement ou totalement retenus par le dispositif de chauffage.

✚ **L'unité de préconcentration mono-étage**, commercialisée sous le nom ATD400, est utilisée dans sa configuration on-line. Elle présente l'avantage de fonctionner sans azote liquide. Le désorbeur est équipé d'une cartouche vide (remplie en fonctionnement off-line) et d'un piège constitué d'un tube en quartz contenant 2 adsorbants :

- Le Carbosieve SIII nécessaire au piégeage de la fraction organique légère en C₂-C₅,
- Le Carbo-pack qui adsorbe préférentiellement la fraction en C₅-C₉.

L'échantillon d'air séché passe au travers du piège refroidi par effet Peltier et maintenu à -30°C. Le piège est ensuite chauffé très rapidement (40°C/s) puis maintenu à 300°C pendant 10 minutes, sous retrobalayage de gaz vecteur (Hélium). Les composés sont ainsi désorbés et injectés vers le système chromatographique.

Le volume prélevé est fixé à 600 mL sachant que le volume de perçage se situe généralement au-dessus de 800 mL. [3]

✚ **Le système chromatographique bidimensionnel** : L'analyse complète de la gamme C₂-C₉ est rendue possible par l'association de 2 colonnes chromatographiques complémentaires liées par un système de commutation.

Colonne 1 : PE1 60m*0.25mm (Séparation des lourds). Phase apolaire 100% PDMS (polydiméthylsiloxane).

Colonne 2 : PLOT Al₂O₃/Na₂SO₄ 50 m*0.32 mm (Séparation des légers).

Dans un premier temps, les deux colonnes sont en série : les COV sont élués à travers la colonne PE1, les légers, très peu retenus sur cette colonne, pénètrent dans la colonne Plot Al₂O₃/Na₂SO₄ où ils sont séparés puis détectés par le Détecteur à Ionisation de Flamme FID2. Dans un deuxième temps, les colonnes sont mises en parallèle : la vanne trois voies commute la pression de gaz vecteur pour diriger les COV lourds, correctement séparés par la colonne PE1, vers le détecteur FID1. Le temps de commutation fixe l'instant où le système passe du mode série au mode parallèle. [4]

1.2.2. Analyse qualitative et quantitative

✚ **Analyse qualitative** : L'identification des composés utilise la méthode des empreintes digitales par comparaison à un mélange étalon dont l'ordre d'éluion est connu. Le mélange étalon a été préparé par Air Liquide, il regroupe les 31 composés à analyser dilués à des concentrations plus ou moins bien définies (les teneurs de certains composés peuvent évoluer au cours du temps : acétylène, isoprène, 1,3-butadiène...). Classiquement, une coélution est observée pour le méta-xylène et le para-xylène.

✚ **Analyse quantitative** : L'étalonnage consiste à déterminer les coefficients de réponse des détecteurs aux différents COVNM recherchés. La méthode employée utilise les coefficients de réponse relatifs théoriques en référence à la seule réponse expérimentale d'un composé obtenue à l'aide d'une bouteille étalon. En effet, la réponse d'un FID² est liée au nombre d'atomes de carbone et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent.

Les teneurs en propane et en benzène de la bouteille étalon 31 COV Air Liquide sont celles connues avec la meilleure précision, le propane est détecté par le FID 2 alors que le benzène est

² FID: les gaz sortant de la colonne sont amenés dans une flamme d'hydrogène soumise à une différence de potentiel. Certaines molécules s'ionisent facilement dans la flamme et produisent un courant proportionnel au débit instantané du constituant élué. Ce détecteur est relativement insensible aux molécules inorganiques.

détecté par le FID 1 ; leurs coefficients de réponse expérimentaux sont alors évalués in situ sur le chromatographe Perkin Elmer. Les coefficients de réponse des autres composés sont alors calculés par rapport à ceux du propane ou du benzène selon que la détection se fait par le détecteur FID 1 ou 2.

Le bon fonctionnement de l'analyseur a été vérifié par des prélèvements par canisters analysés par l'EMD (24/04/2002).

1.2.3. De l'acquisition des données à leur archivage

Au cours de l'analyse chromatographique, les signaux délivrés par les deux détecteurs FID sont enregistrés dans deux fichiers d'acquisition. A l'issue de l'analyse, une méthode permet l'intégration et l'identification des pics puis la sauvegarde des résultats. Seules certaines informations ont un intérêt pour le traitement envisagé : date et heure du prélèvement, nom du composé, temps de rétention et teneur détectée. Une fois extraites, celles-ci sont regroupées sous forme d'une seule base de donnée croisée dynamique sous Access (VOCALISE).

1.3. Analyseurs BTX

Les sites du Rondeau et de Feyzin Stade disposent chacun d'un système d'analyse de BTX Environnement SA VOC 71M équipé d'un détecteur PID (photo-ionisation). L'analyseur du site trafic du Rondeau a été réceptionné en 2001, les mesures ont démarré en février 2002. Celui du site industriel Feyzin Stade a été mis en service sur fin juillet 2002, il est considéré comme opérationnel depuis le 1^{er} octobre 2002.

Le site urbain de fond des Frênes dispose d'un système d'analyse de BTX Syntech Spectras GC 855 series 600, lui aussi équipé d'un détecteur PID. Les mesures ont démarré en septembre 1999 sur le site urbain de Villeneuve. Celui des Frênes est en service depuis 2002. Le site de proximité automobile de Garibaldi était aussi équipé de ce type d'analyseur jusqu'en février 2003.

1.3.1. Configuration

L'échantillonnage

La durée de l'analyse est comprise entre 14 et 15 minutes, la préconcentration de l'échantillon suivant commence pendant l'analyse.

- Environnement SA VOC71M : l'échantillonnage est assuré par une pompe à un débit constant de 70 mL/min qui assure un volume échantillonné de l'ordre de 1050 mL en 15 minutes. L'air collecté est dirigé alternativement vers deux tubes de préconcentration. Chaque tube est tour à tour purgé vers un piège en amont de la colonne de mesure. La désorption s'opère ensuite par un chauffage balistique très rapide du piège (passage à 350°C en 2 à 3 secondes).
- Syntech Spectras GC855 : L'échantillonnage est assuré par une pompe à un débit constant de 20 mL/min. Après une purge de la tuyauterie d'échantillonnage, l'air collecté est dirigé vers un tube de préconcentration de type Tenax GR 60-80 mesh de longueur 8cm. La désorption s'opère par un chauffage très rapide du piège et une purge avec 0.5 mL de gaz vecteur.

Le système chromatographique

Le gaz vecteur généralement employé est l'azote, son débit est de l'ordre de 2 mL/min.

- Environnement SA VOC71M : L'analyse s'effectue au moyen d'une colonne EPA 624, de longueur 10 m. Elle sépare les composés en moins de 6 minutes, le piège permettant de réduire les problèmes d'interférences dues au cyclohexane, diméthylbutane, isopropanol, trichloroéthane.
- Syntech Spectras GC855 : L'analyse s'effectue au moyen d'une pré-colonne permettant une séparation grossière des constituants à analyser et la rétention des composés les plus lourds et d'une colonne d'analyse permettant une bonne séparation des BTX (longueur 30 m, diamètre 0.32 mm, épaisseur du film 1.8 μ m). Au cours de l'analyse, le débit de gaz vecteur dans la pré-colonne est inversé pour éliminer les composés les plus lourds.

Caractéristiques des colonnes de type EPA624 : Les deux colonnes présentent la même phase stationnaire 94% PDMS et 6% cyanopropylphényl polysiloxane (légèrement polaire).

⊕ **Les détecteurs** : PID³ (photo-ionisation) 10.6 eV. Il présente une sensibilité basse pour les hydrocarbures saturés mais une bonne sensibilité pour les hydrocarbures aromatiques, insaturés ou hétérogènes.

1.3.2. Analyse qualitative et quantitative

⊕ **Analyse qualitative** : Le mélange étalon a été préparé par Air Liquide. Seuls le benzène et le toluène sont étalonnés, les étalons xylènes n'étant pas tout à fait maîtrisés actuellement au niveau national.

Remarque : Selon une étude menée en 2001 par l'EMD sur l'analyseur VOC71M ("Etude du dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC71M Environnement SA"), il semblerait que d'éventuelles coélutions peuvent survenir entre le Toluène et les produits suivants : 1-octène, trans et cis-1,3-diméthylcyclohexane, trans-1,4-diméthylcyclohexane, méthylcyclopentane. [5]

⊕ **Analyse quantitative** : L'étalonnage consiste à déterminer les coefficients de réponse des détecteurs aux différents composés recherchés. La droite d'étalonnage est déterminée à partir du zéro (air zéro) et d'un point d'échelle (plusieurs passages du mélange étalon).

1.3.3. De l'acquisition des données à leur archivage

⊕ **Système d'acquisition** : Au cours de l'analyse chromatographique, le signal délivré par le détecteur PID est enregistré dans un fichier d'acquisition. A l'issue de l'analyse, une méthode permet l'intégration et l'identification des pics puis la sauvegarde des résultats. Seules certaines informations ont un intérêt pour le traitement envisagé : date et heure du prélèvement, nom du composé, temps de rétention et teneur détectée.

⊕ **Contrôle de la qualité de la mesure** : Une fois ces données extraites, une connexion via un modem permet leur rapatriement vers la base Pol'Air et leur traitement à l'ASCOPARG. Ceci permet une détection rapide des anomalies et le déclenchement d'une intervention in situ.

1.4. Métrologie

La chaîne nationale d'étalonnage a pu être mise en place pour le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et l'ozone ; elle comporte trois niveaux successifs :

- Au niveau national, les étalons de référence sont gérés par le LNE (niveau 1),

³ PID : Les gaz sortant de la colonne sont amenés au contact d'un rayonnement en provenance d'une lampe à UV, ce qui a pour effet d'ioniser certaines substances. On détecte le courant d'ionisation résultant en appliquant une différence de potentiel. Ce détecteur est utilisé pour des substances ayant un potentiel d'ionisation supérieur à 11 eV.

- Au niveau régional, le laboratoire de métrologie se raccorde à ces étalons nationaux (niveau 2),
- Au niveau local, les réseaux de surveillance disposent d'étalons de transfert, contrôlés par le laboratoire de métrologie, pour étalonner leurs analyseurs (niveau 3).

Le laboratoire métrologie des AASQA de Rhône-Alpes, en cours d'accréditation COFRAC ETALONNAGE, est implanté dans les locaux de COPARLY, il prend aussi en charge la qualification ponctuelle des analyseurs SO₂, NO_x, ozone et PM (poussières). En revanche, les analyseurs de COV ne sont pas encore visés par ces qualifications et le contrôle des bouteilles étalon est plutôt mené par le LNE.

L'étalonnage des appareils est effectué sur site toutes les deux semaines pour l'analyseur 31COV et tous les mois pour les analyseurs BTX (la maintenance de ces analyseurs est décrite en détails dans les procédures MO-MAN 07 et 14).

2. Comparaison des mesures de BTX effectuées sur les sites GIERSA

L'objectif de cette étude est la confirmation de la qualité des mesures de BTX enregistrées par COPARLY et ASCOPARG sur plusieurs sites de surveillance de la qualité de l'air. Les périodes à étudier ont été déterminées suivant les durées de fonctionnement des différents analyseurs. Pour comparaison, il a été choisi de mener l'étude sur deux intervalles de deux mois consécutifs en été et en hiver.

Les données enregistrées au cours de l'été 2002 présentent de nombreuses interruptions sur la plupart des sites. Les périodes suivantes ont été arrêtées pour travailler sur des taux de fonctionnement optimaux et des durées égales :

- Printemps - été 2002 : du 19/05/2002 au 18/07/2002
- Hiver 2003 : du 01/01/2003 au 28/02/2003

Ainsi, les données de cinq analyseurs ont pu être comparées sur la période hivernale (données disponibles sur janvier uniquement pour Garibaldi), seuls quatre étaient en service sur la période estivale (seulement trois semaines de données valides pour Garibaldi).

2.1. Statistiques descriptives

Les statistiques sont détaillées en [Annexe II](#). Les profils journaliers et hebdomadaires des concentrations en Toluène et en Benzène sont représentés en [Annexe III](#).

MOYENNES		<i>Le Rondeau</i>	<i>Les Frênes</i>	<i>Champagnier</i>	<i>Garibaldi</i>	<i>Feyzin Stade</i>
Toluène	<i>Printemps</i>	15,8	5,2	3,7	21,1	
	<i>Hiver</i>	27,1	11,0	6,2	22,0	8,2
Benzène	<i>Printemps</i>	1,4	1,7	0,8	5,0	
	<i>Hiver</i>	2,4	4,2	2,2	9,3	10,6
Rapport T/B	<i>Printemps</i>	18.9	2.8	4.1	4.3	
	<i>Hiver</i>	11.9	2.5	2.8	2.2	1.6

Tableau 2 : Comparaison des concentrations en toluène et benzène.

Globalement, les concentrations en benzène et toluène sont plus élevées sur le réseau COPARLY que sur le réseau ASCOPARG, le site de Garibaldi en particulier présente des concentrations moyennes particulièrement importantes.

Les sites du Rondeau et de Feyzin Stade sont concernés par des effets de pics de toluène et de benzène respectivement. Ailleurs, les tendances observées pour le toluène et le benzène sont sensiblement les mêmes, il apparaît que les profils journaliers calculés sur les sites de Garibaldi, Champagnier et les Frênes montrent une augmentation des niveaux le matin de 8 à 12h et le soir à partir de 18h. Les profils hebdomadaires présentent tous une diminution des niveaux pendant le week-end.

2.2. Comparaison été – hiver

Les concentrations en benzène mesurées en été sont bien plus faibles que celles mesurées en hiver, c'est aussi le cas pour le toluène sauf sur le site de Garibaldi. Les augmentations de fin de journée sont moins marquées sur Champagnier et les Frênes en été qu'en hiver. De plus, les rapports toluène sur benzène hivernaux sont plus faibles que les rapports estivaux. Ces rapports sont généralement instables en été, ils varient notablement au cours de la journée.

Ces variations saisonnières peuvent avoir diverses explications. En été, il est possible d'observer plusieurs phénomènes :

- Meilleures conditions de dispersion verticale des polluants : moins d'inversions de température, plus de vent, précipitations plus importantes bien que moins fréquentes (117 heures contre 140 heures en janvier et février 2003 sur Grenoble).

	19/05/2002 au 18/07/2002		01/01/2003 au 28/02/2003	
	<i>Précipitations (mm)</i>	<i>Vitesse du vent (m.s⁻¹)</i>	<i>Précipitations (mm)</i>	<i>Vitesse du vent (m.s⁻¹)</i>
<i>Moyenne</i>	0,1	3	0,1	2
<i>Maximum</i>	8	9	4	9
<i>Somme</i>	139		112	

Tableau 3 : Conditions de dispersion sur l'agglomération grenobloise (Rondeau).

- Diminution des émissions. Les émissions dues à la combustion (chauffage urbain, résidentiel et commercial) diminuent notablement en été. Ceci est aussi vrai en ce qui concerne les émissions dues au trafic automobile, elles tendent à diminuer en été pendant les vacances scolaires (mais seules deux semaines sont concernées sur les deux mois étudiés sur la période estivale).
- Augmentation de l'activité photochimique liée à l'ensoleillement.

	19/05/2002 au 18/07/2002		01/01/2003 au 28/02/2003	
	<i>Rayonnement Solaire Direct (W.m⁻²)</i>		<i>Rayonnement Solaire Direct (W.m⁻²)</i>	
<i>Moyenne</i>	240		73	
<i>Maximum</i>	978		579	

Tableau 4 : Rayonnement solaire direct sur l'agglomération grenobloise.

La réactivité du toluène dans l'air, calculée avec la réactivité avec le radical OH dans la troposphère, est de 1346 contre 250 pour le benzène et 1 pour le méthane (pour information, celle du 1.3-butadiène est de 9670). Le toluène aurait donc tendance à disparaître plus rapidement que le benzène avec l'ensoleillement, ce qui pourrait en partie expliquer la diminution du rapport toluène / benzène pendant la journée en été. [6]

L'importance des réactions photochimiques est nettement perceptible sur le graphique suivant, la production d'ozone au cours de la journée est très importante durant les périodes estivales de fort ensoleillement.

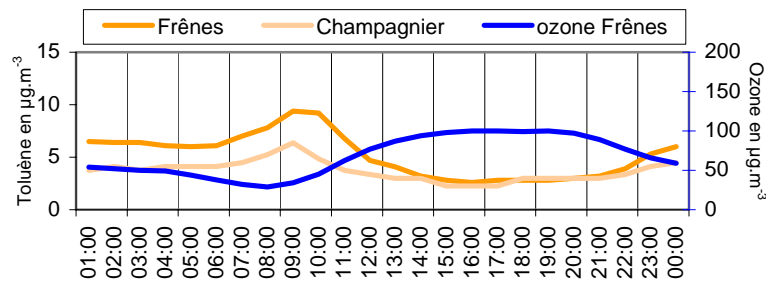


Figure 2 : Comparaison des profils journaliers de concentration en toluène et ozone de mai à juillet 2002.

De plus, le maintien des concentrations en toluène mesurées à Garibaldi pourrait être directement influencé par la modification de la composition des essences, et notamment de la teneur en toluène, entre l'été et l'hiver, ce qui validerait le fait que les concentrations en BTX relevées sur ce site soient principalement d'origine automobile. Il n'est pas possible d'estimer ce phénomène sur le site trafic du Rondeau en raison des fortes perturbations enregistrées pour le toluène.

En effet, afin de limiter les pertes estivales par évaporation en raison des températures extérieures très élevées, et de favoriser la vaporisation du carburant rendue plus difficile en hiver au démarrage du moteur (à froid), des modifications saisonnières des caractéristiques de volatilité des essences sont imposées par la réglementation (Arrêté du 24/01/1994) [7]. Ceci entraîne, entre autres, une augmentation, comprise entre 10 et 50%, de la teneur en Toluène de la plupart des essences distribuées en été. En revanche, la teneur en benzène n'est pas systématiquement augmentée et peut même être diminuée. [8]

En revanche, la fréquence et l'intensité des pics sont plus importantes en hiver sur le Rondeau, ceci pourrait être dû à la variation de l'orientation des vents dominants d'une saison à l'autre (sachant que les pics de concentration sont relevés par vent de sud. Cf. Partie III, paragraphe 5.5).

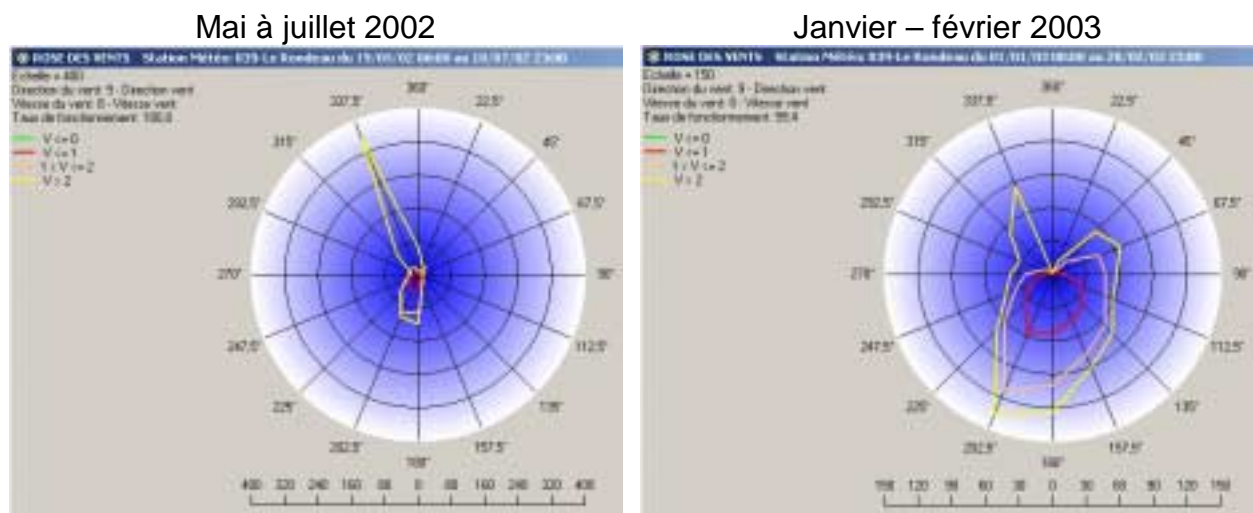


Figure 3 : Roses des vents calculées sur le site du Rondeau.

3. Fonctionnement des analyseurs

3.1. Anomalies détectées

Les concentrations moyennes en benzène mesurées au Rondeau semblent anormalement basses pour une station de type trafic. Il est étonnant que les niveaux de benzène enregistrés au Rondeau soient plus faibles qu'aux Frênes (site de fond) quelle que soit la période étudiée.

Il est donc apparu nécessaire de se pencher sur le fonctionnement des analyseurs responsables de ces mesures. Dans un premier temps les données du Rondeau en benzène et toluène ont été comparées à celles obtenues sur les autres sites de mesure des BTX : énormément de valeurs nulles ont été détectées sur les appareils Environnement SA, notamment pour les mesures en benzène, aucune, en revanche, sur les appareils Syntech Spectras (tableaux 5).

Benzène ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Valeurs Rondeau		Valeurs Frênes	Valeurs Feyzin		Valeurs Garibaldi
	toutes	non nulles	toutes	toutes	non nulles	toutes
moyenne	2,0	2,8	3,0	17,2	23,9	6,9
minimum	0	0,1	0,3	0	0,1	0,1
% de 0	30%			28%		

Toluène ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Valeurs Rondeau		Valeurs Frênes	Valeurs Feyzin		Valeurs Garibaldi
	toutes	non nulles	toutes	toutes	non nulles	toutes
moyenne	21,5	21,6	9,4	8,2	9,8	22,0
minimum	0	0,1	0,2	0	0,1	0,1
% de 0	< 1%			16%		

Analyseur	Rondeau	Frênes	Feyzin	Garibaldi
Environnement SA	X		X	
Syntech Spectras		X		X

Tableaux 5 : Caractéristiques des valeurs enregistrées sur les différents sites.

Les causes éventuelles de cette disparité peuvent être liées aux caractéristiques suivantes :

- Calibrage,
- Limites de détection,
- Sensibilité.

En fait, il apparaît clairement que les deux modèles d'analyseurs utilisés par ASCOPARG, COPARLY et SUPAIRE donnent des résultats assez différents. Trois autres études de mise en parallèle de deux analyseurs permettent de caractériser ces écarts :

Mesure (ppb)	Benzène 71	Benzène PID	Benzène FID	Ecart	Corrélation
MOYENNE	3,3	3,1	3,2	6%	0,70
MAX	78	80	80	2,5%	
MIN	0,0	0,0	0,0	0,0%	

Tableau 6.a : SYNTECH SPECTRAS GC855 avec détecteurs PID et FID comparé avec le VOC71M ENV.SA à Feyzin Stade, du 15/01/2003 au 03/02/2003.

Mesure (ppb)	Benzène 96	Benzène 106	Ecart	Corrélation
MOYENNE	0,6	0,3	39,3%	0,94
MAX	3,8	3,2	15,8%	
MIN	0,0	0,0	0,0%	

Tableau 6.b : VOC71M ENV.SA N°96 comparé avec le VOC71M ENV.SA N°106 au Rondeau, du 29/04/2002 au 27/05/2002.

Mesure (ppb)	Benzène N°96	Benzène N°331	Ecart	Corrélation
MOYENNE	0,1	0,6	82,6%	0,79
MAX	2,0	2,5	19,0%	
MIN	0,0	0,0	0,0%	

Tableau 6.c : VOC71M ENV.SA N°96 comparé avec le SYNTECH SPECTRAS GC855 N°331 aux Frênes, du 31/05/2002 au 26/06/2002.

Les corrélations entre les analyseurs Environnement SA et Syntech Spectras, calculées sur les valeurs horaires, sont généralement mauvaises (0.70 et 0.79), alors que les corrélations entre les seuls analyseurs Environnement SA sont bonnes. L'étude de courbes de concentrations en fonction du temps démontre bien un fonctionnement particulier propre à chaque type d'appareil.

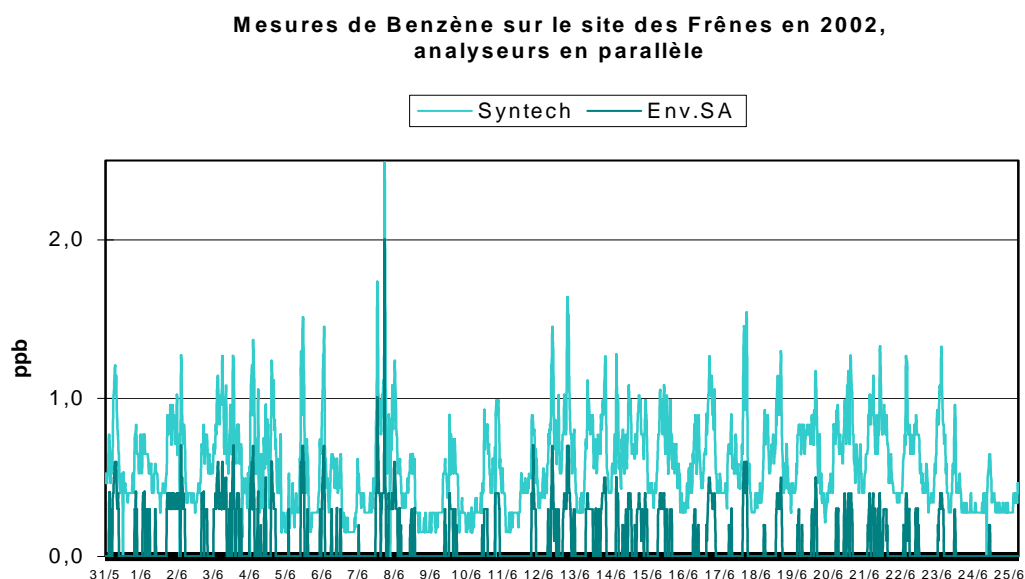


Figure 4 : Comparaison des analyseurs GC855 et VOC71M sur le site des Frênes.

Les concentrations en benzène mesurées avec un analyseur Environnement SA VOC71M sont bien inférieures à celles obtenues avec un analyseur Syntech Spectras, de nombreuses valeurs sont nulles. Il faut cependant noter que cette même étude a donné des résultats bien plus satisfaisants pour le toluène. Pour les xylènes, en revanche, les valeurs mesurées par l'appareil Environnement SA sont plus élevées que celles données par le Syntech, cependant l'étalonnage de ces composés est délicat et peut être la cause de ce décalage.

3.2. Analyses complémentaires

3.2.1. Evaluations de l'INERIS

Les 2 modèles d'analyseurs de BTX ont été évalués par l'INERIS. Des tests d'interférence ont été menés avec différents composés :

- SO₂, NO_x, CO, CO₂, CH₄,
- 2,3-diméthylpentane, heptane, hexane, 1,1,1-trichloroéthane, trichloroéthylène, éthanol, propanol, butanol, 2-propan-2-ol, CCl₄.

Des interférences apparaissent avec le benzène (COV et SO₂) et le toluène (SO₂) sur le modèle Syntech Spectras testé en 1996 à l'INERIS.

Interférents	Benzène	Toluène
100 ppb SO ₂	-0.11 sur 20 ppb	-0.22 sur 20 ppb
10 COV (5 ppb chacun)	-14.5 sur 20 ppb	-

Tableau 7 : Test d'interférence pendant la qualification de l'analyseur Syntech Spectras.

Il existe un épaulement sur le pic de benzène sur le chromatogramme de l'analyseur Syntech Spectras. La présence de COV parasites entraîne une modification importante de la ligne de base et des mesures de la concentration en benzène erronées.

3.2.2. Compléments

Suite aux nombreuses interrogations apparues quant au fonctionnement des analyseurs BTX, un contact a été pris par téléphone avec l'Ecole des Mines de Douai (EMD) le 26/03/2003. Thierry Léonardis, lui-même utilisateur d'un analyseur VOC71M dans son laboratoire, a eu l'amabilité de répondre à nos questions.

Plusieurs interférents potentiels à la mesure du benzène ont été rencontrés à l'EMD lors de la qualification des deux modèles d'analyseurs de BTX :

- Le cyclohexane est le plus fréquemment rencontré (sa réponse au PID est 4 à 5 fois moins importante que celle du benzène alors qu'elle est du même ordre pour un FID).
- L'isooctane présente une coélution avec le benzène sur la nouvelle colonne chromatographique employée par Syntech Spectras. Comme le cyclohexane, ce composé a tendance à majorer la concentration en benzène détectée par l'analyseur.
- Les composés chlorés, dont le tétrachlorure de méthane (CCl₄), ont tendance, en revanche, à minorer la concentration en benzène détectée.

La mise en parallèle des deux modèles d'analyseurs sur le site des Frênes en 2002 a permis d'observer une différence notable entre les concentrations en benzène détectées par chacun des analyseurs. Comme la technologie employée par les deux modèles n'est pas la même, il est possible qu'une interférence apparaisse sur un seul appareil.

La perturbation des mesures par l'isooctane a pu être mise en évidence grâce au passage de la bouteille étalon 31 COV de Champagnier, dont les concentrations en isooctane et en benzène sont relativement bien connues, sur l'analyseur Syntech Spectras GC855 des Frênes et sur le VOC71M du Rondeau (cf. paragraphe 4.2).

Les autres interférents potentiels dans l'air ambiant du Rondeau et des Frênes ont pu être recherchés grâce à la mise en place de canisters. La programmation de deux prélèvements par canisters à quelques jours d'intervalle sur chaque site et leur analyse nous a permis de rechercher divers composés organiques.

Les prélèvements effectués aux Frênes ont été analysés sur l'analyseur 31 COV de Champagnier puisque l'isooctane est le composé majoritairement recherché. Toutefois, les prélèvements effectués au Rondeau ont fait l'objet d'une qualification par l'EMD puisque les composés recherchés sont variés : organochlorés, acétates, alcools et autres traceurs de différentes activités émettrices de toluène qui ne peuvent être qualifiés et quantifiés par l'analyseur installé à Champagnier.

4. Validation

4.1. Modification de la surface de pic minimum

Une modification de la surface de pic minimum sur l'appareil VOC71M du Rondeau a été effectuée le 21/03/2003 ; de 80, elle a été abaissée à 20, ceci a pour effet de prendre en compte des pics habituellement non pris en compte. Depuis, les concentrations moyennes mesurées en benzène semblent avoir augmenté, aucune valeur nulle n'a été enregistrée.

Le risque est alors de mesurer des pics parasites au benzène (bruit de fond) en cas de concentrations très faibles et de fausser les estimations. Pour limiter ce phénomène autant que possible, la fenêtre définie pour la reconnaissance du temps de rétention du benzène a été resserrée de plus ou moins 4 secondes à plus ou moins 3 secondes. Cette modification semble efficace puisque la dérive du temps de rétention du benzène est faible, le pic ne sort pas de la nouvelle fenêtre et peut donc toujours être intégré.

4.2. Passage de la bouteille 31 COV au Rondeau et aux Frênes

La bouteille 31 COV servant à l'étalonnage de l'analyseur TurboMatrix de Champagnier a été passée sur l'analyseur VOC71M du Rondeau le 01/04/2003 et sur l'analyseur Syntech des Frênes le 02/04/2003. Le but de ces manipulations était de mettre en évidence d'éventuelles coélutions entre le benzène ou le toluène et certains de ces 31 composés.

	<i>Teneur bouteille (étalonnage Champagnier du 11/02/2003)</i>	<i>Mesure Rondeau</i>	<i>Ecart Rondeau</i>	<i>Mesure Frênes</i>	<i>Ecart Frênes</i>
Benzène	5,20 ppb	5,5 ppb	6%	6,08 ppb	17%
Toluène	5,21 ppb	5,4 ppb	4%	6,53 ppb	25%

Tableau 8.a : Comparaison des mesures de concentration sur la bouteille 31 COV

D'après les résultats reportés ci-dessus et l'allure des chromatogrammes observés sur site, aucune coélution n'apparaît sur le VOC71M du Rondeau entre le benzène ou le toluène et un des 31 COV de la bouteille, les pics sont bien distincts, aucun composé ne présente un temps de rétention trop proche de celui du benzène ou du toluène.

<i>TR (secondes)</i>	<i>Identification</i>	<i>Mesure</i>
83,55		
123,2	Benzène	5,5 ppb
130,8		
189,5	Toluène	5,4 ppb
194,65		

Tableau 8.b : Temps de rétentions observés au Rondeau.

En revanche, sur le Syntech du site des Frênes, des coélutions apparaissent à la fois pour le benzène et le toluène. Les valeurs relevées dans le tableau 8.a montrent une surestimation des concentrations pour ces deux composés, l'allure du chromatogramme observé sur site confirme l'existence de coélutions. D'après l'EMD, c'est l'isooctane qui sortirait en même temps que le benzène, l'octane est suspecté pour la coélution avec le toluène.

Le prélèvement par canisters sur ce site pourra nous informer sur la présence dans l'air de ce type de composé. Des actions correctives pourront alors être envisagées (changement de la programmation de température).

4.3. Canisters prélevés sur Feyzin Stade

Deux canisters ont été remplis sur Feyzin Stade en février 2003 et envoyés à l'EMD pour qualification. Le but de l'expérience était de valider les concentrations en benzène mesurées par l'analyseur VOC71M. Les premiers résultats fournis par N. LOCOGE confirment la présence de benzène dans l'air sur ce site :

	<i>Prélèvement du 19/02/2003 de 9h20 à 14h20 (local)</i>			<i>Prélèvement du 21/02/2003 de 10h30 à 16h00 (local)</i>		
	<i>EMD ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>Pol'Air ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>Ecart</i>	<i>EMD ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>Pol'Air ($\mu\text{g.m}^{-3}$)</i>	<i>Ecart</i>
<i>Benzène</i>	46.7	38.8	20%	4.9	4.3	14%
<i>Toluène</i>	31.4	23.8	32%	9.6	8.6	12%
<i>Rapport T/B</i>	0.67	0.61	10%	1.96	1.99	2%

Tableau 9 : Comparaison des résultats de l'EMD et des valeurs Pol'Air.

Il existe pourtant des écarts entre les valeurs données par l'EMD et celles relevées par l'analyseur. Les concentrations importantes du 19/02/2003 comme les plus faibles concentrations du 21/02/2003 semblent sous-estimées par l'analyseur VOC71M de Feyzin. Cependant, les résultats paraissent cohérents pour les deux prélèvements étant données les incertitudes liées à l'échantillonnage ; de plus le rapport toluène sur benzène est assez bien respecté.

La relation entre les concentrations mesurées par l'analyseur et celles mesurées à l'EMD est quasi linéaire pour le benzène comme pour le toluène ($R > 0.99$). Néanmoins, les écarts étant non négligeables, il pourrait être intéressant de se pencher sur l'étalonnage de l'analyseur VOC31M et l'évolution des concentrations en benzène et toluène à l'intérieur des bouteilles étalon.

Aucun interférent à la mesure du benzène n'a pu être mis en évidence sur l'analyseur VOC31M jusqu'à présent. Aucun des composés détectés dans le canister du 19 février ne semble pouvoir être la cause de la sous-estimation des concentrations mesurées ce jour là. Cependant, des composés chlorés (trichlorofluorométhane et dichlorométhane) ont été détectés sur le prélèvement du 21 février, ces composés ont une réponse négative au détecteur PID et auraient ainsi plutôt tendance à minimiser les concentrations en BTX en cas de coélution.

4.4. Autres essais envisagés

4.4.1. Vérification de la configuration des analyseurs

Parallèlement, des effets de palier sont apparus à Salaise-sur-Sanne, Feyzin Stade et Garibaldi (3.2 et $6.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le benzène, 3.8 et $7.7 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le toluène) ; Ce phénomène n'est pas rencontré pour le VOC71M du Rondeau.

Les analyseurs concernés ayant été mis en service récemment, un problème de configuration non détecté dans Pol'Air (gestion des arrondis) a pu être suspecté, cette piste a été écartée après vérification. Une comparaison pointue des configurations et réglages des analyseurs BTX Environnement SA VOC71M des trois réseaux est en cours pour assurer une meilleure cohérence des mesures.

Ainsi, les configurations des VOC71M du Rondeau et de Garibaldi ont été comparées. Les principales différences observées concernent la sensibilité compensée (1.000 au Rondeau et 6.828 à Garibaldi – menu Etalonnage, Coefficients) et la détection de pic (le plus grand au Rondeau et le plus proche à Garibaldi – menu Configuration, Chromatogrammes, Intégration). Cependant, ces facteurs ne semblent pas être à l'origine du problème rencontré.

4.4.2. Etalonnage avec plusieurs points d'échelle

Jusqu'à présent, l'étalonnage des analyseurs s'effectue par le contrôle du zéro et d'un point d'échelle. Pour s'assurer de la linéarité de la réponse des appareils, il serait souhaitable d'effectuer l'étalonnage sur plusieurs points d'échelle de temps à autres. Cependant, étant données les

concentrations des bouteilles étalon employées actuellement (20 et 60 ppb), l'utilisation de dilueurs n'est pas adaptée (dilution minimale x 250).

Une étude de linéarité a été menée courant juillet 2003 par le laboratoire de métrologie. Les deux types d'analyseurs ont été testés, une sous-estimation des concentrations supérieures à 150 ppb pour le benzène et 200 ppb pour le toluène a été mise en évidence sur VOC71M. En revanche, pour l'analyseur GC855, une surestimation des concentrations apparaît dès 50 ppb, un modèle de régression non linéaire est alors préconisé pour des concentrations plus importantes.

Réel	Benzène				
	0	21	46	116	169
GC855	0	21	51	170	280
VOC71M	0	21	47	116	142

Tableau 10 : Tests de linéarité sur les analyseurs de BTX.

4.4.3. Modification de la programmation de température

Il pourrait s'avérer judicieux de tenter de modifier la programmation de température sur l'analyseur Syntech Spectras installé aux Frênes pour limiter les coélutions avec le benzène comme avec le toluène. La figure 5 représente les programmations actuellement en place au Rondeau et aux Frênes.

Deux types de programmation sont suggérés en tenant compte des spécifications du constructeur (100°C maximum, température minimum supérieure de 10°C au moins à la température ambiante, rampe de température comprise entre 0 et 20°C/min, température finale égale à la température initiale). Pour une meilleure séparation des composés, il est nécessaire d'abaisser la température initiale. Il serait aussi intéressant de pouvoir atteindre 100°C pour assurer une élution de l'ensemble des composés retenus par le piège.

Ces essais devraient être menés en vérifiant que les températures de consigne peuvent être respectées (notamment lors du refroidissement, la température finale doit être atteinte 30 secondes au moins avant la fin du cycle) et que tous les polluants sont élués. L'aspect des pics (largeur, retour à la ligne de base...) doit être contrôlé à la fois durant l'étalonnage et pendant des analyses d'air ambiant.

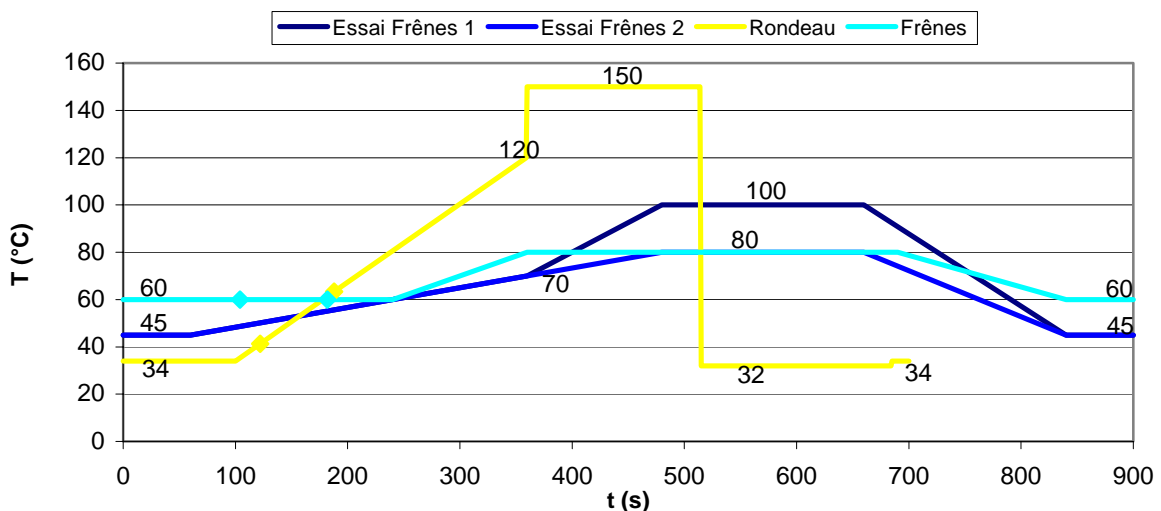


Figure 5 : Programmation de température des analyseurs GC855 et VOC71M.

Idéalement un nouveau passage de la bouteille 31COV devrait être effectué pour vérifier l'absence de coélution avec le benzène et le toluène.

5. Conclusion

En raison de problèmes de réglage sur les analyseurs VOC71M et de coélutions sur les GC855, les basses concentrations en benzène mesurées par les VOC71M ont tendance à être sous-estimées alors que celles mesurées par les analyseurs Syntech sont plutôt surestimées. De plus, la linéarité des analyseurs n'étant pas toujours assurée pour les concentrations supérieures à $200\mu\text{g.m}^{-3}$, elles sont généralement sous-estimées sur VOC71M et largement surestimées sur GC855. La fiabilité de l'analyseur GC855 n'est pas assurée en raison de l'existence de plusieurs interférents à la mesure des BTX par cet appareil.

Cependant, les pics de pollution en BTX mesurés au Rondeau et à Feyzin représentent des niveaux de concentration atmosphériques réels, ils ne sont pas imputables à des dysfonctionnements des analyseurs (VOC71M). Tout au plus les niveaux mesurés sont-ils légèrement sous-estimés.

Origine des pics de pollution

1. Cartographie des émissions

La cartographie des émissions autour des sites du Rondeau, de Champagnier et de Feyzin Stade concerne respectivement le toluène, le 1,3-butadiène et le benzène. Cette cartographie a été envisagée suite à la réunion du 17 février 2003. Sa mise en place nécessite plusieurs étapes, détaillées ci-dessous :

- ✦ Recherche des activités émettrices de benzène, toluène et 1,3-butadiène avec :
 - La méthodologie CORINAIR (nomenclature SNAP) [9],
 - La matrice de spéciation des COV de l'IER (nomenclature SNAP) [10],
 - Le système d'évaluation des risques professionnels des produits chimiques (SEMPI).
- ✦ Délimitation des zones à cartographier à l'aide du logiciel MAPINFO et des îlots (INSEE).
- ✦ Tri des établissements potentiellement émetteurs dans la base de données SIRENE (nomenclature NAF) :
 - Par zone géographique (îlots ou adresses),
 - Par secteur d'activité (recherche de correspondances entre les nomenclures SNAP et NAF).
- ✦ Calcul des facteurs d'émission par composé pour chaque secteur d'activité (méthodologie CORINAIR).
- ✦ Recueil des données d'émissions de chaque type d'établissement (DRIRE et enquête téléphonique).
- ✦ Création des cartes MAPINFO.

2. Recherches préliminaires

2.1. Impact sur la santé

L'exposition chronique au benzène peut provoquer différentes formes de leucémies. A plus fortes doses, son inhalation peut provoquer des effets neurologiques, hématologiques et cardiologiques [11]. Comme le 1,3-butadiène, le benzène présente un caractère carcinogène (potentiellement cancérigène chez l'homme). Il n'existe actuellement pas de seuil de concentration atmosphérique en dessous duquel leur caractère cancérigène peut être considéré comme négligeable. A fortes doses, le 1,3-butadiène peut s'avérer mutagène et tératogène.[12]

Le toluène peut provoquer des atteintes au système nerveux. Une perte d'audition dans les hautes fréquences peut être envisageable. Les troubles constatés concernant la toxicité chronique sont généralement réversibles dans les quelques heures qui suivent la fin de l'exposition [13]. Le caractère carcinogène du toluène n'a pas été mis en évidence jusqu'à présent. Il peut cependant provoquer des retards de développement chez le fœtus. [14]

2.2. Caractéristiques physico-chimiques

Le benzène, le 1,3-butadiène et le toluène sont des COV précurseurs d'ozone par réactions photochimiques. Le 1,3-butadiène est un composé très réactif, il doit être stocké à froid ou stabilisé pour éviter sa polymérisation spontanée. Non stabilisé, il peut former des peroxydes explosifs dangereux en présence d'oxygène.

	<i>Temps de vie atmosphérique</i>	<i>Réactivité relative dans l'air (CH₄:1)</i>	<i>Masse molaire</i>	<i>Point d'ébullition</i>	<i>Degré de volatilité (par rapport à l'éther)</i>
<i>Benzène</i>	9.4 jours	250	78.11 g.mol ⁻¹	80.1°C	2.7
<i>1,3-butadiène</i>	0.2 jours	9670	54.09 g.mol ⁻¹	-4.5°C	
<i>Toluène</i>	1.9 jours	1346	92.14 g.mol ⁻¹	110.6°C	2.24

Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques.

2.3. Réglementation

La directive 2000/69/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 novembre 2000 fixe les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant. Ces valeurs sont reprises et complétées dans le décret d'application de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) N° 2002-213 du 15 février 2002.

	<i>Valeur en µg.m⁻³</i>	<i>Agrégation</i>	<i>Origine</i>	<i>Date d'application</i>
<i>Objectif de qualité</i>	2	Moyenne annuelle	LAURE	2002
<i>Valeur limite</i>	5	Moyenne annuelle	CE[15]/LAURE	2010

Tableau 12 : Réglementations nationale et européenne sur les concentrations en benzène dans l'air.

Une marge de dépassement de 100% de la valeur limite est autorisée jusqu'en janvier 2006 puis une diminution annuelle de 1µg.m⁻³ est imposée pour atteindre 0% en 2010.

Par ailleurs, le Conseil Supérieur de L'hygiène publique de France a recommandé les valeurs suivantes (avis du 17 septembre 1997) :

- 10 µg.m⁻³ en moyenne annuelle,
- 25 µg.m⁻³ en moyenne journalière,
- 2 µg.m⁻³ en moyenne annuelle comme objectif qualité. [16]

En ce qui concerne le 1,3-butadiène : au Royaume Uni, la réglementation impose une moyenne annuelle inférieure ou égale à 2.25 µg.m⁻³ (soit 1 ppb) à l'horizon 2005. De plus, sur la base d'une évaluation des risques et dans l'attente d'une réglementation, l'INERIS proposait en 1999, les valeurs limites suivantes :

- 15 µg.m⁻³ sur 24h (soit 6.68 ppb).
- 0,1 µg.m⁻³ sur un an (soit 0.045 ppb). [17]

Pour le toluène : la directive de l'OMS pour la qualité de l'air préconisait une concentration dans l'air de 8 mg.m⁻³ en 1987. La circulaire du Ministère du Travail du 21 mars 1983 indique une VME de 100 ppm et une VLE de 150 ppm sur le lieu de travail. Pour indication, aux USA, The Occupational Safety and Health Administration et L'ATSDR recommandent une exposition limite moyenne sur 8 heures de 100 ppm sur le lieu de travail. [13]

2.4. Valeurs rencontrées à travers le monde

D'après les mesures recensées par l'US EPA et l'Agence de Protection de l'Environnement de Californie, des niveaux de benzène et de toluène respectivement supérieurs à 3 et 7 µg.m⁻³ aux USA et 5 et 10 µg.m⁻³ en Californie ont été mesurés régulièrement en 1999.

Concernant les concentrations de 1,3-butadiène, en 1987, la South Coast Air Quality Study a permis de mesurer une moyenne, de juin à décembre sur 8 sites, de 3.53 µg.m⁻³ avec un minimum horaire inférieur à la limite de détection (0.22 µg.m⁻³) et un maximum horaire de 39.1

$\mu\text{g.m}^{-3}$. En 1992, la moyenne annuelle estimée en Californie était de $0.82 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec des valeurs variant ponctuellement selon les sites de 0.48 à $0.97 \mu\text{g.m}^{-3}$.

En 1996, dans le comté de Sherburne, Minnesota, la concentration horaire en 1,3-butadiène a dépassé $5.42 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur au moins 10% des mesures effectuées. Des valeurs supérieures à $1\mu\text{g.m}^{-3}$ ont été mesurées, régulièrement en 1997 et 1998 à travers les USA et ponctuellement en mai 2002 à Edimbourg. [18]

3. Concentrations en 1,3-butadiène sur le site de Champagnier

Sur Rhône-Alpes, seul le site de Champagnier dispose d'un analyseur de COV précurseurs d'ozone, il n'est donc pas possible de comparer les niveaux de 1,3-Butadiène relevés à Champagnier avec d'autres valeurs sur la région.

3.1. Emplacement du site de mesure

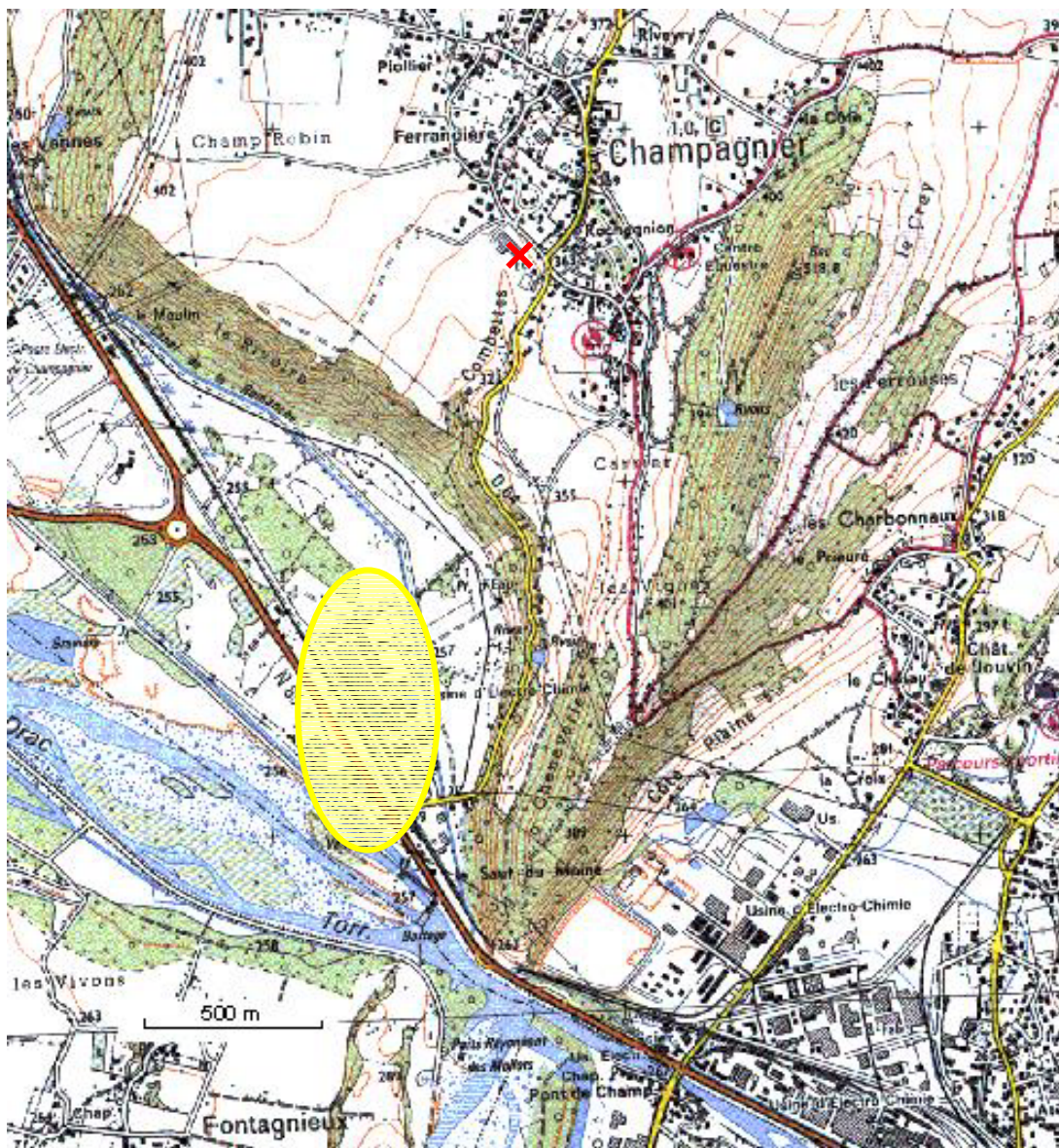


Figure 6 : Environnement de la station de mesure de Champagnier (IGN 1:25000).

Le site de Champagnier est situé en zone relativement dégagée, à proximité d'installations scolaires et municipales dans un quartier résidentiel (croix rouge). Le village est situé sur un

plateau surplombant plusieurs grandes installations chimiques de Champagnier, Pont de Claix et Jarrie dont Polimeri Europa (polychloroprène), ex EniChem Elastomères France (jaune), principal utilisateur de 1,3-butadiène de la région grenobloise.

3.2. Cartographie des émetteurs potentiels

3.2.1. Spéciation

Le 1,3-butadiène entre dans la fabrication de plastiques et caoutchoucs synthétiques. Il peut aussi apparaître à hauteur de 6% des émissions dues à la combustion interne de gaz dont les traceurs peuvent être l'éthylène (25%), le propène (16%) et le formaldéhyde (13%) et à hauteur de 0.5 à 1.2% des émissions dues aux gaz d'échappement automobiles.

3.2.2. Décompte des sources ponctuelles

Le tableau suivant regroupe les établissements sensibles recensés autour de la station de mesure de Champagnier grâce aux fichiers SIRENE :

<i>Etablissement</i>	<i>Localité</i>	<i>Activité NAF</i>	<i>Effectifs</i>
ENICHEM ELASTOMERES FRANCE	Champagnier	241N	200
LINDEGAARD FRANCE GRENOBLE	Eybens	252G	50
SOCIETE LOUIS SAINT-QUENTIN	Jarrie	252H	50
SOC TOULOUSAIN PROD.CHIMIQUE TOLOCHIMIE	Le Pont-de-Claix	241G	100
RHODIA INTERMEDIAIRES	Le Pont-de-Claix	241G	600

Tableau 13 : Etablissements sensibles pour les émissions de COV autour de Champagnier.

Compte tenu de son activité, la production de caoutchouc de synthèse, l'établissement Polimeri Europa paraît être le seul utilisateur de 1,3-butadiène dans le secteur. En effet, l'utilisation de ce composé n'est pas très répandue dans l'industrie chimique.

3.2.3. Compléments d'informations sur l'établissement EniChem Elastomères France (Polimeri Europa)

Le site Polimeri Europa de Champagnier est dédié à la fabrication de polychloroprène uniquement, à hauteur de 37000 tonnes par an. Les émissions de 1,3-butadiène sont susceptibles de se produire tout au long de l'année. Ce produit n'apparaît qu'au cours des toutes premières étapes du procédé de fabrication du polychloroprène et se polymérise extrêmement facilement.

3.3. Profil des concentrations relevées en 2002

<i>moyenne annuelle</i>	<i>maximum mensuel</i>	<i>maximum hebdomadaire</i>	<i>maximum horaire</i>
1,8	2,6	4,5	344.5

Tableau 14 : Concentrations en 1,3-butadiène sur Champagnier en 2002 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).

3.3.1. Variations saisonnières

Une légère baisse des teneurs mensuelles est à noter en mai, juin et juillet 2002, en revanche, les mois d'octobre, novembre et décembre présentent les moyennes mensuelles les plus élevées.

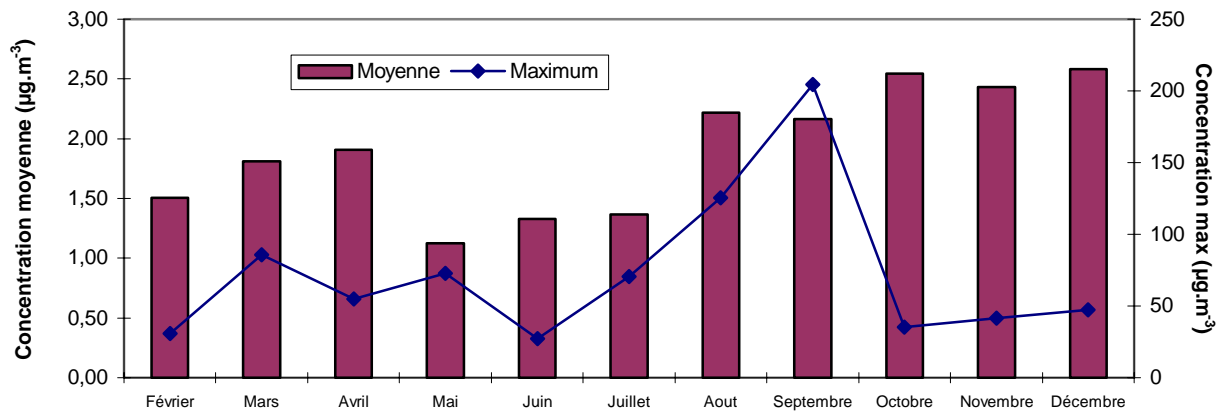


Figure 7 : Profil annuel des concentrations en 1,3-butadiène en 2002.

Malgré quelques interruptions dans le fonctionnement de l'analyseur, il apparaît que les concentrations en 1,3-butadiène n'ont jamais excédé $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ entre le 21 juillet et le 8 août 2002 (moyenne sur la période: $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 1,3-butadiène). Il serait intéressant de vérifier les dates d'arrêt de la chaîne de production auprès de l'usine Polimeri Europa. Les premières informations recueillies font état d'une interruption de la production pendant quelques semaines, généralement en août.

3.3.2. Apparitions de pics de concentration

Ponctuellement, des pics de concentration en 1,3-butadiène apparaissent sur le site de Champagnier, leur fréquence est assez élevée puisque sont relevés une dizaine de pics par mois. Il ne semble pas y avoir de périodicité particulière concernant les hausses du niveau de 1,3-butadiène dans l'air que ce soit au niveau annuel, mensuel ou hebdomadaire. Cependant, les concentrations les plus importantes en 1,3-butadiène ont rarement été mesurées en milieu de journée (12h – 14h), la grande majorité des pics a été relevée en matinée ou au cours de la nuit.

3.4. Corrélations éventuelles et influence de la météo

Les taux de 1,3-butadiène présentent une variabilité assez importante. La corrélation avec les autres COV mesurés sur le site n'est pas significative (coefficient de corrélation calculé sur les valeurs horaires inférieur à 0,2). En revanche, le profil d'évolution des concentrations présente une similitude avec celui du dioxyde de soufre (coefficient de corrélation égal à 0,52). [19]

Une étude des conditions météorologiques sur le site de Champagnier a été menée pour identifier les facteurs influençant l'apparition de pics de pollution au 1,3-butadiène.

3.4.1. Cadre de l'étude météorologique

3.4.1.1. Choix de la période étudiée

Les données disponibles dans la base Pol'Air datent de février 2002 pour les plus anciennes et de décembre 2002 pour les plus récentes. Dans l'attente de la mise à jour de cette base de données, nous traiterons la période s'étalant de mars à décembre 2002 soit 10 mois consécutifs. Le taux de fonctionnement de l'analyseur pour cet intervalle est de 73,7%.

3.4.1.2. Dépassement de seuil

Etant donné qu'aucune valeur horaire n'apparaît dans la réglementation, nous choisirons arbitrairement une valeur horaire seuil de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au cours de cette étude. De mars à décembre 2002, les données suivantes ont été relevées :

Moyenne de la concentration horaire en 1,3-butadiène	1.9 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Maximum de la concentration horaire en 1,3-butadiène	204.3 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Nombre d'heures > 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$	63
Nombre de jours concernés	35

Tableau 15 : Pics de 1,3-butadiène entre mars et décembre 2002.

3.4.2. Influence des différents paramètres météorologiques sur les mesures de 1,3-Butadiène

3.4.2.1. Direction du vent

Le vent dominant sur le site de Champagnier est globalement de secteur nord (330° à 90°), cependant, les concentrations mesurées lors de ces épisodes de vent de nord sont généralement faibles. Lorsque le vent passe au secteur sud la moyenne des concentrations relevées en 1,3-butadiène augmente : il apparaît que les concentrations les plus importantes sont mesurées lorsque la direction du vent est comprise entre 60 et 240° avec des moyennes particulièrement élevées autour de 200° .

Il est important de noter qu'une direction de vent prise isolément à une heure donnée peut ne pas être représentative par vent calme, la girouette pouvant rester bloquée sur une direction aléatoire. La direction du vent ne sera donc un paramètre fiable que lorsque la vitesse du vent deviendra significative.

Comme indiqué dans le rapport ASCOPARG "Pointes en dioxyde de soufre, station de surveillance de Champagnier" daté de janvier 1996, les masses d'air en provenance de l'usine Polimeri Europa doivent avoir une orientation de 190 à 210° pour atteindre le site de Champagnier. Il est cependant bien évident que la topographie du site peut influencer le déplacement des masses d'air sur l'ensemble de la zone. D'autre part, la direction du vent enregistrée à Champagnier (363 m d'altitude) n'est pas forcément toujours représentative du déplacement des masses d'air sur l'ensemble de la zone. [20]

En première approximation, on peut toutefois considérer que, lors d'une orientation des vents de 180 à 240° , il existe une forte probabilité que des masses d'air en provenance du secteur de l'usine Polimeri Europa gagnent la station de mesure.

3.4.2.2. Vitesse du vent

La majorité des concentrations importantes en 1,3-butadiène est mesurée par vent faible (vitesse du vent inférieure à 1 m.s^{-1}). Cependant un nombre non négligeable de concentrations élevées est relevé sous des vitesses de vent conséquentes (supérieures à 3 m.s^{-1}).

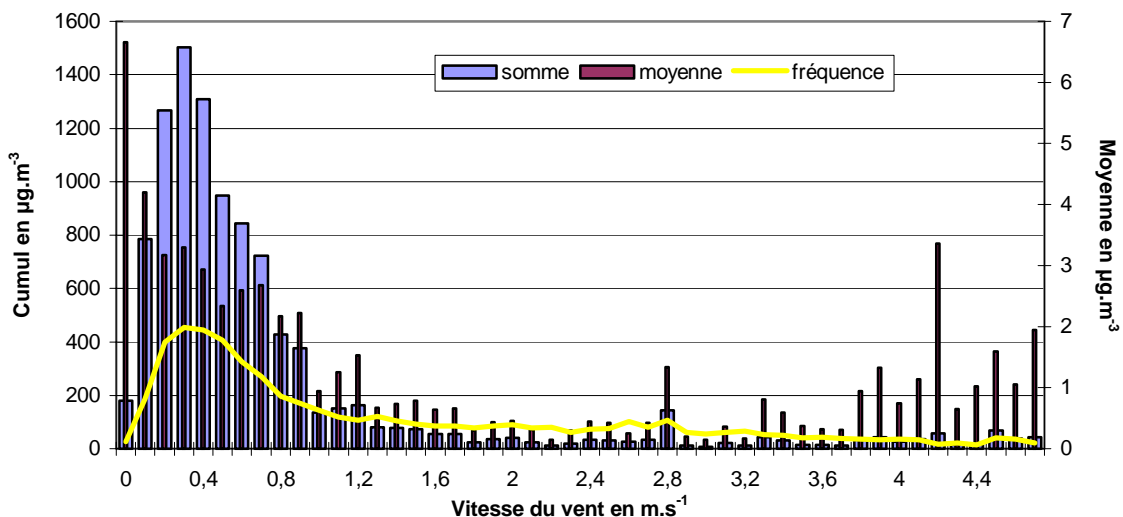


Figure 8 : Influence de la vitesse du vent sur les niveaux de 1,3-butadiène (mars à décembre 2002).

3.4.2.3. Gradient thermique

Les trois relevés de température effectués par l'ASCOPARG à des altitudes différentes permettent de se faire une idée de la stabilité atmosphérique mais parviennent difficilement à décrire l'intensité des inversions thermiques, les mesures étant effectuées près du sol et non en atmosphère libre. Les gradients sont exprimés en °C/100m, ils représentent la différence des températures mesurées à deux altitudes différentes pondérée par la différence des altitudes :

- Le gradient bas est mesuré entre Champagnier (363 m) et Pont de Claix (237 m),
- Le gradient haut est mesuré entre Peuil de Claix (937 m) et Champagnier (363 m),
- Le gradient total est mesuré entre Peuil de Claix (937 m) et Pont de Claix (237 m).

En règle générale le gradient thermique haut est plus élevé que le bas, la différence moyenne est de plus d'1°C/100m. En fait, le gradient bas est généralement particulièrement faible et peu représentatif car la zone rurale de Champagnier a tendance à se refroidir plus rapidement que la zone urbanisée et industrialisée du Pont de Claix, où un îlot de chaleur peut se former. Il faudra ainsi plutôt tenir compte du gradient haut ou du gradient total pour mettre en évidence l'apparition d'une inversion.

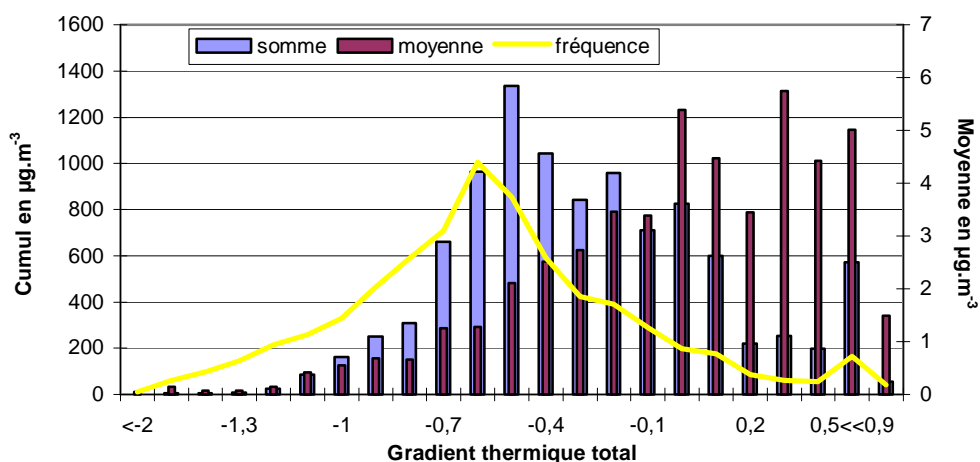


Figure 9 : Influence du gradient thermique sur les niveaux de 1,3-butadiène (mars à décembre 2002).

Il semblerait que plus le gradient thermique (haut ou total) est élevé, plus les concentrations en 1,3-butadiène mesurées sont importantes.

3.4.3. Condition d'apparition de pics de pollution en 1,3-Butadiène

L'analyse météorologique permet de dégager deux types d'épisodes pollués : la rencontre d'un panache industriel et le contact avec une masse d'air chargée en 1,3-butadiène accumulée en altitude.

3.4.3.1. Cas de la rencontre d'un panache industriel

Cette situation correspond généralement à un vent de sud établi :

- Direction du vent comprise entre 180° et 220°,
- Vitesse du vent supérieure à 1 m.s⁻¹ en moyenne durant l'heure précédant le prélèvement de l'échantillon.

Ces conditions peuvent expliquer 22% des valeurs supérieures au seuil de 20 µg.m⁻³ rencontrées et concernent 19% des journées avec dépassement de seuil entre mars et décembre 2002. Il est important de noter que ce phénomène n'est pas détecté si le vent s'écarte de la direction sud à sud-ouest.

Pour comparaison, ces conditions de vent ont été mesurées pendant 618 heures de mars à décembre 2002 (soit environ 8% du temps), des mesures de 1,3-butadiène ont été enregistrées pendant 71% de ces 618 heures. La concentration moyenne de 1,3-butadiène s'élève à 3 µg.m⁻³ sous ces conditions de vent particulières contre 1.9 µg.m⁻³ sur l'ensemble de la période étudiée.

3.4.3.2. Cas de la rencontre avec une masse d'air chargée en 1,3-butadiène

Lorsque les basses couches de l'atmosphère sont associées à une inversion de température, les polluants émis se bloquent au niveau de la base de cette inversion. Deux cas peuvent conduire à un rabattement de la masse d'air chargée en 1,3-butadiène :

- a. Lorsque l'inversion se situe au sol, le réchauffement des basses couches durant la journée en raison du rayonnement solaire finit par atteindre la hauteur à laquelle les polluants sont bloqués. Le brassage atmosphérique induit du sol jusqu'à la base de l'inversion va alors rabattre les polluants près du sol.
- b. L'arrivée d'air chaud en altitude génère une inversion dite de subsidence, cette inversion peut persister plusieurs jours avant de s'abaisser parfois jusqu'au sol. En présence d'une masse d'air chaud en altitude, la masse d'air chargée en polluant peut alors être rabattue au sol si la masse d'air chaud s'abaisse et atteint le sol.

L'élévation significative des niveaux est systématiquement conditionnée par la vitesse du vent au niveau de la masse d'air pollué, qui doit être suffisamment faible pour éviter une trop grande dispersion horizontale des polluants. [21]

Le premier cas (a) pourrait expliquer les niveaux élevés de 1,3-butadiène en matinée alors que le second (b) s'appliquerait plutôt aux pics rencontrés en soirée et début de nuit. En effet, si les dépassements associés à une advection d'air chaud d'altitude se produisent à des heures dépendant de la chronologie de l'arrivée d'air chaud, les pics liés à la rupture de la couche d'inversion se produisent à des heures relativement constantes mais dépendent de la période de l'année. Les inversions hivernales se détruisent beaucoup plus lentement car elles sont souvent plus marquées (nuits plus longues). Inversement, en été les inversions se détruisent plus rapidement, grâce au rayonnement solaire beaucoup plus énergétique qu'en hiver.

La fréquence d'apparition des pics par tranche horaire est répertoriée ci-dessous :

	Pourcentage des dépassements de seuil ($> 20 \mu\text{g.m}^{-3}$)				
	<i>Nuit 0 à 5h</i>	<i>Matin 6 à 12h</i>	<i>Après-midi 13 à 16h</i>	<i>Soirée 17 à 22h</i>	<i>Total</i>
<i>Total</i>	43%	38%	3%	16%	100%
<i>180° < DV < 220° et VV > 1m.s⁻¹</i>	10.3%	4.4%	2.9%	4.4%	22%
<i>Gradient haut > -0.1°/100m</i>	20.6%	23.5%	0%	4.4%	49%
<i>Autres cas</i>	11.8%	10.3%	0%	7.4%	29%

Tableau 16 : Fréquence d'apparition des pics par tranche horaire entre mars et décembre 2002.

Le seuil de $-0.1^\circ/100\text{m}$ pour le gradient thermique haut a été choisi en considérant que, compte tenu du nombre et de la disposition des stations de mesure de la température, il existe une incertitude importante dans les calculs de gradients. Un gradient thermique haut légèrement négatif peut ainsi être tout de même représentatif d'une inversion thermique au-dessus de 363 m d'altitude.

La présence d'une inversion thermique effectivement mesurée expliquerait environ 50% des cas de dépassement du seuil rencontrés, les conditions de vent favorables à la rencontre d'un panache industriel expliqueraient quant à elles plus de 20% de ces épisodes. Pour les 28% des cas pour lesquels il n'est possible de fournir aucune interprétation avec certitude, il faut cependant noter :

- Une vitesse du vent inférieure à 1 m.s^{-1} ,
- Une direction du vent fréquemment comprise entre 170 et 230° ,
- Un gradient de température haut supérieur à $-0.5^\circ/100\text{m}$,
- Une apparition plus fréquente l'été (juin – juillet – août – septembre).
- Une apparition plus fréquente en fin de nuit et matinée.

Ces conditions semblent donc plutôt favorables à l'hypothèse d'une rupture d'inversion thermique en fin de nuit.

3.4.3.3. Comparaison jours de pointe – ensemble de la période

Il s'agit de vérifier si les journées de pointes présentent des caractéristiques différentes de l'ensemble des autres journées en terme de climatologie. La moyenne des différents paramètres a été calculée sur l'ensemble de la période puis sur les jours et heures présentant des dépassements de seuil :

	<i>Jours sans pic</i>	<i>Ensemble de la période</i>	<i>Jours avec pics</i>	<i>Heures avec pic</i>	<i>Tendance</i>
DV ($^\circ$)	134	137	136	159	↑
VV (m.s^{-1})	1.5	1.3	0.8	0.5	↓
Grad bas ($^\circ/100\text{m}$)	-1.7	-1.7	-1.2	-0.9	↑
Grad haut ($^\circ/100\text{m}$)	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1	↑
Grad total ($^\circ/100\text{m}$)	-0.6	-0.6	-0.4	-0.2	↑

Tableau 17 : Comparaison des tendances météorologiques entre les jours avec et sans pic.

3.4.4. Conclusion

Il est donc possible de dégager des conditions météorologiques pouvant favoriser l'apparition de pics de pollution en 1,3-Butadiène sur la station de mesure de Champagnier, globalement :

- Vent modéré à soutenu orienté au sud ou sud-ouest pour la rencontre d'un panache industriel (cf. 3.4.3.1),

- Vent faible et gradient de température élevé pour l'arrivée d'une masse d'air chargée en 1,3-butadiène (cas le plus fréquent, cf. 3.4.3.2).

De la même manière, il est possible de dégager des horaires particulièrement favorables à l'apparition de pointes, ils correspondent majoritairement à des épisodes de rupture d'inversion thermique :

- La nuit de minuit à 5 heures (43% des dépassements de seuil),
- En matinée de 6 à 8 heures l'été, jusqu'à 11-12 heures l'hiver (38% des dépassements de seuil),
- En soirée de 17 à 22 heures (16% des dépassements de seuil).

Il est délicat de mettre en cause la responsabilité de l'établissement Polimeri Europa pour l'ensemble des épisodes de pollution détectés à Champagnier. Seuls ceux réunissant une vitesse de vent soutenue et une direction du vent favorable nous informent avec une relative certitude de la responsabilité de l'usine dans les retombées de 1,3-butadiène ; il faut cependant noter l'absence de pics lorsque le vent est soutenu mais orienté dans une autre direction.

3.5. Conclusion sur les pics de 1,3-butadiène à Champagnier

Etant données les conditions climatiques favorisant l'apparition des pics de 1,3-butadiène (vent faible ou de secteur sud-ouest), sa courte durée de vie atmosphérique et la présence de ce composé dans les procédés de fabrication de caoutchoucs synthétiques, l'activité de l'établissement Polimeri Europa, groupe EniChem, situé à proximité du site, peut être fortement suspectée comme étant la source principale des émissions de 1,3-butadiène dans le secteur de Champagnier.

4. Concentrations de benzène sur le site de Feyzin Stade

Dans le cadre de la surveillance réglementaire du benzène et de la restructuration du réseau de COPARLY engagée au printemps 2002, un analyseur de BTX a été mis en service sur le site de Feyzin Stade fin juillet 2002, il est considéré comme opérationnel depuis le 1^{er} octobre 2002. De fortes valeurs ponctuelles ont été enregistrées dès le début des mesures.

4.1. Appareillage et analyse

L'analyseur BTX N°71 utilisé à Feyzin Stade est un modèle Environnement S.A. VOC 71MLCD avec détecteur PID, son fonctionnement est décrit en détail en deuxième partie, § 1.3.

La documentation technique fournie par Environnement SA prévoit pour le système de piégeage: " un bon fonctionnement à long terme pour des masses adsorbées de l'ordre de 200 ng par composé et par cycle d'analyse " [22]. Sachant que le volume d'air prélevé par cycle d'analyse est de un litre, la concentration en polluant dans l'air ne doit pas excéder 200 ng.L⁻¹ soit 200 µg.m⁻³. Il apparaît donc que l'appareil n'est pas configuré pour mesurer des concentrations en benzène supérieures à 200 µg.m⁻³, comme c'est parfois le cas sur Feyzin Stade (7% des valeurs en décembre 2002).

De plus, parallèlement à l'étude du dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA, réalisée en 2001, l'Ecole des Mines de Douai a démontré la non-linéarité de cet analyseur pour des concentrations en benzène et toluène supérieures à 150 µg.m⁻³ environ [23]. Il faut donc envisager une sous évaluation de la teneur en benzène lorsque celle-ci dépasse les 150 µg.m⁻³. En revanche, les tests effectués par l'INERIS sur ce type d'appareil indiquent qu'il est peu sensible aux variations du taux d'humidité de l'air.

4.2. Emplacement du site de mesure

Le site de Feyzin Stade est situé à proximité d'installations sportives municipales, de l'autoroute A7 et de la Raffinerie. Le plan ci-dessous indique la localisation de la station de mesure (point rouge) par rapport à l'autoroute (orange), la Raffinerie (entourée en jaune) et la zone de chargement – déchargement de trains-citernes (vert).

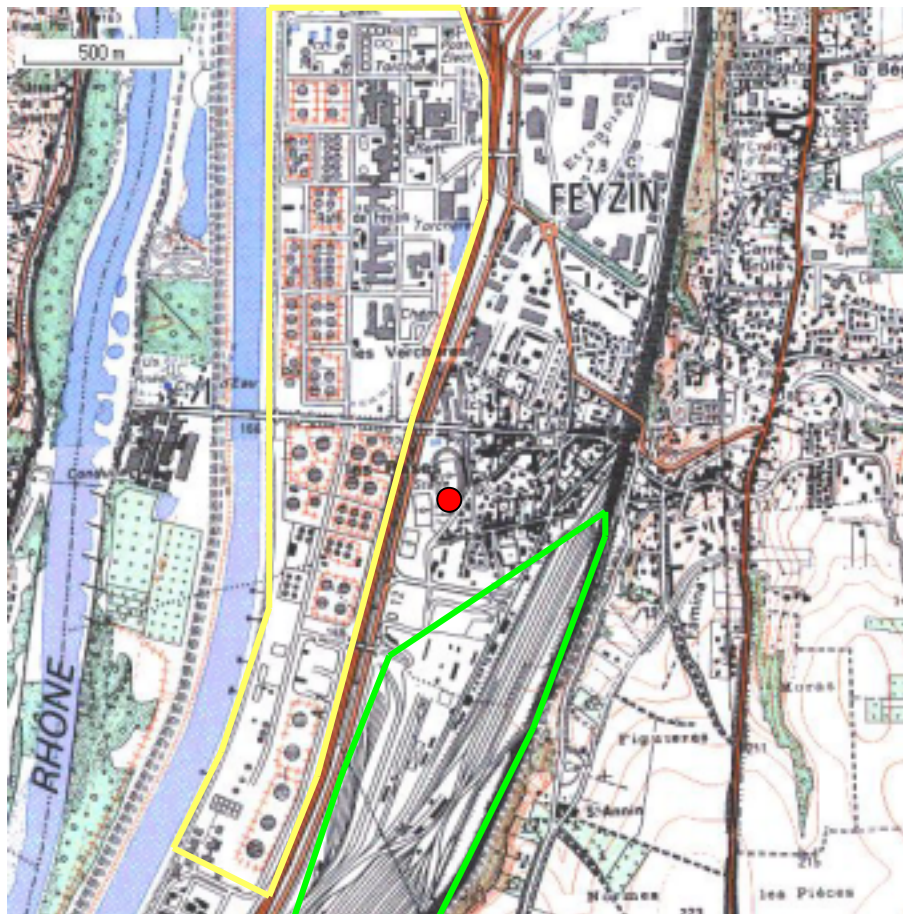


Figure 10 : Environnement de la station de mesure de Feyzin Stade (IGN 1:25000).

4.3. Cartographie des émetteurs potentiels

4.3.1. Spéciation

La matrice de spéciation des COV fournie par l'IER met en cause les activités SNAP recensées en [Annexe IV](#) en ce qui concerne les émissions de benzène (hors trafic routier). [10]

Les différentes recherches entreprises sur les sources d'émission de benzène ont montré sa participation comme matière première ou intermédiaire réactionnel dans de nombreux procédés chimiques. Il peut aussi apparaître à hauteur de 31% des émissions dues à la combustion de bois dont les traceurs peuvent être l'éthylène (27%) et l'éthane (8%), à hauteur de 7 à 9% des émissions dues à la combustion de gaz et à hauteur de 2 à 6% des émissions dues aux gaz d'échappement automobiles.

4.3.2. Décompte des sources ponctuelles

Le tableau suivant regroupe les établissements sensibles recensés autour de la station de mesure de Feyzin Stade grâce aux fichiers SIRENE :

<i>Etablissement</i>	<i>Localité</i>	<i>Activité NAF</i>	<i>Effectifs</i>
ELF ANTAR FRANCE	FEYZIN	232Z	700
ELF ANTAR FRANCE	SOLAIZE	232Z	200
SOCIETE PLYMOUTH FRANCAISE	FEYZIN	251E	100
INDUSTRIELLE TUYAUTERIE & CHAUDRONNERIE	FEYZIN	283C	50
AGINTIS	FEYZIN	283C	100
INSTITUT FRANCAIS PETROLE	SOLAIZE	731Z	400
L'AIR LIQUIDE SA	IRIGNY	241A	50
ATOFINA	PIERRE BENITE	241E	1000
LA CELLIOSE	PIERRE BENITE	243Z	50
BP FIOUL SERVICES SNC	PIERRE BENITE	515A	50
CIBA SPECIALITES CHIMIQUES SA	SAINT FONS	241C	300
NICOLLIN SA	SAINT FONS	900B	100
RHODIA P I BELLE ETOILE	SAINT FONS	241G	400
RHODIA ORGANIQUE	SAINT FONS	241G	700
RHODIA SILICONES	SAINT FONS	241G	700
ATOFINA	SAINT FONS	241L	500
RHODIA ENGINEERING PLASTICS SA	SAINT FONS	241L	300
SERNED	VENISSIEUX	900B	50
FONDERIES DURANTON SICFOND	VENISSIEUX	275E	200
AGINTIS	VENISSIEUX	283C	50
CHAUDRONNERIE TUYAUTERIE RHONE-ALSACE	VENISSIEUX	283C	100
CAMOM	ST SYMPHORIEN D'OZON	283C	100
MG SA TUYAUT INDUST CHAUDRONNER MAINTEN	ST SYMPHORIEN D'OZON	283C	100
SOCIETE OLIN	CORBAS	243Z	50
GOUILLARDON GAUDRY SA	CORBAS	251E	50

Tableau 18 : Etablissements sensibles pour les émissions de COV autour de Feyzin Stade.

Certains établissements n'entrent pas directement dans les activités SNAP citées en annexe mais sont potentiellement émetteurs de benzène en raison de leur activité et besoins en chauffage. La Raffinerie est désignée par la dénomination ELF ANTAR France, elle s'étend sur les communes de Feyzin et Solaize.

Il faut ajouter à cette liste d'autres gros émetteurs potentiels plus éloignés de la station de mesure comme le port Edouard Herriot et le port pétrolier de Givors, ainsi que l'usine FINORGA de Chasse-sur-Rhône.

4.4. Profil des concentrations relevées en 2002 et 2003

<i>Période</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Maximum des moyennes mensuelles</i>	<i>Maximum des moyennes hebdomadaires</i>	<i>Maximum horaire</i>	<i>Maximum quart-horaire</i>
Décembre inclus	18.1	54.7 (décembre)	124.8 (mi-décembre)	1253.7 (20/12/2002 08:00)	1728.6 (20/12/2002 07:30)
Décembre exclus	7.9	12.7 (février)	18.5 (début février)	410.0 (3/10/2002 09:00)	649.2 (25/11/2002 01:30)

Tableau 19 : Concentrations en benzène sur Feyzin Stade d'août 2002 à février 2003 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).

Une très nette augmentation de la concentration en benzène est apparue en décembre 2002 (plus 550% en moyenne par rapport au mois de novembre). Les taux de benzène présentent une variabilité assez importante traduisant de nombreux effets de pic.

Sachant que les données ne sont pas disponibles sur une année complète, il ne se dégage pas de périodicité particulière concernant les hausses du niveau de benzène que ce soit au niveau annuel, mensuel, hebdomadaire ou journalier. L'aspect aléatoire de l'apparition des pics de benzène sur le site de Feyzin stade semble caractériser des émissions issues de sources ponctuelles.

4.5. Corrélations éventuelles et influence de la météo

4.5.1. Corrélation avec les autres composés surveillés

La corrélation avec les autres composés mesurés sur le site n'est pas significative (coefficient de corrélation calculé sur les valeurs horaires inférieur à 0.3). Il est relativement fréquent que la concentration en toluène augmente ponctuellement sur le site de Feyzin stade, cependant, ces pics de pollution semblent indépendants de ceux liés au benzène. Malgré cela, le rapport toluène/benzène est inversé par rapport aux cas habituellement rencontrés, il est de 0.3 sur le site de Feyzin au lieu de 2.5 sur le site trafic de Garibaldi pour la même période (janvier 2003).

4.5.2. Influence des conditions météorologiques

Les plus fortes concentrations de benzène sont enregistrées par vent de secteur sud. Pour près de 40% des pics, le vent était établi voire soutenu (vitesse moyenne supérieure à 2 m.s^{-1}).

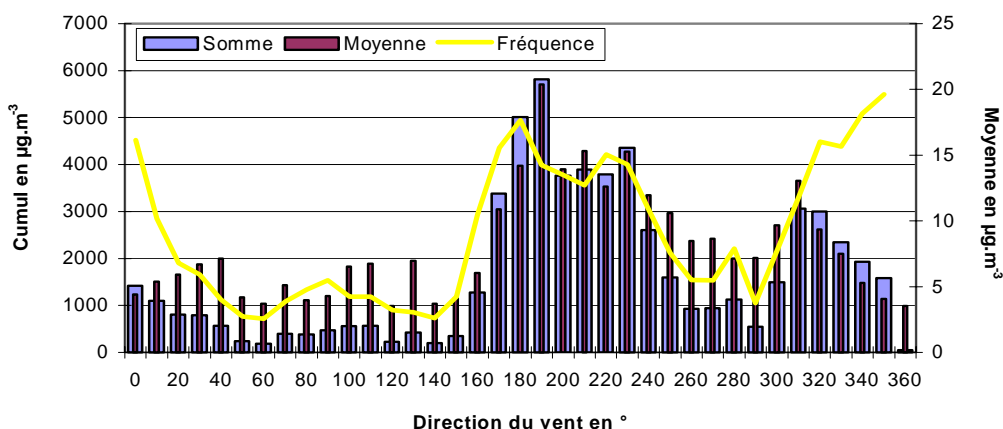


Figure 11 : Influence de la direction du vent sur les niveaux de benzène (janvier - février 2003).

Il semblerait en fait que les pointes de concentration en benzène apparaissent quelle que soit l'intensité du vent. En revanche, lorsqu'elles surviennent par vent soutenu, la direction du vent prend alors une importance prépondérante :

	<i>Fréquences (% des valeurs mesurées)</i>	
	<i>Ensemble de la période</i>	<i>Mesures > 50 µg.m⁻³</i>
VV > 1 m.s ⁻¹	64%	68%
VV > 2 m.s ⁻¹	37%	37%
VV > 1 m.s ⁻¹ et 170 < DV < 270°	38%	> 99%

Tableau 20 : Vitesse et direction du vent en janvier, février et mars 2003.

Globalement, la corrélation entre le benzène et les précipitations ou l'humidité de l'air n'est pas probante (coefficient de corrélation compris entre -0.06 et -0.02).

4.5.3. Fortes concentrations de décembre 2002

Du 19 au 24 décembre 2002, de très grandes concentrations en benzène sont apparues sur le site de Feyzin Stade. Au cours de cette période, la vitesse de vent moyenne a été de 1.1 m.s^{-1} , la

direction du vent lorsque la vitesse du vent devenait supérieure à 2 m.s^{-1} était systématiquement comprise entre 150 et 220° . C'est principalement lorsque la direction du vent était comprise entre 150 et 250° qu'ont été relevées les concentrations les plus importantes.

4.5.4. Composition des essences

Suite à la réunion DRIRE – Raffinerie – COPARLY du 26 mars 2003, il semblerait que 50% des pics de benzène soient directement corrélés à des épisodes de chargement ou déchargement de benzène sur la Raffinerie. En revanche, les représentants de cet établissement ont formulé des doutes quant à d'éventuelles émissions de toluène en mettant en avant que ce composé n'apparaît pas dans la composition des essences formulées sur ce site.

Les hydrocarbures aromatiques, dont le toluène, représentent pourtant une part non négligeable de la formulation des essences, part que la réglementation s'efforce de limiter en raison du caractère souvent cancérigène de ces composés.

	Euro 94 (dir. 93/12/CE appliquée au 01/01/94)	Euro 2000 (dir. 98/70/CE appliquée au 01/01/00)	Euro 2005 (dir. 98/70/CE appliquée au 01/01/05)
<i>Aromatiques</i>	60% (observé car absence de spécification)	42%	35% (non définitif)
<i>Oléfines</i>	23% (observé car absence de spécification)	18%	18% (non définitif)

Tableau 21 : Evolution des spécifications réglementaires (% maximum en volume)

Dans le cadre de l'étude PRIMEQUAL – PREDIT, dont le rapport est paru en mars 2002 [24], un échantillon représentatif des essences distribuées en France a été analysé. Il semblerait que le toluène entre dans la composition des essences analysées à hauteur d'environ 15% en masse.

Type d'essence	Année 2000	Evolution 1999/98	Evolution 2000/1999
<i>Super</i>	2963.6	-15.5%	-30.1%
<i>SP95</i>	5429.3	+23.8%	+25.5%
<i>SP98</i>	5389.3	-2.4%	-8.5%
<i>Total</i>	13781.2	-0.6%	-4.7%

Tableau 22 : Consommation française d'essence en milliers de tonnes.

Type d'essence	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98	Super
<i>Aromatiques</i>	45.8	41.2	33.7	38.5	46.8
<i>Benzène</i>	0.6	0.6	0.4	0.7	0.7
<i>Toluène</i>	15.1	17.1	11.8	14.3	14.6
<i>Ethylbenzène</i>	3	0.6	2.1	3.0	3.0
<i>Meta-xylène</i>	7.5	1.7	5.3	6.1	8.1
<i>Para-xylène</i>	2.8	0.7	2.0	2.4	3.0
<i>Orto-xylène</i>	4.3	1.0	3.0	3.1	4.5

Tableau 23 : Taux d'aromatiques dans la composition des essences testées (% en masse).

La concentration en benzène dans les essences était limitée à 5% en volume ; depuis 2000, ce seuil a été abaissé à 1% (AutoOil). Ce composé est cependant présent en plus grande quantité dans le pétrole brut, il est séparé des autres aromatiques au cours du raffinage et pourra ensuite être utilisé comme matière première dans de nombreux procédés de l'industrie chimique.

4.6. Conclusion sur les pics de benzène à Feyzin Stade

Les très fortes concentrations en benzène relevées sur Feyzin Stade ont suscité de nombreuses interrogations quant au fonctionnement de l'analyseur VOC71M installé le 29 juillet 2002. Les différents tests effectués sur ce site (mise en parallèle avec d'autres analyseurs, prélèvements par canisters) ont cependant confirmé la validité des concentrations relevées.

La Raffinerie ELF, située non loin de la station, est suspectée d'être la source principale des émissions de benzène autour du site. Sachant qu'un vent soutenu favorise la dispersion des polluants, la proximité de la source d'émission pourrait expliquer le fait que l'intensité du vent n'ait que peu d'influence sur les concentrations en benzène relevées sur le site.

Les conditions climatiques favorisant l'apparition des pics de benzène sont essentiellement caractérisées par un vent de secteur sud à sud-ouest, sachant que la Raffinerie est située à l'ouest de la station de mesure et qu'elle s'étend sur 1.8 km sur un axe nord-sud (voir plan paragraphe 3.3). Dans l'attente de la connaissance exacte de la localisation des lieux de production, stockage et utilisation du benzène sur le site très étendu de la Raffinerie et étant donnée que ce composé est présent dans de nombreux procédés de l'industrie chimique et pétrolière, fortement implantée dans le secteur, la responsabilité conjointe de plusieurs établissements dans l'apparition de pics de concentration en benzène n'est pas écartée.

Toutefois, un recensement des établissements émetteurs de benzène a été mené par la DRIRE du Rhône et seule la raffinerie de Feyzin est apparue comme émetteur potentiel. Il faut aussi noter que les autres émetteurs potentiels les plus proches de la station se situent essentiellement au nord (port Edouard Herriot, ATOFINA Pierre Bénite, Rhodia); ceux situés au sud sont à une dizaine de kilomètres à vol d'oiseau (port pétrolier de Givors, FINORGA à Chasse sur Rhône).

Une cartographie des émissions de benzène dans la vallée du Rhône pourrait être envisagée étant donnée la forte concentration d'installations chimiques dans ce secteur. L'[Annexe V](#) recense les principaux émetteurs de COV entre Lyon et Roussillon.

5. Concentrations en toluène sur le site du Rondeau

Dans le cadre de la surveillance réglementaire du benzène un analyseur de BTX a été mis en service sur le site du Rondeau, il est considéré comme opérationnel depuis février 2002. De fortes valeurs ponctuelles en toluène ont été enregistrées dès le début des mesures.

5.1. Appareillage et analyse

Le site du Rondeau dispose d'un système d'analyse de BTX Environnement SA VOC 71M équipé d'un détecteur PID (Photo-ionisation), cet appareil est décrit en seconde partie, § 1.4.

5.2. Emplacement du site de mesure

Le local de mesure est installé à proximité immédiate de la Rode sud, à Echirolles, le site est relativement bien dégagé (point rouge sur le plan). La rocade est au nord du local, un garagiste/carrossier est implanté à une trentaine de mètres à l'est (voire légèrement sud-est). Le secteur compte aussi de nombreuses PME potentiellement émettrices de Toluène dans un rayon de 1 km autour de la station.

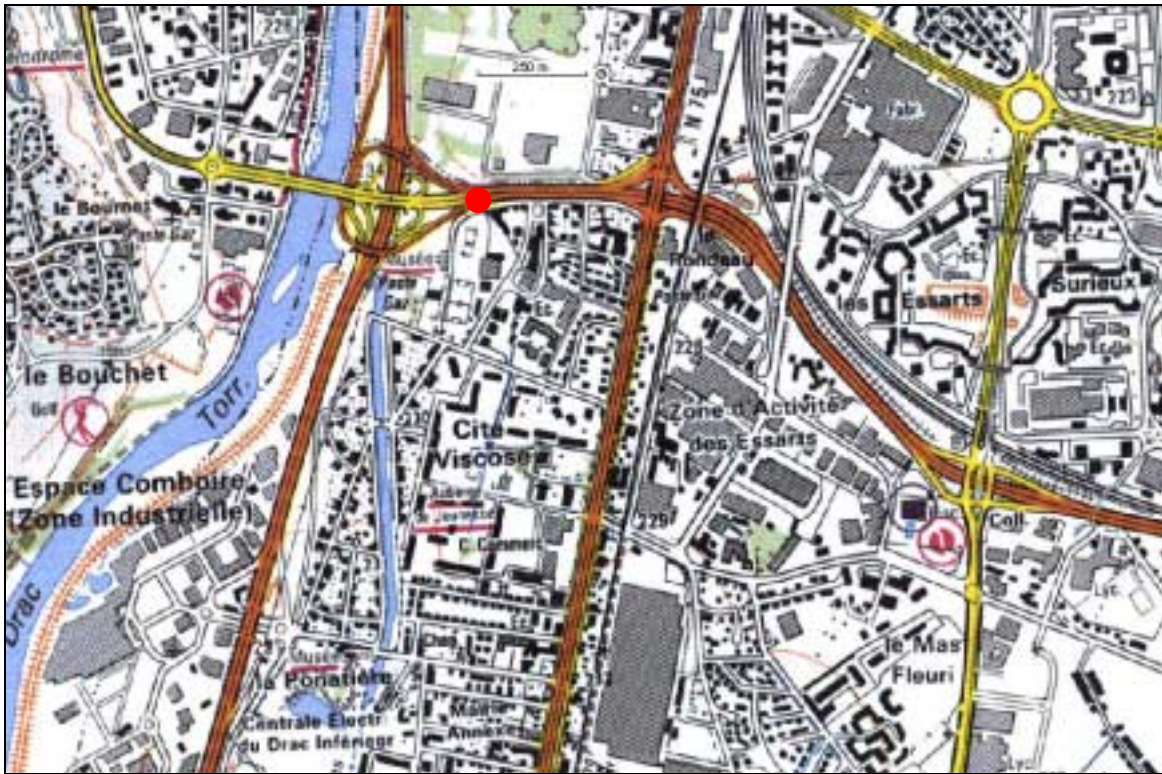


Figure 12 : Environnement de la station de mesure du Rondeau (IGN 1:25000).

Des apparitions de pics de toluène nocturnes ont pu être reliés à des phénomènes de « tag » sur la station. Pour éviter que ceci ne se reproduise, elle a donc été entièrement décorée par un technicien de l'ASCOPARG. Cette mesure semble se révéler efficace puisque la station n'a pas été taguée depuis, cependant, des pics nocturnes apparaissent encore régulièrement.

5.3. Cartographie des émetteurs potentiels

5.3.1. Spéciation

Les différentes recherches entreprises sur les sources d'émission de toluène ont montré son usage fréquent comme solvant dans de nombreux produits d'entretien de carrosseries (peintures, dégraissants, ...). Des traceurs éventuels pour cette source d'émission sont essentiellement des acétates de butyle, d'éthyle, des alcools..

Les imprimeries représentent, elles-aussi, des sources ponctuelles d'émission de toluène non négligeables. Les traceurs de ce type d'activité sont alors des alcools (éthanol 18.3%, propanols 36.6%), des glycols, des cétones et des acétates. En fait, tout usage de solvants et produits d'entretien est susceptible d'être la source d'émissions de toluène. La matrice de spéciation des COV fournie par l'IER met en cause les activités SNAP reprises en [Annexe VI](#) en ce qui concerne les émissions de toluène (hors trafic routier). [10]

5.3.2. Décompte des sources ponctuelles

Il apparaît que les données regroupées dans le fichier SIREN peuvent être complétées, les entreprises potentiellement émettrices de toluène dans un rayon d'un kilomètre autour du Rondeau sont recensées en [Annexe VII](#). Une cartographie des émissions de toluène autour du site a été esquissée d'après les données fournies par la DRIRE et après enquête téléphonique auprès des entreprises potentiellement émettrices.

5.4. Profil des concentrations relevées en 2002

Moyenne annuelle	Maximum des moyennes mensuelles	Maximum des moyennes hebdomadaires	Maximum horaire	Maximum quart-horaire
20.6	36	49.9	204	1507

Tableau 24 : Concentrations en toluène sur le Rondeau en 2002 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Les résultats présentés dans les paragraphes 5.5.1, 5.5.2 et 5.5.3 représentent des moyennes de concentrations horaires, journalières et annuelles rencontrées au cours de l'année 2002 et en début 2003.

5.4.1. Variations saisonnières

Les concentrations en toluène dans l'air mesurées au printemps et en été sont sensiblement inférieures à celles mesurées en automne et en hiver. Ceci peut être dû à une moins bonne dispersion des polluants (inversions thermiques plus fréquentes), à la reprise des activités de chauffage (combustion de gaz et de bois) et à des émissions liées au trafic plus importantes lorsque la température diminue.

5.4.2. Variations hebdomadaires

Une diminution des niveaux de toluène est notable le dimanche, les pics dus au trafic en matinée s'atténuent, ils semblent aussi moins marqués le samedi.

5.4.3. Variations journalières

Les variations journalières sont plus importantes en hiver qu'en été mais de manière générale, il est possible d'observer une hausse du niveau de toluène le matin à l'heure de pointe du trafic routier sur la rocade, une diminution en milieu de journée et une plus faible augmentation le soir. Il n'apparaît pas de baisse sensible au cours de la nuit mais plutôt une augmentation progressive du niveau en fin de nuit. De plus les niveaux de toluène mesurés sont plus faibles en milieu de journée qu'au cours de la nuit.

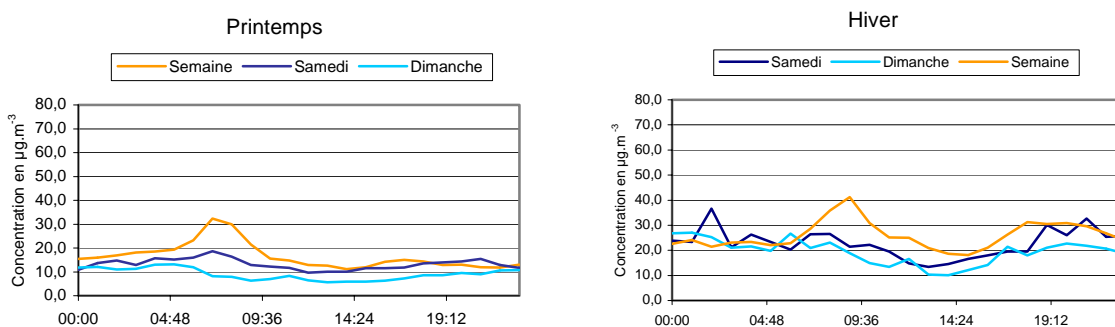


Figure 13 : Comparaison des profils journaliers de concentration en toluène.

L'absence de hausse notable de la concentration en toluène le soir à l'heure de pointe est liée au changement des conditions dispersives. C'est une tendance observée pour la plupart des polluants.

5.4.4. Apparitions de pics de concentration

Ponctuellement, des pics de concentration en toluène sont apparus à des heures très variées : sur les 53 pics dépassant les $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ de février 2002 à février 2003, 11 sont apparus entre minuit

et 5h du matin et 6 après 20h. De manière générale, la moitié des pics relevés (dont les plus intenses) le sont dans la matinée ou en début d'après midi.

22 pics (dont les plus importants) sont apparus depuis le mois de janvier 2003. En fait, une augmentation non négligeable de la fréquence et de l'amplitude des pics est à noter depuis novembre 2002, peut être en raison de plus mauvaises conditions de dispersion des polluants.

5.5. Corrélations éventuelles et influence de la météo

5.5.1. Liens avec les polluants réglementés mesurés au Rondeau

Nous nous intéresserons ici aux concentrations ponctuelles inhabituelles en toluène.

Les taux de toluène présentent une variabilité assez importante traduisant de nombreux effets de pic. La corrélation avec les autres composés mesurés sur le site n'est significative qu'en dehors de l'apparition de pics ponctuels (coefficient de corrélation calculé sur les valeurs horaires de l'ordre de 0.6). L'apparition de fortes concentrations ponctuelles en toluène n'est pas liée avec une augmentation de la concentration en benzène.

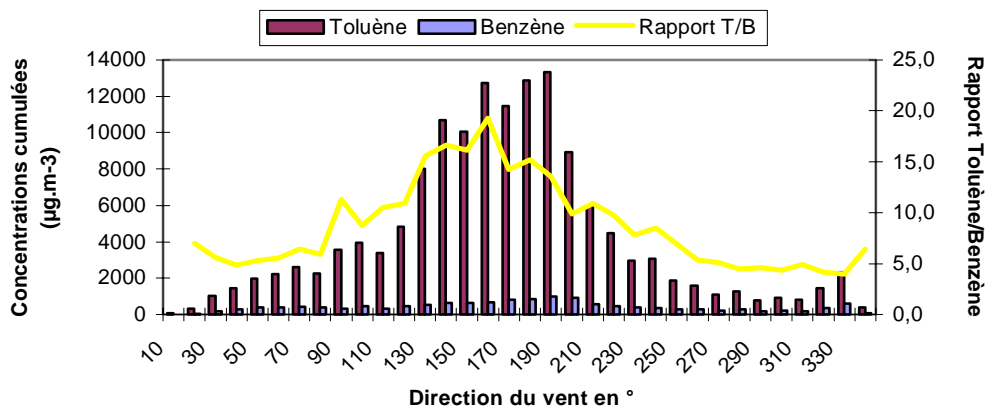


Figure 14 : Influence de la direction du vent (janvier et février 2003).

Les rapports concentration en toluène sur concentration en benzène habituellement enregistrés sur les sites d'influence automobile sont compris entre 2 et 5, ce qui reflète les émissions dues au trafic routier. Les émissions de benzène et de toluène ne présentent pas de corrélations bien marquées avec la composition des essences car ils sont également issus de la combustion incomplète d'autres aromatiques. Les xylènes, en revanche, ne sont pas issus de la combustion, les émissions correspondent à une fraction imbrûlée. (cf. [Annexe VIII](#)).

Ce rapport tend à augmenter considérablement au Rondeau lorsque la direction du vent est comprise entre 90 et 200°. Dans les autres cas, il reste inférieur ou égal à 5. Les plus fortes concentrations de toluène sont enregistrées quasi exclusivement par vent de secteur est à sud et lorsque la vitesse du vent est faible.

Globalement, la corrélation entre le taux de toluène et les précipitations ou l'humidité de l'air n'est pas significative (coefficient de corrélation compris entre -0.01 et -0.05).

5.5.2. Liens avec les autres BTX

Depuis le 18 avril 2003, l'acquisition des mesures de concentrations en xylènes et l'éthylbenzène a été remise en service à titre informatif. En effet, ces composés ne font plus l'objet d'aucun étalonnage et seuls les profils de concentration peuvent être pris en compte.

Nous nous sommes donc intéressés à la corrélation entre les niveaux enregistrés en toluène et ceux enregistrés pour les autres composés. Il est apparu que les profils de concentration en m+p-xylène, éthylbenzène et o-xylène sont parfaitement corrélés. En revanche, la corrélation avec le profil de concentration du toluène semble dépendre fortement de la direction du vent.

<i>Directions du vent (VV > 0.6 m.s⁻¹)</i>		<i>Nord</i>	<i>Sud</i>	<i>confondues</i>
<i>Corrélation</i>	<i>Benzène - toluène</i>	0.8	0.3	0.3
	<i>Benzène – xylène</i>	0.9	0.8	0.8
	<i>Xylène – toluène</i>	0.8	0.5	0.5
<i>Rapport toluène / benzène</i>		4.9	12.2	9.0

Tableau 25 : Corrélation entre le toluène et les autres BTX en fonction de la direction du vent du 18/04/2003 au 12/05/2003.

Il apparaît ainsi clairement qu'il existe de très bonnes corrélations entre les niveaux de xylène et ceux de benzène de manière générale. En revanche le niveau de corrélation avec le toluène s'élève considérablement si l'on prend en compte uniquement les profils de concentration relevés par vent de secteur nord (< 90° et > 270°). De même le rapport toluène sur benzène augmente sensiblement lorsque le vent est de secteur sud (90° < DV < 270°).

<i>Horaires</i>		<i>Jour (8h-20h)</i>	<i>Nuit (20h-8h)</i>	<i>confondues</i>
<i>Corrélation</i>	<i>Benzène - toluène</i>	0.5	0.2	0.3
	<i>Benzène – xylène</i>	0.7	0.9	0.8
	<i>Xylène – toluène</i>	0.7	0.4	0.5
<i>Rapport toluène / benzène</i>		6.8	13.4	9.0

Tableau 26 : Corrélation entre le toluène et les autres BTX en fonction de l'horaire du 18/04/2003 au 12/05/2003.

Les concentrations nocturnes de xylène sont bien corrélées avec celles de benzène mais beaucoup moins bien avec celles de toluène. De manière générale, du 18 avril au 12 mai 2003, les pointes en toluènes (caractérisées par un rapport toluène / benzène élevé) sont apparues par vent de secteur sud et préférentiellement de nuit.

La plupart des concentrations de toluène élevées ne sont pas liées à des concentrations de xylènes ou d'éthylbenzène particulièrement remarquables. Cependant, des augmentations des niveaux de toluène et xylènes peuvent apparaître conjointement sans augmentation du niveau de benzène, dans ce cas une source d'émission commune autre que le trafic automobile peut être suspectée. Etant donnée la variabilité des profils observés pendant les périodes de concentrations en toluène élevées, l'existence de plusieurs sources d'émission de toluène doit être envisagée. (cf. [Annexe IX](#))

5.6. Conclusion sur les pics de toluène au Rondeau

Etant données les conditions climatiques favorisant l'apparition des pics de toluène (vent faible de secteur sud à est) et la présence de ce composé dans de nombreux produits d'entretien des carrosseries automobiles, l'activité du garage Di Meglio peut être suspectée d'être l'une des sources d'émissions massives et diurnes de Toluène dans ce secteur.

Cependant, étant donné la fréquence des apparitions de pics de toluène durant la nuit, l'influence de plusieurs sources ponctuelles doit être envisagée, notamment celle des imprimeries situées à proximité de la station de mesure. De plus, les eaux usées en provenance du site industriel du Pont de Claix sont rejetées dans le Drac à proximité de la station.

Analyse des Composés Organiques Volatils dans l'air ambiant au Rondeau et aux Frênes

1. Objectifs de l'étude

Dans le cadre de la validation des analyses de BTX, nous souhaitons mettre en place prochainement des prélèvements d'air ambiant par canisters sur deux sites de mesure de l'agglomération grenobloise : le Rondeau (site trafic) et les Frênes (site urbain de fond). L'objectif de cet essai est de qualifier et éventuellement quantifier d'éventuels interférents à la mesure des BTX ainsi que d'éventuels traceurs des différentes activités émettrices de toluène sur le Rondeau.

Le contenu des canisters utilisés sur le site des Frênes sera analysé par nos soins avec l'analyseur 31 COV TurboMatrix Perkin Elmer pour mettre en évidence la présence d'isooctane.

Concernant les canisters utilisés au Rondeau, il serait préférable que le laboratoire de l'EMD effectue une qualification complète des COV présents, sachant que les composés recherchés sont ceux pouvant présenter des interférences avec la mesure du benzène ainsi que des traceurs éventuels des émissions de toluène (imprimeries, garages, utilisation de solvants). Les composés visés sont donc : des hydrocarbures, acétates (de butyle, d'éthyle), alcools (éthanol, propanols), glycols, cétones, mais aussi des chlorés (dont CCl_4 , CH_2Cl_2 ...)... En fonction des résultats de la qualification, une quantification de composés ciblés pourrait être demandée.

2. Problèmes rencontrés

Avec le dispositif analytique utilisé actuellement à l'EMD, la réalisation des analyses des composés à partir des plus légers (éthane, éthylène, acétylène), qui sont souvent les composés majoritaires, impose un assèchement de l'échantillon qui empêche de détecter les composés oxygénés polaires tels qu'acétates (de butyle, d'éthyle), alcools (éthanol, propanols), glycols. Par conséquent, il nous faut envisager des analyses complémentaires.

Pour ce qui est des composés chlorés, bien qu'étant des composés polaires, des essais ont permis de mettre en évidence l'absence de rétention lors de l'utilisation d'une membrane Nafion pour réaliser l'assèchement de l'échantillon. En revanche, l'EMD n'est pas en mesure de réaliser le dosage quantitatif de manière fiable pour les alcools.

Concernant l'identification des composés oxygénés polaires, il est possible d'envisager un autre type d'analyse avec le même prélèvement par canister mais ceci demande l'utilisation d'un autre analyseur avec une méthode de préconcentration particulière ne mettant pas en oeuvre de membrane Nafion pour réaliser l'assèchement de l'échantillon. Cette technique est encore au stade expérimental à l'EMD et les résultats ne pourront nous être donnés qu'avec une précision réduite (10% au mieux pour des concentrations supérieures à 0,5 ppb) et détection en FID en non pas en MS. Les composés pouvant être détectés et quantifiés avec la mise en oeuvre de cette analyse sont : acétate d'éthyle, acétate de propyle, acétate de vinyle (pour l'acétate de butyle il y a une coélution avec l'octane et donc la quantification dépend de la quantité d'octane présente dans l'échantillon), MTBE et ETBE (largement utilisés en tant que solvants industriels).

Concernant les aldéhydes et les cétones il est possible de réaliser la mesure de 12 espèces (méthanal, éthanal, acétone, propénal, propanal, 2-buténal + 3-butèn-2-one, butanone, 2-méthylpropénal, butanal + isobutanal, benzaldéhyde, glyoxal, hexanal) mais les prélèvements doivent être conduits par absorption sur cartouches imprégnées de DNPH.

3. Mise en oeuvre

La méthodologie de mesure ponctuelle de COV sur les sites du Rondeau et des Frênes repose sur le prélèvement d'échantillons d'air à l'aide de canisters en acier inoxydable et de cartouches imprégnées de DNPH en parallèle, puis sur l'analyse des composés hydrocarbonés, organohalogénés et carbonylés en laboratoire par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase liquide avec une phase de concentration préalable de l'ensemble des composés. [25]

Il a donc été envisagé de réaliser des prélèvements sur 4 à 5 heures, comme ceux effectués sur Feyzin Stade courant février 2003 (confirmation des niveaux de benzène élevés enregistrés par l'analyseur VOC71M grâce à des prélèvements par canisters), dans le but de mettre en oeuvre deux analyses par chromatographie (GC-MS pour les chlorés et GC-FID pour les esters).

Pour récapituler, l'EMD a remis à l'ASCOPARG fin mai 2003 :

- 4 canisters conditionnés,
- 2 cartouches imprégnées de DNPH,
- ainsi que les kits de prélèvement automatique adaptés,

Les analyses envisagées à l'EMD après prélèvements sont :

- analyse par GC-MS (hydrocarbures et chlorés) et GC-FID (esters) de 2 canisters,
- analyse des 2 cartouches imprégnées de DNPH (composés carbonylés).

4. Prélèvement des composés

Les composés hydrocarbonés et organohalogénés ont été échantillonnés à l'aide de canisters en acier inoxydable préalablement nettoyés et vidés. Ils sont remplis avec l'air à échantillonner jusqu'à une pression d'environ 20 psis à l'aide d'un kit de prélèvement automatique.

Le kit de prélèvement permet de réguler le débit de remplissage du canister, d'automatiser les différentes étapes et ainsi de programmer une éventuelle étape de purge du circuit d'échantillonnage, la date, l'heure et la durée des prélèvements.

Les prélèvements sur cartouches imprégnées ont été effectués selon un procédé similaire.

Choix de l'horaire et du jour de prélèvement :

Les pics de toluène relevés au cours du mois d'avril 2003 apparaissent majoritairement en fin de nuit et matinée sur le site du Rondeau et plus particulièrement entre 2 et 6 heures et entre 6 et 11 heures (heure locale). Il est possible que ces deux tranches horaires correspondent à des émissions d'origines différentes. Aux Frênes, les concentrations les plus importantes en BTX apparaissent plutôt le matin, entre 8 et 12 heures (heure locale).

Les niveaux de toluène sont en moyenne plus importants en semaine que le week-end, particulièrement les lundi, jeudi et vendredi. Le mercredi ne semble pas être un jour particulièrement favorable aux émissions de toluène au Rondeau.

Choix de la durée de prélèvement :

Pour permettre une comparaison fiable entre les concentrations mesurées dans le canister et celles analysées en continu par les analyseurs BTX, il est souhaitable de ne pas effectuer de prélèvements trop longs. Cependant, la durée de prélèvement par canister doit être suffisamment

importante pour augmenter les chances d'intercepter un pic. Une durée de quatre à cinq heures paraît être un bon compromis.

Conditions météorologiques favorables :

Un vent trop soutenu et des précipitations peuvent diminuer considérablement les concentrations en polluants mesurées en continu. Il est donc souhaitable d'effectuer les prélèvements par vent faible à modéré et par temps sec. Les concentrations en toluène les plus importantes sont plus fréquemment apparues par vent de secteur sud sur le Rondeau.

5. Analyse des composés hydrocarbonés et halogénés

La méthodologie de mesure de ces composés repose sur un prélèvement d'un échantillon d'air à l'aide d'un canister en acier inoxydable sur le terrain, puis les composés organiques volatils hydrocarbonés ou organohalogénés sont analysés, en laboratoire, par chromatographie en phase gazeuse avec une phase de concentration préalable de l'ensemble des composés.

5.1. Prélèvement des composés à l'aide de canisters

Les composés hydrocarbonés et organohalogénés sont échantillonnés à l'aide d'un canister en acier inoxydable. Ce dernier, préalablement nettoyé et vidé, est rempli avec l'air à échantillonner jusqu'à une pression d'environ 20 psis à l'aide du système timer et vériflo (figure 15). Un microprocesseur intégré dans ce préleveur permet de réguler le débit de remplissage du canister, d'automatiser les différentes étapes et de programmer la date, l'heure et la durée des prélèvements.

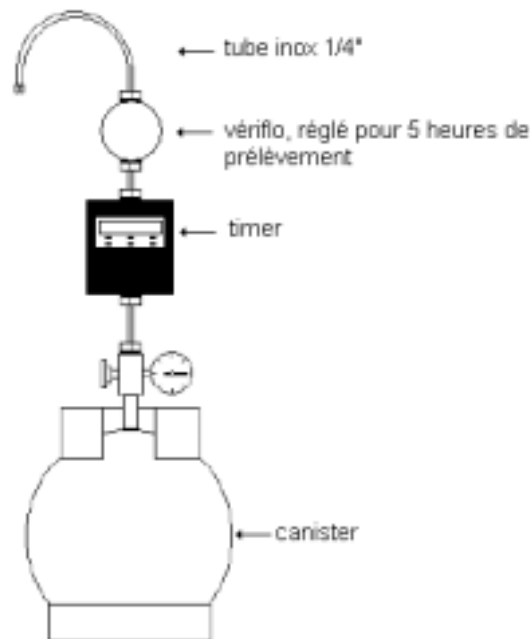


Figure 15 : Installation de prélèvement de COV : canister et dispositif de régulation de débit.

5.2. Nettoyage des canisters

Avant tout prélèvement, il est nécessaire de nettoyer et vérifier l'état de propreté du canister, ces opérations sont effectuées à l'EMD avant l'envoi des canisters à l'ASCOPARG.

Une procédure de nettoyage très stricte, adaptée de celle préconisée par l'US EPA, est appliquée. Elle consiste à effectuer un vide très poussé à l'intérieur du canister suivi d'un remplissage sous pression d'air zéro humide. Ces opérations sont répétées plusieurs fois afin d'empêcher

l'adsorption ultérieure des COV sur les parois, les molécules d'eau occupent les sites actifs de ces parois. Après nettoyage, l'air zéro humide introduit dans les canisters doit être analysé, la teneur en chacun des COV visés doit être inférieure à 0.2 ppb.

5.3. Analyse des composés hydrocarbonés et organohalogénés

Après échantillonnage, les canisters sont renvoyés à l'EMD pour analyse. Le dispositif d'analyse des composés est globalement constitué de deux éléments assurant respectivement les fonctions :

- d'injection des composés, avec une phase préalable de double concentration cryogénique,
- de séparation des composés par chromatographie bidimensionnelle réalisée à l'aide d'un système de commutation de colonnes.

Dans un premier temps, les deux colonnes sont en série, les COV sont d'abord élués à travers la colonne CPSIL 5 CB. Les COV légers, très peu retenus sur cette colonne, pénètrent alors sur la colonne Al_2O_3/KCl où ils sont séparés. Dans un second temps, les deux colonnes sont mises en parallèle, les COV lourds, correctement séparés par la colonne CPSIL 5 CB seule, sont dirigés directement vers le détecteur.

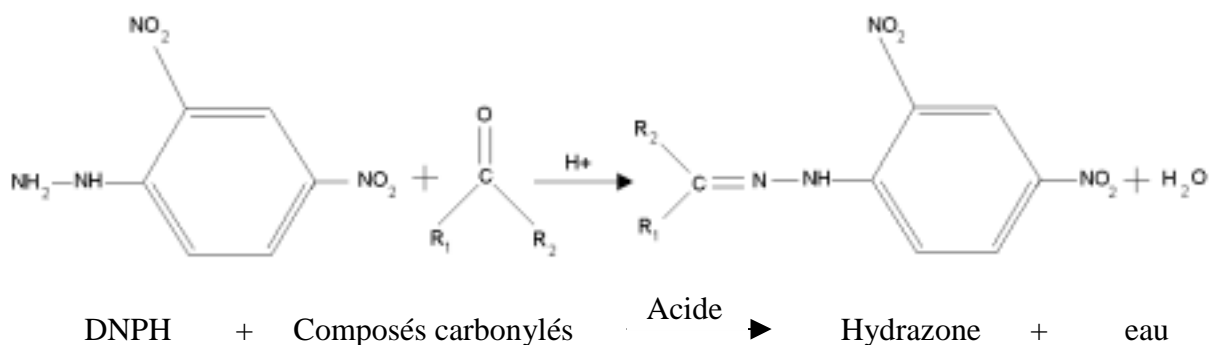
6. Analyse des composés carbonylés

La méthodologie de mesure des composés carbonylés employée comporte trois phases :

- Le prélèvement par dérivation de ces composés par la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH),
- L'extraction des hydrazones formées par l'acétonitrile,
- La séparation par chromatographie liquide (HPLC) et la détection par spectrométrie UV.

6.1. Principe de l'analyse

La technique de mesure mise en œuvre pour le dosage des composés carbonylés dans l'air ambiant repose dans la dérivation de ces composés par la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) en hydrazone selon la réaction suivante [26]:



Ces dérivés, plus stables que les composés carbonylés, sont ensuite séparés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et quantifiés par spectrométrie ultraviolet (UV).

La conversion chimique des composés carbonylés en hydrazone est réalisée, au cours de l'échantillonnage de l'air, par l'emploi de cartouches d'adsorbant imprégné de réactif acidifié. Les avantages de cette technique reposent essentiellement sur la commodité de manipulation et la préconcentration des composés carbonylés. Les prélèvements sur cartouche permettent en outre une meilleure conservation des échantillons (jusqu'à plusieurs semaines), notamment par stockage à température subambiante.

A l'issue du prélèvement, les hydrazones formées sont éluées par quelques mL d'acétonitrile, puis séparées par HPLC à l'aide d'une colonne apolaire de phase silice greffée C18, la phase mobile étant généralement constituée de mélanges de solvants polaires associés en gradient d'éluion. Les composés sont alors quantifiés par spectrométrie d'adsorption dans l'UV, habituellement à une longueur d'onde de l'ordre de 360-365 nm.

6.2. Echantillonnage

La méthode retenue pour le prélèvement des composés carbonylés dans l'air ambiant utilise des cartouches en polypropylène contenant comme adsorbant des grains de silice de diamètre 500-1000 μm (18/35 mesh) imprégnées d'une solution acidifiée de 2,4-DNPH (à raison de 2,9 mg de DNPH par gramme de silice), commercialement distribuées par la société Waters (Sep Pack DNPH Silica cartridges – ref. 47205). Ces supports sont présentés comme offrant une efficacité de collecte des composés carbonylés supérieure à 95% pour des débits de prélèvement ne dépassant pas 1,5 L/min, avec une capacité globale de piégeage d'environ 75 μg de formaldéhyde.

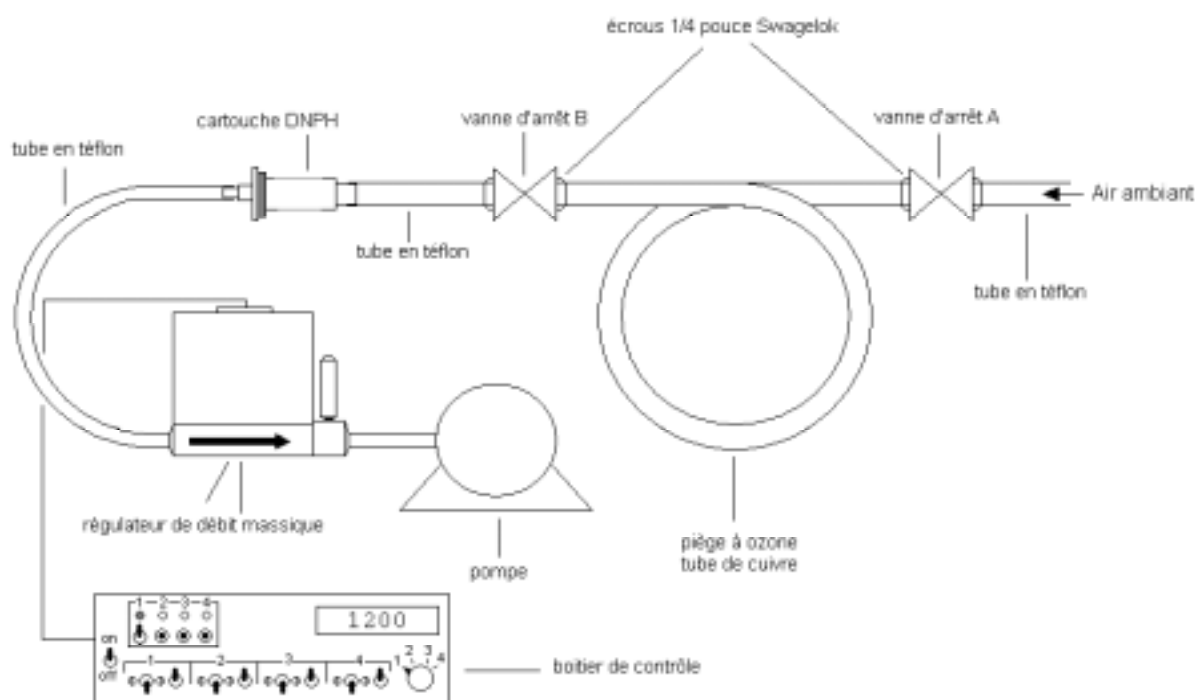


Figure 16 : Schéma d'ensemble du dispositif de prélèvement des composés carbonylés.

6.3. Analyse

Suite au prélèvement, les dérivés carbonylés sont élués de la cartouche à l'aide d'un volume préconisé d'acétonitrile de 3 mL, le volume exact d'éluat recueilli est déterminé par la pesée. La complète récupération, par ce volume d'acétonitrile, des hydrazones a été vérifiée pour les teneurs habituellement rencontrées dans l'air ambiant.

Les hydrazones dérivées des composés carbonylés sont ensuite séparées par HPLC sur une colonne de phase stationnaire C18, et à l'aide d'une phase mobile polaire constituée de trois solvants : eau, acétonitrile et tetrahydrofurane, puis quantifiés par détection UV à la longueur d'onde de 365 nm.

Le calibrage de l'analyseur pour le dosage des dérivés des composés carbonylés a été réalisé à partir des hydrazones de 15 aldéhydes et cétones différentes, en solution dans l'acétonitrile à une concentration de l'ordre de 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en chacun des composés carbonylés (espèces, qui correspondent aux composés visés par la méthode TO-11 établie par l'US EPA pour le dosage

des composés carbonylés dans l'air). Les courbes d'étalonnage présentent une bonne linéarité pour une gamme de concentration variant d'environ 5 µg à 10 mg de composés carbonylés par litre d'acétonitrile.

Le seuil de détection a été fixé en considérant un signal égal à trois fois le bruit de fond, les limites de détection sont exprimées en µg de composés carbonylés par m³ d'air, en considérant une élution par 3 mL d'ACN et un prélèvement de 0.3 m³ d'air :
Formaldéhyde : 0,054 µg.m⁻³
Acétaldéhyde : 0,34 µg.m⁻³

7. Historique

- *Lundi 12 mai* : réception du matériel de prélèvement.
- *Jeudi 15 mai* : installation des lignes de prélèvement et du matériel sur les sites des Frênes et du Rondeau.
- *Mercredi 4 juin 2003, de 7 à 12h (heure locale)* : premier prélèvement aux Frênes.
- *Mercredi 4 juin 2003, de 2 à 7h (heure locale)* : premier prélèvement au Rondeau.
- *Jeudi 5 juin 2003, de 7 à 12h (heure locale)* : deuxième prélèvement aux Frênes.
- *Jeudi 5 juin 2003, de 2 à 7h (heure locale)* : deuxième prélèvement au Rondeau.
- *Jeudi 5 juin 2003 après-midi* : démontage des lignes de prélèvement.
- *Jeudi 5 juin 2003* : envoi à l'EMD des prélèvements effectués au Rondeau.
- *Vendredi 13 juin 2003* : analyse à Champagnier des canisters prélevés aux Frênes.
- *Jeudi 17 juillet 2003* : réception des résultats d'analyses qualitatives et quantitatives de l'EMD pour le prélèvement du Rondeau.

8. Résultats

8.1. Frênes

L'analyse des canisters a été effectuée sur l'analyseur 31 COV Perkin Elmer installé à Champagnier. Seules les trois premières analyses de chaque canister ont été prises en compte.

		(ppb)	Benzène	Toluène	T/B
04/06/2003 (5 à 10h TU)	Syntech Spectras		0,78	2,86	3,6
	Canister		0,62	4,64	7,5
<i>Variation</i>			-21%	62%	105%
05/06/2003 (5 à 10h TU)	Syntech Spectras		0,85	4,22	5,0
	Canister		0,53	4,7	8,9
<i>Variation</i>			-37%	11%	78%

Tableau 27 : Résultats de l'analyse des canisters prélevés aux Frênes les 4 et 5 juin 2003.

Des écarts notables apparaissent entre les deux types d'analyses, la surestimation du benzène et la sous-estimation du toluène expliquent le fait que les rapports toluène / benzène ne soient pas respectés. De plus, d'un prélèvement à l'autre, les écarts entre les niveaux mesurés par l'analyseur GC855 et ceux mesurés dans le canister varient sensiblement, ce qui tend à mettre en cause une source d'erreur autre qu'un simple écart d'étalonnage. Néanmoins, compte tenu des concentrations atmosphériques en BTX relativement faibles sur le site des Frênes, l'étalonnage de l'analyseur Syntech avec un seul point d'échelle à 20 ppb pour le Benzène et 60 ppb pour le toluène ne paraît pas être le plus adapté.

La surestimation des concentrations de benzène tend à renforcer l'hypothèse de coélutions entre le benzène et un ou plusieurs autres COV. L'isooctane notamment est présent en plus grande quantité lors du second prélèvement, ce qui pourrait expliquer les niveaux de benzène apparents plus élevés aux Frênes. En [Annexe X](#), un tableau récapitulatif fait état des variations de

concentration des 31 COV entre les deux prélèvements. La sous-estimation des concentrations en toluène est plus problématique, une coélution avec un composé chloré peut être envisagée. Il est à noter que la concentration en composés chlorés sur le site du Rondeau était bien plus importante le 04 que le 05/06/2003 (cf. § 8.2.2). De plus, le rapport toluène sur benzène dans les canisters est très élevé (de l'ordre de 8), ceci est assez inhabituel pour un site de fond.

8.2. Rondeau

8.2.1. Analyses quantitatives des canisters

Les teneurs en toluène mesurées par l'analyseur VOC71M sont plus faibles que celles mesurées dans le canister, un écart de 25% est même observé le 04/06/2003. Le benzène ne fait pas partie des composés majoritairement présents dans les canisters.

		(ppb)	Benzène	Toluène	T/B
04/06/2003 (5 à 10h TU)	VOC71M		0,25	5,38	22
	Canister			6,7	
<i>Variation</i>				25%	
05/06/2003 (5 à 10h TU)	VOC71M		0,19	6,40	34
	Canister			7,1	
<i>Variation</i>				11%	

Tableau 28 : Niveaux de toluène relevés au Rondeau les 4 et 5 juin 2003.

Les analyses effectuées à l'EMD ont abouti aux concentrations suivantes pour les hydrocarbures majoritaires et pour les composés oxygénés visés :

	04/06/2003	05/06/2003	Point d'ébullition	Recommandations OMS
	ppb	ppb	°C	ppb
<i>Toluène</i>	6,7	7,1	110,6	70 (1 semaine)
<i>éthylène</i>	3,7	3	-103,7	
<i>m+p-xylène</i>	3,1	2,3	139	
<i>éthane</i>	1,9	1,5	-88,6	
<i>propane</i>	1,7	1,5	-42,1	
<i>isopentane</i>	1,6	1,2	30	
<i>n-butane</i>	1,4	0,94	-0,5	
<i>o-xylène</i>	1	0,7	144,4	
<i>1,2,4-trimethylbenzene</i>	1	0,69	169,2	
<i>éthylbenzène</i>	0,89	0,67	136,2	
<i>acétylène</i>	0,91	0,59	-84	
	ppb	ppb	°C	
<i>acétate d'éthyle</i>	0,31	0,81	77,1	
<i>acétate de butyle</i>	0,78	0,77	126,1	
<i>MTBE + acétate de vinyle</i>	< 0,1	1,3	55,2 ou 72,3	
	µg.m⁻³	µg.m⁻³	°C	µg.m⁻³
<i>formaldéhyde</i>	2,7	3,8	-19,5	100 (30 min)
<i>acétaldéhyde</i>	2,3	2,2	20,1	
<i>acétone</i>	5,3	6,3	56,2	
<i>2-butanone (MEK)</i>	4,6	5,9	79,6	
<i>benzaldéhyde</i>	0,39	0,33	179	

Tableau 29 : Résultats de l'analyse des canisters prélevés au Rondeau les 4 et 5 juin 2003.

La légère augmentation de la concentration en toluène le 05/06/2003 par rapport au 04/06/2003 est accompagnée d'une hausse des niveaux d'acétate d'éthyle, de MTBE ou acétate de vinyle, de formaldéhyde, d'acétone et de 2-butanone.

Composés	Utilisation
<i>Acétate d'éthyle</i>	Solvant pour nitrocellulose, vernis, laques, encres. Poudres sans fumée, cuirs artificiels, films photographiques, arômes et parfums, synthèse organique.
<i>Acétate de butyle</i>	Solvant pour l'industrie des matières plastiques, encres, peintures, laques et vernis. Agent d'extraction, déshydratation, synthèse organique, parfumerie.
<i>MTBE</i>	Additif des essences, solvant d'extraction, réactif de copolymérisation.
<i>Formaldéhyde</i>	Fabrication de résines phénoplastes, aminoplastes, polyacétales. Germicide, insecticide, fongicide, désinfection par fumigation (locaux, linge, ustensiles). Antiseptique et additif antibactérien. Papier, cuir, photo, analyse chimique, soie artificielle, esters de cellulose, teintures, explosifs. → produit de dégradation d'autres composés.
<i>Acétaldéhyde</i>	Synthèse organique. Parfums, plastiques, colorants.
<i>Acétone</i>	Solvant peintures, vernis, encres, colles...
<i>MEK</i>	Solvant peintures, vernis, encres, colles, adhésif (vinylique, nitrocellulosique, acrylique). Extraction d'huiles végétales, intermédiaire de synthèse.

Tableau 30 : Principales utilisations des composés oxygénés mesurés.

8.2.2. Composés chlorés

L'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à permis d'identifier de nombreux composés organohalogénés en plus des composés hydrocarbonés habituellement présents en atmosphère urbaine.

Beaucoup de composés organohalogénés volatils (COHV) sont classés comme nocifs (Xn), ou n'ont pas fait l'objet d'études concluantes quant à leur toxicité. Cependant, un certain nombre de COHV présente une toxicité avérée :

- chloroéthylène,
- 1,1-dichloroéthane,
- dichloroéthylène,
- 1,1,2,2-tétrachloroéthane,
- tétrachlorométhane,
- trichloroéthylène.

Les composés chlorés détectés dans les prélèvements du Rondeau des 4 et 5 juin 2003 sont essentiellement ceux répertoriés dans les tableaux suivants :

Composés	04/06/2003 <i>Teneur (ppb)</i>	05/06/2003 <i>Teneur (ppb)</i>	Recommandations OMS <i>(2000)</i>
<i>Dichlorométhane</i>	0,20	0,98	840 ppb (24h)
<i>Chloro-1,3-butadiène*</i>	8,4	3,4	
<i>Trichlorométhane</i>	0,69	0,89	
<i>Chloro-1,3-butadiène ou chlorobutène*</i>	0,69	0,17	
<i>1,2-Dichloroéthane</i>	2,0	1,7	176 ppb (24h)
<i>Trichloroéthylène</i>	4,5	2,1	Pas de seuil, cancérigène
<i>Tétrachloroéthylène</i>	43,2	27,5	36 ppb (24h)
<i>Chlorobenzène</i>	1,7	1,4	

* ces composés n'ont pas pu être clairement identifiés en GC-MS.

Tableau 31 : Principaux composés chlorés mesurés.

Composés	Utilisation	Teb (°C)	Demi-vie
<i>Dichlorométhane</i>	Propulseur pour aérosols, extraction, agent d'expansion mousses polyuréthane, intermédiaire de synthèse. Colles et décapants, nettoyage des métaux, films et fibres cellulosiques, composants électroniques et prothèses dentaires.	39,8	119 jours
<i>Trichlorométhane</i>	Extraction huiles essentielles, pharmacie, solvant et agent de purification dans industrie plastique, intermédiaire de synthèse.	61,7	
<i>1,2-Dichloroéthane</i>	Intermédiaire de synthèse, plastiques, solvant graisses résines caoutchouc, fumigation, fabrication peintures, vernis, détachant savons, produits nettoyants et agents mouillants.	83,5	
<i>Trichloroéthylène</i>	Dégraissage des métaux, extraction graisses, nettoyage coton et laine, adhésifs, lubrifiants, peintures et vernis, pesticides, insecticides, pds pharmaceutiques, retardateur d'inflammation.	86,7	
<i>Tétrachloroéthylène</i>	Solvant et nettoyant à sec (fabrication et finition textile), nettoyage et dégraissage des métaux, intermédiaire de synthèse.	121,1	2 mois à 1h
<i>Chlorobenzène</i>	Solvant peintures, teintures, adhésifs, cires, pharmacie, caoutchouc naturel, di-isocyanates. Intermédiaire pesticides, insecticides. Fluide diélectrique, transfert de chaleur.	130	21 jours

Tableau 32 : Principales utilisations des composés oxygénés mesurés.

A titre de comparaison, des mesures de COHV ont été effectuées par le réseau AIRMARAIX en 2000 et 2001 dans le cadre de la campagne ESCOMPTE. [27]

Site	St Louis	5 avenues	Prado	Thiers	Rognac
Date et heure du prélèvement	07h à 19h	07h à 19h	07h à 19h	07h à 19h	07h à 19h
<i>Chlorométhane*</i>	0,32	0,31	0,29	0,33	0,27
<i>Dichlorométhane*</i>	0,87	0,50	0,39	0,20	0,37
<i>Tétrachlorure de carbone</i>	0,28	0,30	0,54	0,23	0,20
<i>Trichloroéthylène</i>	3,20	0,88	0,45	0,25	0,16
<i>Tétrachloroéthylène</i>	0,12	0,17	0,26	0,21	0,05
<i>p-dichlorobenzène</i>	0,10	0,12	0,13	0,17	0,05

* pas observables sur analyses en continu par analyseur PE, retenus par la colonne Plot Al₂O₃/Na₂SO₄.

Tableau 33 : Concentration (ppb) en COHV relevées sur les différents sites de prélèvement AIRMARAIX pendant la pré-campagne ESCOMPTE (moyenne 05 et 06/07/2000).

Composé	10/06/01 au 14/07/01	
	maximum horaire	moyenne
<i>Tétrachlorure de carbone</i>	12,5	2,8
<i>Trichloroéthylène</i>	40,8	1,5
<i>Tétrachloroéthylène</i>	10,1	1,3
<i>p-dichlorobenzène</i>	5,2	1,2

Tableau 34 : Distribution des teneurs en COV chlorés (en ppb) sur le site du poste central du réseau AIRMARAIX au cours de la campagne ESCOMPTE.

8.2.3. Perspective : mesure de COV supplémentaires sur le site de Champagnier

Les composés chlorés relevés en quantités notables sur le site du Rondeau sont essentiellement utilisés comme solvants et dégraissants des métaux dans l'industrie. Pour préciser leur origine, il serait souhaitable de mettre en place des mesures en continu de certains d'entre eux par l'intermédiaire de l'analyseur de COV actuellement en place sur le site de Champagnier.

Objectif : déterminer l'origine des concentrations en composés organohalogénés (émissions propres aux activités du Rondeau ou en provenance des plates-formes industrielles du Pont-de-Claix et de Jarrie).

Bien que ne nécessitant pas de modifications de l'appareillage utilisé actuellement, plusieurs étapes sont nécessaires à la mise en place de ces nouvelles mesures :

- 1- Détermination des COV à prendre en compte :
 - 1.2-dichloro-2-butène
 - chloro-1.3-butadiène
 - 1.2-dichloroéthane
 - trichloroéthylène
 - tétrachloroéthylène
 - chlorobenzène
 - Styène ?
- 2- Commande d'un canister contenant les nouveaux composés :
 - Ordres d'élution des composés
 - Ordres d'élution par rapport aux 31 COV mesurés habituellement
 - Concentrations
- 3- Mise au point de la mesure sur l'analyseur Perkin Elmer :
 - Temps de Rétention absolus
 - Temps de Rétention relatifs (par rapport au toluène ou au composé le plus proche)
 - Calcul du coefficient de réponse expérimental
 - Modification de la méthode

Composé	Réponse atomique relative théorique
<i>Tétrachlorure de carbone</i>	0,52
<i>Trichloroéthylène</i>	1,03
<i>Tétrachloroéthylène</i>	1,05
<i>p-dichlorobenzène</i>	1,02

Tableau 35 : Coefficient de réponse atomique relative théorique (par rapport au propane) de 4 COHV.

Remarque : L'EMD travaille actuellement sur les possibilités d'étendre les mesures de COV sur Perkin Elmer à d'autres composés au niveau national.

8.3. Conclusion sur les prélèvements des 04 et 05/06/2003

La teneur en toluène dans l'air du Rondeau a légèrement augmenté, en fin de prélèvement, le 05/06/2003 par rapport au 04/06/2003. Ceci s'est accompagné d'une hausse des composés oxygénés habituellement utilisés dans les peintures et les encres (acétates d'éthyle et de butyle, acétone, MEK). Le formaldéhyde pouvant être un produit de dégradation d'autres COV, sa concentration a aussi augmenté. Il semblerait ainsi que les activités de peinture et d'imprimerie soient à l'origine des niveaux de toluène importants relevés dans le secteur.

Par ailleurs, il existe des coélutions avérées entre le toluène et un ou plusieurs composés chlorés, présents en grandes quantités dans l'atmosphère du secteur du Rondeau. L'analyseur Syntech Spectras semble être plus sensible encore à ces interférences que le VOC71M. Une modification de la programmation de la température du four doit être envisagée pour tenter de limiter ce phénomène.

De plus, pour mieux définir l'origine de ces fortes proportions de COHV, une analyse en continu de certains d'entre eux devrait être mise en place grâce à l'analyseur de COV installé sur le site de Champagnier.

Conclusion

Alors que les rejets industriels en dioxyde de soufre sont en forte baisse et qu'une proportion toujours plus grande d'automobiles est équipée de pots catalytiques, l'évolution de la réglementation impose une diversification de la surveillance des polluants atmosphériques. Aujourd'hui en France, la mesure en continu des Composés Organiques Volatils s'institue peu à peu, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air sont amenés à s'équiper progressivement en analyseurs de COV alors que les fabricants d'appareils de mesure se lancent dans la production de nouveaux modèles.

L'étude du fonctionnement des différents analyseurs a conduit à mettre en évidence des disparités concernant les mesures de COV effectuées sur les trois réseaux ASCOPARG, COPARLY et SUPAIRE.

L'analyse en continu des 31 COV sur le secteur de Champagnier semble à ce jour relativement fiable. Des interventions successives de l'EMD ont contribué à l'installation de l'appareillage et à la validation des mesures, au moyen d'essais d'intercomparaison entre plusieurs réseaux notamment. Malgré un taux de fonctionnement perfectible sur l'année 2002, la technologie Perkin Elmer semble aujourd'hui bien maîtrisée par le personnel de l'ASCOPARG. En revanche, bien que cela n'affecte pas les mesures en continu, il existe un dysfonctionnement notable du passeur d'échantillons.

L'étalonnage des différents analyseurs de COV est effectué selon des procédures détaillées, cependant les étalons employés ne peuvent être contrôlés par le laboratoire métrologie de niveau 2. Ils subissent donc une unique qualification par le LNE au début de leur mise en service mais leur durée d'utilisation s'étend parfois sur plusieurs années alors que les concentrations des différents composés peuvent évoluer au cours du temps. Ainsi, une diminution des niveaux d'acétylène, d'isoprène et de 1,3-butadiène est suspectée pour la bouteille 31 COV utilisée à Champagnier.

L'analyse des BTX a été étudiée principalement sur les sites ASCOPARG du Rondeau et des Frênes, les analyseurs de Lyon et du Nord Isère faisant appel aux mêmes technologies. Les analyseurs Syntech Spectras GC855 semblent être sujets à des interférences entre le benzène et l'isooctane, et le toluène et des composés chlorés. Les principaux écarts enregistrés entre ce modèle et le VOC71M Environnement SA concernent la mesure du benzène. L'analyse des prélèvements par canisters effectués aux Frênes les 4 et 5 juin 2003 semble confirmer l'existence de coélutions avec le benzène mais aussi avec le toluène.

Sur les deux modèles employés actuellement, le VOC71M Environnement SA est le plus largement représenté. Cependant des disparités apparaissent au sein même de ce groupe d'analyseurs, les appareils installés récemment à Feyzin et Salaise-sur-Sanne présentent des limites de détection importantes et des effets de paliers sur les concentrations les plus faibles alors que ce phénomène n'apparaît pas sur le site du Rondeau. Une comparaison des configurations de tous ces appareils et des systèmes d'acquisition associés a été engagée pour trouver la source de ces écarts de fonctionnement.

La vérification de la fiabilité des mesures de COV doit aussi permettre de s'assurer que les concentrations importantes de benzène relevées sur Feyzin, toluène sur le Rondeau et 1,3-butadiène sur Champagnier ne sont pas liées à de quelconques dysfonctionnements des analyseurs. Malgré les incertitudes mises en avant pour les faibles teneurs de BTX, la mesure de hauts niveaux de COV semble fiable voire même légèrement sous-estimée pour des

concentrations supérieures à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$. Une recherche des sources d'émissions de ces composés dans les zones concernées a donc été engagée.

Des influences industrielles notables ont pu être mises en évidence à Feyzin et Champagnier à travers l'étude conjointe des conditions météorologiques favorisant l'apparition de pics et de la géographie des sites. Sur le Rondeau, il a été plus délicat de mettre en avant la responsabilité d'une source d'émission unique étant données les horaires d'apparition des pics et la diversité des activités industrielles ou artisanales représentées autour de la station. Néanmoins, l'analyse des prélèvements par canisters et cartouches DNPH effectués les 4 et 5 juin 2003 ont mis en évidence plusieurs autres solvants caractéristiques des activités de peinture et d'imprimerie.

Perspectives :

La reprise des mesures de xylènes et d'éthylbenzène, ne serait-ce qu'à titre indicatif, apporterait de nombreux renseignements quant aux sources d'émission à mettre en cause lors d'épisodes de pollution, au toluène notamment. En effets, ces composés sont des traceurs de diverses activités utilisatrices de solvants. Une campagne de prélèvements de BTX par tubes passifs autour du Rondeau pourrait permettre de mieux cerner les émetteurs principaux de toluène dans ce secteur.

Par ailleurs, compte tenu des niveaux de benzène enregistrés régulièrement à Feyzin et Salaise-sur-Sanne, une étude portant sur les principaux émetteurs de COV du couloir de la chimie devrait être envisagée. Un échantillonnage par tubes passifs, suivi d'une cartographie des émissions de COV entre Lyon et Roussillon, permettrait de mieux cerner l'impact de l'activité industrielle dans ce secteur.

La présence de composés organochlorés peut interférer avec les mesures de BTX en cas de coélutions car ils réagissent négativement à la détection par photoionisation. Alors qu'un grand nombre d'industries du sud de l'agglomération grenobloise fabrique ou utilise des produits chlorés, peu d'études ont été menées jusqu'à présent pour mesurer les concentrations de tels composés dans l'air ambiant. L'analyse des prélèvements effectués les 4 et 5 juin 2003 au Rondeau a permis de mettre en évidence la présence de grandes quantités de composés organohalogénés volatils (COHV) dans l'atmosphère. Dans le but de mieux cerner leur origine, la mesure de certains d'entre eux en continu grâce à l'analyseur Perkin Elmer installé sur le site de Champagnier doit être envisagée.

Considérant la volatilité, la réactivité photochimique et la nocivité de certains COHV, il serait souhaitable de mieux apprécier les niveaux d'exposition de la population. Ainsi, de nombreux COV peuvent se révéler nuisibles pour l'environnement et la santé humaine, ce qui devrait entraîner à terme une nouvelle évolution de la réglementation nationale et européenne concernant la surveillance de la pollution atmosphérique.

Table des illustrations	I-1
Lexique	L-1
Bibliographie	B-1

ANNEXES

ANNEXE I : Implantation des stations de mesure du réseau ASCOPARG	A-1
ANNEXE II : Statistiques descriptives	A-2
ANNEXE III : Profils de concentration en benzène et toluène	A-3
ANNEXE IV : Matrice de spéciation des émissions de COV de l'IER, application au benzène ..	A-5
ANNEXE V : Principaux émetteurs de COV de la vallée du Rhône	A-6
ANNEXE VI : Matrice de spéciation des émissions de COV de l'IER, application au Toluène ...	A-8
ANNEXE VII : Entreprises potentiellement émettrices de toluène autour du Rondeau	A-9
ANNEXE VIII : Facteurs d'émission des COV à l'échappement des véhicules légers.....	A-11
ANNEXE IX : Estimation des émissions de BTX dues au trafic sur le site du Rondeau.....	A-15
ANNEXE X : Analyse des prélèvements par canisters effectués aux Frênes	A-20

Table des illustrations

<u>Tableau 1</u> : Caractéristiques des sites de mesure des COV	4
<u>Tableau 2</u> : Comparaison des concentrations en toluène et benzène	8
<u>Tableau 3</u> : Conditions de dispersion sur l'agglomération grenobloise (Rondeau).....	9
<u>Tableau 4</u> : Rayonnement solaire direct sur l'agglomération grenobloise	9
<u>Tableaux 5</u> : Caractéristiques des valeurs enregistrées sur les différents sites	11
<u>Tableaux 6</u> : Comparaison inter-analyseurs de BTX.....	11
<u>Tableaux 7</u> : Test d'interférence pendant la qualification de l'analyseur Syntech Spectras	11
<u>Tableau 8.a</u> : Comparaison des mesures de concentration sur la bouteille 31 COV	14
<u>Tableau 8.b</u> : Temps de rétentions observés au Rondeau	14
<u>Tableau 9</u> : Comparaison des résultats de l'EMD et des valeurs Pol'Air	15
<u>Tableau 10</u> : Tests de linéarité sur les analyseurs BTX.....	16
<u>Tableau 11</u> : Caractéristiques physico-chimiques du benzène, toluène et 1,3-butadiène.....	19
<u>Tableau 12</u> : Réglementations nationale et européenne sur les niveaux de benzène dans l'air	19
<u>Tableau 13</u> : Etablissements sensibles pour les émissions de COV autour de Champagnier	21
<u>Tableau 14</u> : Concentrations en 1,3-butadiène sur Champagnier en 2002	21
<u>Tableau 15</u> : Pics de 1,3-butadiène entre mars et décembre 2002	23
<u>Tableau 16</u> : Fréquence d'apparition des pics de 1,3-butadiène par tranche horaire.....	28
<u>Tableau 17</u> : Comparaison des tendances météorologiques	28
<u>Tableau 18</u> : Etablissements sensibles pour les émissions de COV autour de Feyzin Stade.....	29
<u>Tableau 19</u> : Concentrations en benzène sur Feyzin Stade	29
<u>Tableau 20</u> : Vitesse et direction du vent en janvier, février et mars 2003 à Feyzin.....	30
<u>Tableau 21</u> : Evolution des spécifications réglementaires	31
<u>Tableau 22</u> : Consommation française d'essence en milliers de tonnes	31
<u>Tableau 23</u> : Taux d'aromatiques dans la composition des essences testées	31
<u>Tableau 24</u> : Concentrations en toluène sur le Rondeau en 2002.....	34
<u>Tableau 25</u> : Corrélation entre le toluène et les BTX en fonction de la direction du vent	36
<u>Tableau 26</u> : Corrélation entre le toluène et les autres BTX en fonction de l'horaire.....	40
<u>Tableau 27</u> : Résultats de l'analyse des canisters prélevés aux Frênes les 4 et 5 juin 2003	42
<u>Tableau 28</u> : Concentrations moyennes mesurées par l'analyseur VOC71M pendant la durée des prélèvements des 4 et 5 juin 2003	43
<u>Tableau 29</u> : Résultats de l'analyse des canisters prélevés au Rondeau les 4 et 5 juin 2003	43
<u>Tableau 30</u> : Principales utilisations des composés oxygénés mesurés	44
<u>Tableau 31</u> : Principaux composés chlorés mesurés.....	44
<u>Tableau 32</u> : Principales utilisations des composés oxygénés mesurés	45
<u>Tableau 33</u> : Concentration (ppb) en COHV relevées sur les différents sites de prélèvement AIRMARAIX pendant la pré-campagne ESCOMPTE (moyenne 05 et 06/07/2000).....	45
<u>Tableau 34</u> : Distribution des teneurs en COV chlorés (en ppb) sur le site du poste central du réseau AIRMARAIX au cours de la campagne ESCOMPTE	45
<u>Tableau 35</u> : Coefficient de réponse atomique relative théorique de 4 COHV	46

<u>Figure 1</u> : Répartition des émissions de COVNM par secteur d'activité en 2002	3
<u>Figure 2</u> : Comparaison des profils journaliers de concentration en toluène et ozone	10
<u>Figure 3</u> : Roses des vents calculées sur le site du Rondeau	10
<u>Figure 4</u> : Comparaison des analyseurs GC855 et VOC71M sur le site des Frênes.....	12
<u>Figure 5</u> : Programmation de température des analyseurs GC855 et VOC71M	16
<u>Figure 6</u> : Environnement de la station de mesure de Champagnier (IGN 1:25000).....	20
<u>Figure 7</u> : Profil annuel des concentrations en 1,3-butadiène en 2002.....	22
<u>Figure 8</u> : Influence de la vitesse du vent sur les niveaux de 1,3-butadiène	24
<u>Figure 9</u> : Influence du gradient thermique sur les niveaux de 1,3-butadiène	24
<u>Figure 10</u> : Environnement de la station de mesure de Feyzin Stade (IGN 1:25000)	28
<u>Figure 11</u> : Influence de la direction du vent sur les niveaux de benzène	30
<u>Figure 12</u> : Environnement de la station de mesure du Rondeau (IGN 1:25000).....	33
<u>Figure 13</u> : Comparaison des profils journaliers de concentration en toluène	34
<u>Figure 14</u> : Influence de la direction du vent sur les niveaux de toluène	35
<u>Figure 15</u> : Installation de prélèvement de COV par canister	39
<u>Figure 16</u> : Schéma d'ensemble du dispositif de prélèvement des composés carbonylés.....	41

LEXIQUE

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la pollution Atmosphérique.

CORINAIR : COoRdination INformation AIR. Projet intégré au programme européen CORINE (COoRdination INformation Environnement) pour la mise en place des règles communes d'évaluation des émissions des polluants atmosphériques.

SNAP : Selected Nomenclature for sources of Air Pollution. (Nomenclature Sélective des sources de Pollution de l'Air).

DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement.

EMD : Ecole des Mines de Douai.

IER : Institut pour les économies d'énergie et l'utilisation rationnelle de l'énergie. Université de Stuttgart.

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.

INSEE : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques.

îlot : découpage des communes de taille importante (au moins toutes celles de plus de 10 000 habitants) constituant l'unité géographique minimale pour la collecte du recensement de population (RP).

IRIS : quartier fixe d'un seul tenant, d'environ 2 000 habitants, formé le cas échéant par la réunion de plusieurs îlots ; c'est la zone géographique minimale obligatoire pour la diffusion à tous publics des comptages, listes et tableaux du RP (hors variables sensibles) et du fichier logement, pour les communes de plus de 5 000 habitants.

NAF : Nomenclature d'Activités Française.

SIRENE : Base de donnée des entreprises et établissements. "Le décret n° 73-314 du 14 mars 1973 institue un système national d'identification des personnes physiques et morales et de leurs établissements articulé autour du répertoire SIRENE. La gestion de ce répertoire est confiée à l'INSEE."

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

LNE : Laboratoire National d'Essais.

BIBLIOGRAPHIE

- *Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement*. Pierre Le CLOIREC (coordinateur), Ecole des Mines de Nantes, Lavoisier TEC & DOC. 1998.
[1] Chapitre 1, Définition et approche générale des COV : page 2

Fonctionnement des analyseurs :

- *Le comportement des Hydrocarbures Non-Méthaniques en zone urbaine : identification et contribution des sources*. Thèse Agnès BORBON, soutenance du 27 mars 2002. Université des Sciences et Technologies de Lille, Ecole des Mines de Douai.
[2] Introduction : page 15.
[3] page 82.
[4] De l'échantillonnage des HCNM à leur analyse : pages 78 à 80.
[8] pages 40, 139, A-46.
- *Etude n°10 – Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV. Etude du dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC71M Environnement SA*. Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement. Novembre 2001.
[5] Coélution : page 101.
[23] Linéarité : page 81.
- *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*. Académie des Sciences, rapport n°30. Tec & Doc. Octobre 1993.
[6] page 70.
- [7] *Arrêté du 24 janvier 1994 relatif aux caractéristiques du supercarburant sans plomb*. JO du 19 février 1994.

Pics de pollution :

- [9] CORINAIR, Emission Inventory Guidebook. Novembre 2001.
- [10] *VOC Emission Profiles*. University of Stuttgart, Institute of Energy Economics and the Rational Use of Energy.
- [11] *Benzène*. Fiche de données Toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS. Décembre 2000.
- [12] *1,3-Butadiène*. Fiche toxicologique INRS n° 241, édition 2002.
- [13] *Toluène*. Fiche de données Toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS. Juillet 2000.

- [14] *Toxicological profile for toluene (Update)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta, GA: U.S. 2000.
- [15] *Directive 2000/69/CE du parlement européen et du conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant*. Annexe 1.
- [16] *Concentration de benzène sur le site de Feyzin Stade Période du 1^{er} novembre 2002 au 14 janvier 2003*. Suivi Opérationnel ASCOPARG-COPARLY-SUPAIRE. Janvier 2002.
- *Concentration de 1,3-butadiène sur le site de Champagnier Année 2002 (bilan du 22/01/2003)*. Suivi Opérationnel ASCOPARG-COPARLY-SUPAIRE. Janvier 2003.
[17] pages 2 et 5.
[19] page 3.
- [18] US EPA et California Environmental Protection Agency.
- [20] *Pointes en Dioxyde de soufre, station de surveillance de Champagnier*. Suivi Opérationnel ASCOPARG. Janvier 1996.
- *Surveillance du SO₂ sur la vallée du Rhône*. Pôle Prévision / Modélisation / Emissions GIERSA. Janvier 2002.
[21] pages 34 à 37.
- [22] Documentation technique Environnement SA Analyseur VOC 71M.
- *Programme PRIMEQUAL – PREDIT 1999. Facteurs d'émission des composés organiques volatils à l'échappement des véhicules légers : incertitudes, influence des formulations essence et nouvelles données*. H. FONTAINE, J.C. GALLOO. Rapport scientifique, Contrat MATE/ARMINES. Mars 2002.
[24] Annexe 12, page A-37.
[26] pages 11 à 13.

Prélèvement des COV :

- [25] *Analyse des composés organiques volatils dans le réseau SUPAIRE*. N. LOCOGE, J.C. GALLOO, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement. Mars 1998.
- [27] *Rapport d'activité n°3 de l'EMD, 2001, Etude n°9 – Etude de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel*. Nadine LOCOGE, Marc VEILLEROT, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement. Décembre 2001.
Pages 17, 19 à 21, 26 et 27.

Implantation des stations de mesure du réseau ASCOPARG



LEGENDE		Polluants mesurés	
	Station urbaine		Dioxyde de soufre (SO ₂)
	Station périurbaine		Oxydes d'azote (NO ₂)
	Station d'observations spécifiques		Ozone (O ₃)
	Station industrielle		Poussières en suspension (PM ₁₀)
	Station trafic		Benzène, Toluène, Xylène (BTX)
	Station rurale régionale		Monoxyde de carbone (CO)
	Zones urbanisées		Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)
			Plomb (Pb)

Statistiques descriptives

Afin de caractériser au mieux les distributions en benzène et toluène, les moyennes arithmétiques, médianes, minima et maxima horaires ont été comparés.

Toluène	Le Rondeau	Les Frênes	Champagnier	Garibaldi
<i>Moyenne</i>	15,8	5,2	3,7	21,1
<i>Médiane</i>	13,1	3,4	2,9	19,9
<i>Maximum</i>	157,3	34,8	43,7	52,3
<i>Minimum</i>	0,3	0,3	0,1	6,7
<i>Ecart type</i>	12,6	4,4	3,1	7,5

Tableaux 1 : Statistiques descriptives des concentrations en toluène ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – été 2002.

Benzène	Le Rondeau	Les Frênes	Champagnier	Garibaldi
<i>Moyenne</i>	1,4	1,7	0,8	5,0
<i>Médiane</i>	1,3	1,5	0,6	5,0
<i>Maximum</i>	8,1	7,8	19,4	18,0
<i>Minimum</i>	0,0	0,5	0,1	1,7
<i>Ecart type</i>	1,3	0,8	0,8	2,0

Tableaux 2 : Statistiques descriptives des concentrations en benzène ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – été 2002.

Toluène	Le Rondeau	Les Frênes	Champagnier	Garibaldi	Feyzin Stade
<i>Moyenne</i>	27,1	11,0	6,2	22,0	8,2
<i>Médiane</i>	14,8	8,4	4,9	17,1	4,7
<i>Minimum</i>	0	1	0,4	1,7	0
<i>Maximum</i>	535,8	59,6	27,5	138,3	173,4
<i>Ecart type</i>	36,8	8,5	4,4	19,0	13,2

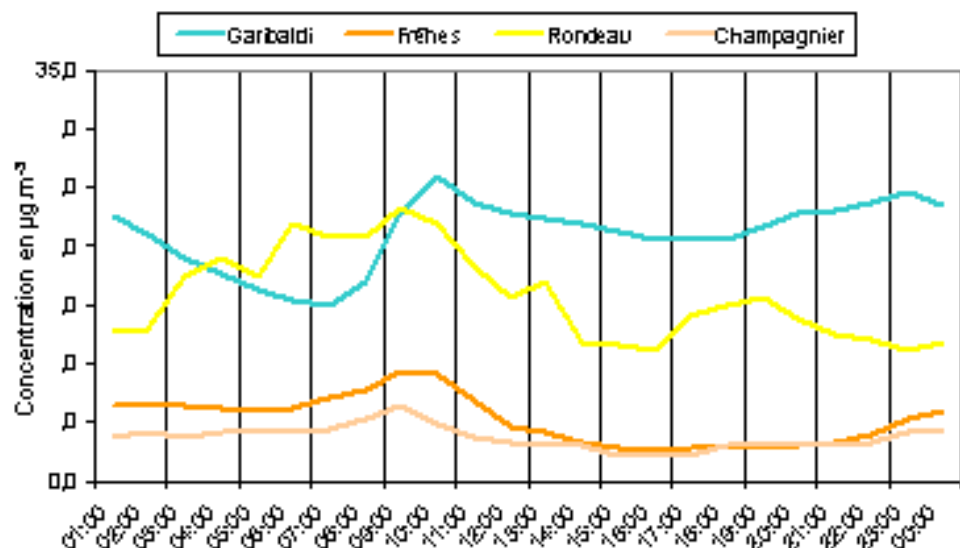
Tableaux 3 : Statistiques descriptives des concentrations en toluène ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – hiver 2003.

Benzène	Le Rondeau	Les Frênes	Champagnier	Garibaldi	Feyzin Stade
<i>Moyenne</i>	2,4	4,2	2,2	9,3	10,6
<i>Médiane</i>	2,3	3,6	2,0	8,5	4,1
<i>Minimum</i>	0	0,7	0,3	1,7	0
<i>Maximum</i>	23,2	18,3	14,8	32,9	337,2
<i>Ecart type</i>	2,3	2,6	1,3	4,8	21,2

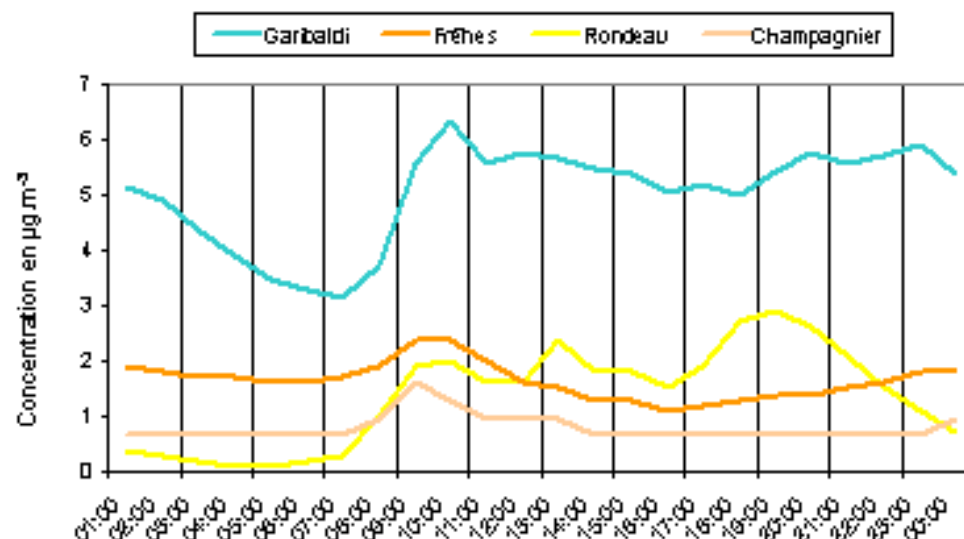
Tableaux 4 : Statistiques descriptives des concentrations en benzène ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – hiver 2003.

Il apparaît, de manière générale, que les valeurs enregistrées sont dites asymétriques à gauche, la médiane étant inférieure à la moyenne arithmétique. Ceci exprime le fait que des concentrations importantes peuvent être enregistrées (ce qui augmente la moyenne), mais que leur fréquence reste limitée (ce qui explique que la médiane est inférieure à la moyenne).

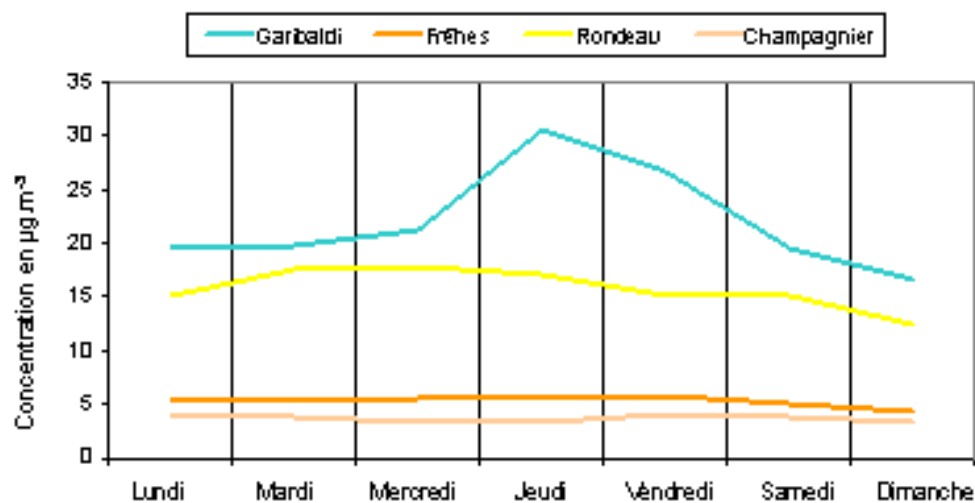
Rappel : la médiane représente le milieu d'un échantillon ; dans un groupe de données, il y a autant de valeurs inférieures à la médiane que de valeurs supérieures.



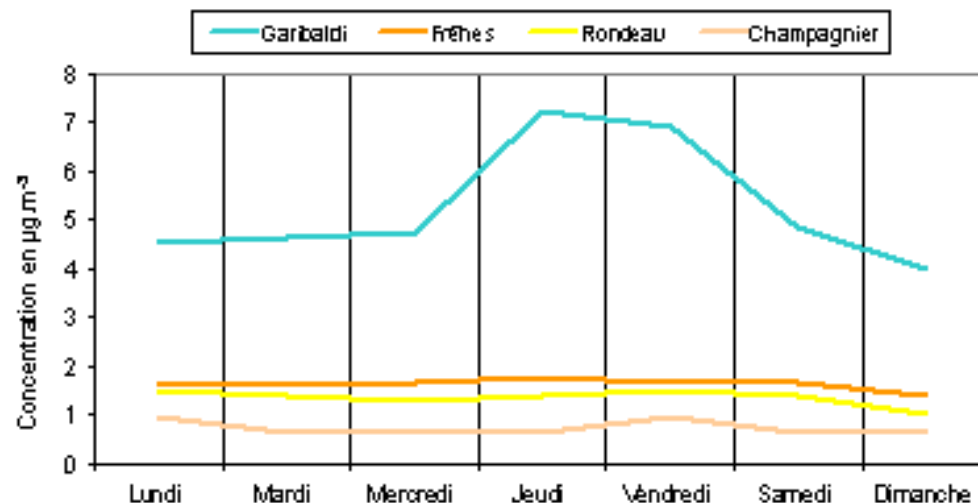
Profils de concentration journaliers en toluène



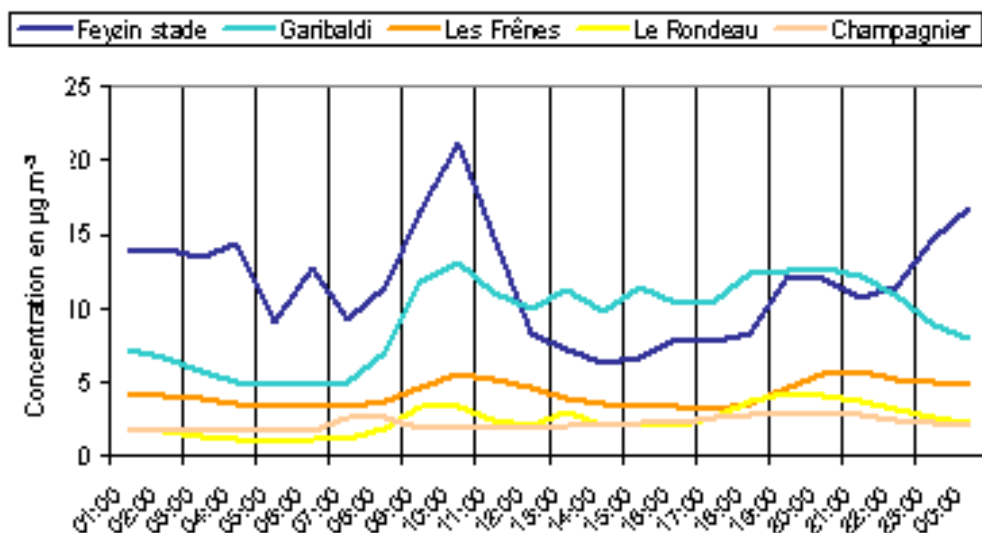
Profils de concentration journaliers en benzène



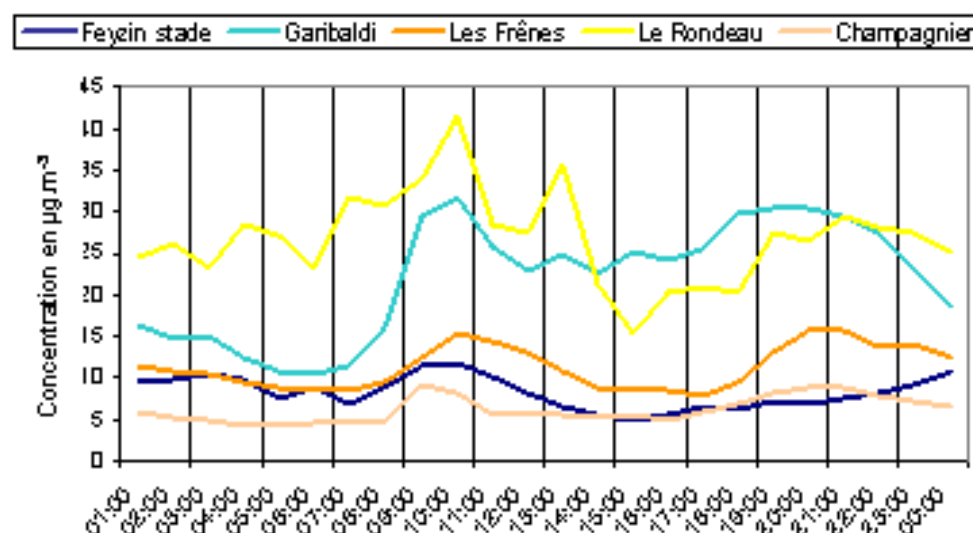
Profils de concentration hebdomadaires en toluène



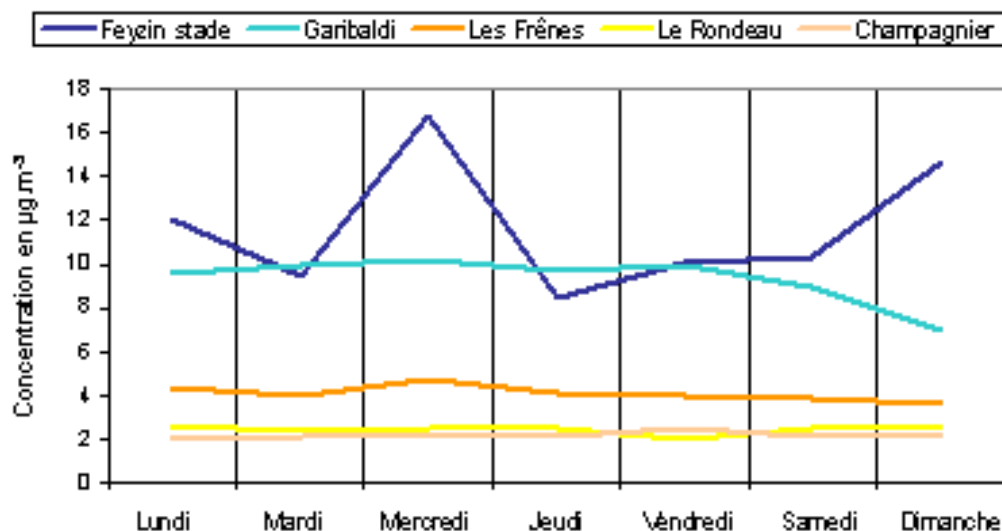
Profils de concentration hebdomadaires en benzène



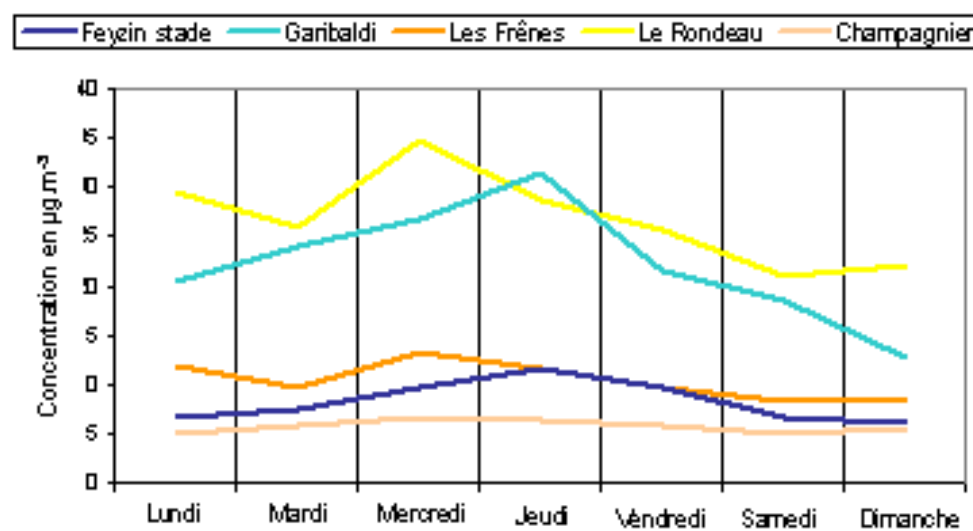
Profils de concentration journaliers en benzène



Profils de concentration journaliers en toluène



Profils de concentration hebdomadaires en benzène



Profils de concentration hebdomadaires en toluène

Matrice de spéciation des émissions des COV de l'IER, application au benzène

CODE SNAP	020100, 020200	020300, 090700	040100	040200	040500	050200, 050400, 050500	090200
Dénomination SNAP	Combustion commerciale, institutionnelle et résidentielle	Agriculture (feux+ installations de combustion)	Procédés de l'industrie pétrolière	Sidérurgie	Procédés en chimie organique	Distribution de combustibles fossiles liquides	Incinération des déchets
NAF correspondantes	403Z		231Z, 232Z	271Z, 272, 274, 275, 283	241G à N	111Z, 112Z, 505Z, 2.3.1.1.1. 511C, 515A,L	900B et C
1,3-butadiène					0,56%		
Benzène	2,81%	11,25%	1,78%	4,76%	0,55%	1,00%	5,63%
toluène	3,97%	3,75%	2,67%	2,04%	0,09%	5,72%	1,88%
éthane	3,00%	7,50%	4,45%	3,40%	0,02%		3,75%
propane	1,24%	1,13%	17,80%				0,57%
n-butane	2,49%	0,30%	13,35%			20,22%	8,02%
n-pentane			4,45%			7,30%	
n-hexane	5,78%		8,90%			2,04%	2,81%
n-heptane	0,81%		4,45%			0,71%	
n-octane						0,27%	
isobutane	0,02%	0,08%	4,45%			10,60%	0,04%
isopentane			17,80%				
éthène	5,63%	22,50%	0,89%	4,08%	17,78%		11,25%
propène	1,13%	4,50%	0,89%		8,03%		2,25%
butène, ns	0,10%	0,38%	0,45%				0,19%
1-butène	0,43%					1,51%	
pentène, ns	0,38%	1,50%				0,68%	0,75%
1-pentène						0,50%	
cis-2-pentène	0,57%						
1-hexène	1,96%						
éthyne (acétylène)	1,88%	7,50%					3,75%
xylène, ns				2,04%			
m-xylène	21,28%	0,38%	0,62%			1,90%	0,19%
p-xylène	0,14%	0,54%	0,54%			1,90%	0,27%
o-xylène	4,81%	0,55%	0,62%			1,61%	0,28%
m/p-xylène							
éthyl-benzène	6,17%	0,38%	0,45%		0,13%	1,34%	0,19%
1,3,5-triméthyl-benzène						0,39%	
1,2,4-triméthyl-benzène						1,62%	
1,2,3-triméthyl-benzène						0,31%	
Autres COV	35,4%	37,76%	15,44%	83,68%	72,84%	40,38%	58,18%
Somme	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

(le pourcentage indiqué correspond à la part de chaque composé dans l'émission totale de COV de l'activité concernée, méthane compris)

Principaux émetteurs de COV de la vallée du Rhône



LEGENDE



Station industrielle

Station périurbaine

Station d'observations spécifiques

Station urbaine

Station trafic



Zones urbanisées

- Synthèse et transfert produits chimiques organiques de base
- Installations de traitement des déchets
- Autres installations chimiques
- Chargement et déchargement de frêt

NOMEN	ADRESSE	ACHPOSTE	APET700	EFETCENT
BIOMERIEUX SA	10 rue des Aqueducs	69290 CRAPONNE	246L	400
BIOMERIEUX SA		69280 MARCY L'ETOILE	246L	1100
GATTEFOSSE SA	36 chemin de Genas	69800 SAINT PRIEST	241G	50
ELF ANTAR FRANCE	rte Départementale 12	69320 FEYZIN	232Z	700
RHODIA ORGANIQUE	20 rue Marcel Sembat	69190 SAINT FONTS	241G	700
RHODIA P I BELLE ETOILE	av. Albert Ramboz	69190 SAINT FONTS	241G	400
RHODIA SILICONES	1 av. Frères Perret	69190 SAINT FONTS	241G	700
ELF ANTAR FRANCE		69360 SOLAIZE	232Z	200
RHODIA ORGANIQUE	190 avenue Thiers	69006 LYON	241G	50
GIVAUDAN LAVIROTTE	56 rue P Cazeneuve	69008 LYON	241G	50
NCI RHONE ALPES	24 rue Jacquard	69680 CHASSIEU	900B	100
ONYX AUVERGNE RHONE ALPES	5 rue Frères Lumière	69680 CHASSIEU	900B	50
ONYX AUVERGNE RHONE ALPES	99 route de Saint Cyr	69370 SAINT DIDIER AU MT D'OR	900B	50
OUEST SERVICE ENTREPRISE	rue Marcel Merieux	69280 SAINTE CONSORCE	900B	50
LABO SERVICES	route de la Centrale	69700 GIVORS	900C	50
NICOLLIN SA	12 rue Charles Martin	69190 SAINT FONTS	900B	100
SERNED	2 chemin du Génie	69632 VENISSIEUX CEDEX	900B	50
BATINET	rte Départementale 12	69360 TERNAY	900C	50
RHODIA SILICES	15 rue Pierre Pays	69660 COLLONGES AU MT D'OR	241E	200
SOC GIFRER BARBEZAT	8 rue Paul Bert	69150 DECINES CHARPIEU	244C	200
BASF AGRO SAS	rue Jacquard	69730 GENAY	242Z	100
AVENTIS CROPSCIENCE FRANCE	bvd Edouard Herriot	69400 LIMAS	242Z	200
AVENTIS PASTEUR	1541 av. Merieux	69280 MARCY L'ETOILE	244C	1700
BOIRON	2 av. de l'Ouest Lyonnais	69510 MESSIMY	244C	100
LIPHA	10 av. Maréchal de Latre de Tassigny	69330 MEYZIEU	244A	100
AVENTIS PHARMA S.A	31 quai A. Barbes	69250 NEUVILLE SUR SAONE	244A	1000
BOIRON	20 rte de la Libération	69110 SAINTE FOY LES LYON	244C	500
BASF AGRO SAS	14 ch du PFR Deperet	69160 TASSIN LA DEMI LUNE	242Z	100
IDEAL	65 rue A. Dumas	69120 VAULX EN VELIN	245A	50
L'AIR LIQUIDE SA	Yvours	69540 IRIGNY	241A	50
ATOFINA	rue Henri Moissan	69310 PIERRE BENITE	241E	1000
CIBA SPECIALITES CHIMIQUES SA	quai Louis Aulagne	69190 SAINT FONTS	241C	300
ATOFINA	11 quai Louis Aulagne	69190 SAINT FONTS	241L	500
RHODIA ENGINEERING PLASTICS	Av. Albert Ramboz	69192 ST FONTS CEDEX	241L	300
AVENTIS PROPHARM	av. Charles de Gaulle	69230 SAINT GENIS LAVAL	244C	300
LIPHA	115 av. Lacassagne	69003 LYON	244C	300
AVENTIS CROPSCIENCE SA	17 Quai Joseph Gillet	69004 LYON	242Z	50
MERIAL	254 rue Merieux	69007 LYON	244C	600
AVENTIS PASTEUR	2 av. du Pont Pasteur	69348 LYON CEDEX 07	244C	300
AVENTIS PASTEUR MSD SNC	8 rue Jonas Salk	69367 LYON CEDEX 07	244C	300
BOIRON	1 av. Edmont Michelet	69008 LYON	244C	50
LIPHA SANTE	37 rue Saint Romain	69008 LYON	244C	400
MERCK GENERIQUES	34 rue Saint Romain	69008 LYON	244C	50
AVENTIS CROPSCIENCE SA	14 rue Pierre Baizet	69263 LYON CEDEX 09	242Z	600
AVENTIS ANIMAL NUTRITION SA	rue G. Monmousseau	38150 ROUSSILLON	241G	100
RHODIA INTERMEDIAIRES	rue G. Monmousseau	38150 ROUSSILLON	241G	400
RHODIA SILICONES	rue G. Monmousseau	38150 ROUSSILLON	241G	100
RHODIA ECO SERVICES	Av. Berthelot	38370 SAINT CLAIR DU RHONE	241G	100
EUROPHOS	Lieu-dit les Roches	38370 SAINT CLAIR DU RHONE	246L	50
TREDI	BP19	38150 SALAISE SUR SANNE	900C	100
CONDAT SA	18 rue Frédéric Mistral	38670 CHASSE SUR RHONE	246L	200
CECIL	18 rue Frédéric Mistral	38670 CHASSE SUR RHONE	246L	50
SYLACHIM	Route de Givors	38670 CHASSE SUR RHONE	244A	200
RHODIA ACETOL	Route de Sablons	38550 LE PEAGE DE ROUSSILLON	241L	100

Matrice de spéciation des émissions des COV de l'IER, application au Toluène

CODE SNAP	010100, 010200	020100, 020200	020300, 090700	030100, 030200, 030300	040100	040200	040500	050200, 050400, 050500	060100	060200	060300	060400	090200
Dénomination SNAP	Production d'électricité, chauffage urbain	Combustion commerciale, institutionnelle et résidentielle	Combustion agricole	Procédés énergétiques	Procédés de l'industrie pétrolière	Sidérurgie	Procédés en Chimie organique	Distribution de combustibles fossiles liquides	Application de peinture	Dégraissage, nettoyage à sec	Fabrication et mise en œuvre de produits chimiques	Autres utilisations de solvants	Incinération des déchets
NAF correspondantes	401Z, 403Z	403Z		Cf. Industries	232Z, 231Z	271Z, 272, 274, 275	241G à N	111Z, 112Z, 505Z, 511C,515L	341Z, 342A, 454F, J, 351E, 502Z, 201B, 203Z, 361	747Z, 930A, B	251-->252H, 242Z-->247L, 173Z, 181Z, 212J	222A, C, E, 247Z, 261G, 502Z	900B, C
1,3-butadiène							0,56%						
benzène		2,81%	11,25%		1,78%	4,76%	0,55%	1,00%					5,63%
Toluène	5,23%	3,97%	3,75%	3,93%	2,67%	2,04%	0,09%	5,72%	0,92%	0,02%	10,54%	10,84%	1,88%
éthane	1,94%	3,00%	7,50%	1,46%	4,45%	3,40%	0,02%						3,75%
propane	1,66%	1,24%	1,13%	1,25%	17,80%							0,55%	0,57%
n-butane	1,70%	2,49%	0,30%	2,10%	13,35%			20,22%				3,58%	8,02%
n-pentane					4,45%			7,30%			1,10%	0,34%	
n-hexane	9,07%	5,78%		7,12%	8,90%			2,04%				1,09%	2,81%
n-heptane	1,40%	0,81%		1,05%	4,45%			0,71%	0,01%	0,01%	0,00%	0,01%	
n-octane								0,27%	0,18%	0,12%	0,09%	0,13%	
isobutane		0,02%	0,08%		4,45%			10,60%					0,04%
isopentane					17,80%						0,33%		
éthène		5,63%	22,50%			4,08%	17,78%						11,25%
propène		1,13%	4,50%		0,89%		8,03%						2,25%
butène, ns		0,10%	0,38%		0,45%								0,19%
1-butène	0,73%	0,43%		0,55%				1,51%					
pentène, ns		0,38%	1,50%					0,68%					0,75%
1-pentène								0,50%					
cis-2-pentène	0,98%	0,57%		0,74%									
1-hexène	3,38%	1,96%		2,54%									
acétylène		1,88%	7,50%								0,05%		3,75%
xylène, ns						2,04%							
m-xylène	36,48%	21,28%	0,38%	27,46%	0,62%			1,90%	2,66%	0,08%	4,19%	0,07%	0,19%
p-xylène		0,14%	0,54%		0,54%			1,90%	2,65%	0,07%	4,19%	0,06%	0,27%
o-xylène	8,05%	4,81%	0,55%	6,06%	0,62%			1,61%	2,86%	0,21%	4,28%	0,18%	0,28%
éthyl-benzène	10,46%	6,17%	0,38%	7,88%	0,45%		0,13%	1,34%	0,13%	0,09%	0,06%	0,07%	0,19%
1,3,5-TMB								0,39%	2,20%	0,54%	0,63%	0,43%	
1,2,4-TMB								1,62%	4,55%	1,11%	1,30%	0,89%	
1,2,3-TMB								0,31%	1,97%	0,48%	0,56%	0,39%	

Entreprises émettrices de toluène autour du Rondeau

Nom	Adresse	CP	VILLE	CODGEO	Activité principale	Quantité	Activité secondaire	Quantité	COV totaux	Toluène
Becker Industrie	2 av Gén Roux	38800	LE PONT DE CLAIX	AD11	peinture (fabrication)				82000	8200
CATERPILLAR	Rue Pierre Sémar	38130	ECHIROLLES	C22	peinture				17000	1700
Minitubes (SA)	21 r Jean Vaujany	38100	GRENOBLE	HK05	solvants				9000	1170
Sudlac	r Gaston Monmousseau	38130	ECHIROLLES	C25	peinture (fabrication)					800
Imprimerie des Eaux Claires	4 r Emile Zola	38130	ECHIROLLES	D46	encre	1,5 t	nettoyage	2,5 t	4000	500
S O M P	8 rue 19 Mars 1962	38130	ECHIROLLES	D45	solvants	1000 kg			1000	130
Dervieux (Ets)	2 rue Doct Pascal	38130	ECHIROLLES	D06	solvants	1000 kg			1000	130
Carrosserie Du Rondeau	5 rue 19 Mars 1962	38130	ECHIROLLES	D46	peinture	660 voitures	dégraissant	10 kg	1010	101
F.G.A	7 av Grugliasco	38130	ECHIROLLES	C25	peinture	660 voitures	dégraissant	30 kg	1030	101
G.P Carrosserie	15 r Jean Moulin	38180	SEYSSINS	00 15	peinture	660 voitures	dégraissant	30 kg	1030	101
Carrosserie du Drac	r Drac	38180	SEYSSINS	00 15	peinture	660 voitures	dégraissant	20 kg	1020	101
Carrosserie Laurent	10 r Fernand Pelloutier	38130	ECHIROLLES	C26	peinture	660 voitures	dégraissant	30 kg	1030	101
Djebali Mohamed	9 r Drac	38180	SEYSSINS	00 15	peinture+mécanique	220 voitures	dégraissant	20 kg	300	31
Garage Antoine Gordillo	14 r Raoul Follereau	38180	SEYSSINS	00 15	peinture+mécanique	50 voitures	dégraissant	30 kg	130	14
Carrosserie Di Meglio	23C r Tremblay	38130	ECHIROLLES	D45	peinture	24 voitures	dégraissant	20 kg	170	12
Pissard Robert	3 rue 19 Mars 1962	38130	ECHIROLLES	D06	vernis	30 kg	colle néoprène	230 kg	70	6
Délire Caoutchouc Industriel Du Dauphiné	22 r Comboire	38130	ECHIROLLES	D44	colle néoprène	100 kg			50	4
Garage J.M.B.	19 r Comboire	38130	ECHIROLLES	D44	mécanique		dégraissant	30 kg	30	4
Garage Corso	48 cours Jean Jaurès	38130	ECHIROLLES	C47	mécanique		dégraissant	30 kg	30	4
Vizioz Michel	67 cours Jean Jaurès	38130	ECHIROLLES	C46	mécanique		dégraissant	30 kg	30	4
Renault Garage Moucherotte	117 cours Jean Jaurès	38130	ECHIROLLES	C45	mécanique		dégraissant	30 kg	30	4
Technique Automobile	5 r Jean Moulin	38180	SEYSSINS	00 15	mécanique		dégraissant	30 kg	30	4
Centre Leclerc Distribution	8 pl Grande Moucherolle	38130	ECHIROLLES	D44	essence	21000 m ³				3
Carrefour	Voie 24	38130	ECHIROLLES	D06	essence	21000 m ³				3
Alpes Motors (SA)	43 cours Jean Jaurès	38130	ECHIROLLES	C47	mécanique		dégraissant	10 kg	10	1
Dussert (SA)	103 rue Hilaire de Chardonnet	38100	GRENOBLE	HK05	encre	100 kg			10	1
Gervasoni Serge	13 C rue Comboire	38130	ECHIROLLES	D44	vernis	10 kg			3	0
Station Service du Petit Drac	15 av Victor Hugo	38130	ECHIROLLES	C24	essence	2000 m ³				0
Shell	90 av Edmond Esmonin	38100	GRENOBLE	EZ17	essence	3000 m ³				0
Shell	32 av Rhin et Danube	38100	GRENOBLE		essence	3000 m ³				0
Atelier Publicitaire B.E	19 rue Comboire	38130	ECHIROLLES	D44	encre	5 kg			0,5	0
Technic Color	6 r Montagnes de Lans	38130	ECHIROLLES	D44	encre		nettoyage		nc	nc
Coquand	26 rue Comboire	38130	ECHIROLLES	D44	encre		nettoyage		nc	nc
Imprimerie Makni	2 bis rue Normandie	38130	ECHIROLLES	C82	encre		nettoyage		nc	nc
Imprimerie de Murcia	9 rue Henri Dagallier	38100	GRENOBLE	HK04	encre		nettoyage		nc	nc
Menuiserie Alpine	3 rue Carmagnole Liberté	38130	ECHIROLLES	C09	vernis		colle néoprène		nc	nc
Dufieux Industrie	4 r G. Monmousseau	38130	ECHIROLLES	C01	peinture				nc	nc

Données DRIRE :

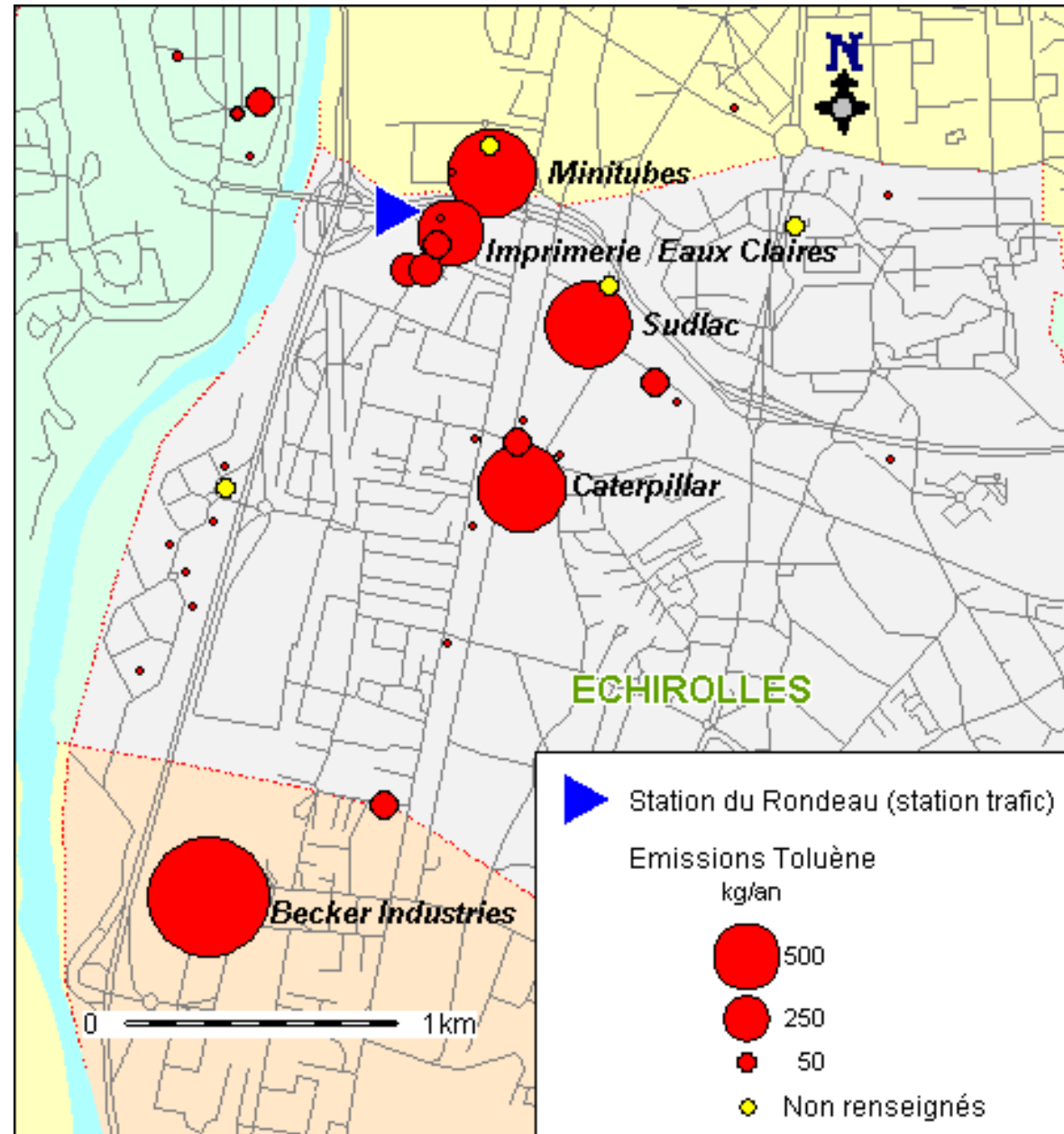
- Caterpillar,
- Becker Industries.

→ Enquête téléphonique pour les PME.

Facteurs d'émission (CORINAIR) :

	FE COV	%Toluène
essence	0,7%	2%
peinture	70%	10%
vernis bois	27%	10%
colle bois	27%	8%
colle plastique	50%	8%
imprimerie	10%	15%
dégraissants	100%	13%

→ peinture : 8 kg/voiture.



Programme PRIMEQUAL 1995

Les composés organiques volatils à l'échappement des automobiles : influence de l'état thermique du moteur et des conditions de conduite

Rapport scientifique
 Contrat INERIS/ARMINES
 Septembre 2000

H. FONTAINE, M. VEILLEROT, J.C. GALLOO .

Résumé sur les émissions comparées de benzène et toluène :

La détermination des émissions de COV s'est effectuée grâce à des prélèvements par canisters et cartouches imprégnées de DNPH.

P70 : Le benzène, le toluène et le styrène présentent, compte tenu de leur concentration dans le carburant et comparativement à l'ensemble des autres composés aromatiques, une émission unitaire supérieure à celle attendue. Ce comportement indique qu'en plus d'une fraction imbrûlée de ces composés, une part complémentaire a été formée lors de la combustion au sein du moteur ou encore lors de la traversée du pot catalytique pour les véhicules qui en sont équipés.

En effet, il semble être connu que le benzène et le toluène sont significativement produits au cours de la combustion ou lors du traitement catalytique des gaz d'échappement par désalkylation des espèces plus lourdes (xylènes, triméthylbenzène, éthyltoluène, éthylbenzène...).

P72 : Comparaison des facteurs d'émission des HC aromatiques rapportés dans la littérature avec ceux obtenus dans cette étude (facteurs d'émission de VP, en mg.km⁻¹) :

Motorisation	Essence non catalysée			Essence catalysée			Diesel		
	Jemma (1992) GB	Ce travail (1999) F	Schmitz (1999) D	Rijkeboer (1993) NL	Ce travail (1999) F	Schmitz (1999) D	Rijkeboer (1993) NL	Ce travail (1999) F	Schmitz (1999) D
<i>Origine des données</i>									
<i>Nationalité des travaux</i>									
<i>Cycle de conduite suivi</i>	FTP-75	MVEG	FTP-72	MVEG	MVEG	FTP-72	MVEG	MVEG	FTP-72
<i>benzène</i>		69.17	103.38	7.2	10.90	15.97	2.2	2.16	4.53
<i>toluène</i>		159.98	462.15	19	21.59	40.48	1.1	0.81	1.19
<i>éthylbenzène</i>	31-111	34.61	95.18	5.5	3.87	9.33	0.34	0.18	0.23
<i>m+p-xylène</i>	41-222	101.01	208.42	17	12.78	23.68	0.65	0.32	0.52
<i>o-xylène</i>		40.08	83.38	6.7	4.92	9.08	0.31	0.17	0.27
Rapport T/B	-	2.31	4.47	2.63	1.98	2.53	0.50	0.38	0.26

Les variations des profils d'émissions des COV en général sont quasiment indépendantes des différents paramètres évalués (véhicule, conditions de circulation, état thermique du moteur).

Programme PRIMEQUAL – PREDIT 1999

Facteurs d'émission des composés organiques volatils à l'échappement des véhicules légers : incertitudes, influence des formulations essence et nouvelles données

Rapport scientifique
Contrat MATE/ARMINES
Mars 2002

H. FONTAINE, J.C. GALLOO .

Résumé sur les émissions comparées de benzène et toluène :

P95 : Il existe une modification de la composition des essences suivant les saisons dans le but de limiter les difficultés de démarrage du moteur en hiver et les pertes par évaporation en été. Ces modifications concernent essentiellement la volatilité des essences et donc la part d'hydrocarbures en C₄-C₅.

Les essences étudiées au cours de cette étude appartiennent à la classe A (estivale), qui est la plus volatile.

P96 : Evolution des spécifications réglementaires (% max en volume)

	<i>Euro 94</i> (dir. 93/12/CE appliquée au 01/01/94)	<i>Euro 2000</i> (dir. 98/70/CE appliquée au 01/01/00)	<i>Euro 2005</i> (dir. 98/70/CE appliquée au 01/01/05)
<i>Aromatiques</i>	60% (observé car absence de spécification)	42%	35% (non définitif)
<i>Oléfines</i>	23% (observé car absence de spécification)	18%	18% (non définitif)

P97 : Consommation française d'essence en milliers de tonnes

Type d'essence	Année 2000	Evolution 1999/98	Evolution 2000/1999
<i>Super</i>	2963.6	-15.5%	-30.1%
<i>SP95</i>	5429.3	+23.8%	+25.5%
<i>SP98</i>	5389.3	-2.4%	-8.5%
<i>Total</i>	13781.2	-0.6%	-4.7%

P107 : Les émissions de benzène et de toluène ne présentent pas de corrélations bien marquées avec la composition des essences car ces composés sont également issus de la combustion incomplète d'autres aromatiques. Les xylènes en revanche ne se révèlent pas être des produits de la combustion. Il apparaîtrait que les aromatiques présentent une plus grande stabilité thermique que les autres composés.

On peut toutefois noter que le 1.3-butadiène n'est pas présent dans la composition des essences mais qu'il apparaît dans les gaz d'échappement.

L'influence de la composition des essences sur le profil des émissions à l'échappement est beaucoup plus importante lorsque le moteur est froid. De plus, en ce qui concerne les véhicules catalysés, l'efficacité de la catalyse moteur chaud dépend de la teneur en soufre des essences. Un véhicule catalysé moteur froid présente le même profil d'émission qu'un véhicule non catalysé.

Taux d'aromatiques dans la composition des essences testées (% en masse):

<i>Composés</i>	<i>SP95#1</i>	<i>SP95#2</i>	<i>SP95#3</i>	<i>SP98</i>	<i>Super</i>
Aromatiques	45.814	41.186	33.741	38.489	46.779
<i>Benzène</i>	0.587	0.594	0.352	0.705	0.705
<i>Toluène</i>	15.116	17.065	11.837	14.334	14.55
<i>Ethylbenzène</i>	3	0.634	2.138	2.952	3.038
<i>Meta-xylène</i>	7.546	1.677	5.303	6.078	8.127
<i>Para-xylène</i>	2.756	0.669	1.973	2.39	3.037
<i>Orto-xylène</i>	4.29	1.007	3.009	3.093	4.514
Rapport T/B	25,8	28,7	33,6	20,3	20,6

Principales caractéristiques de la cinématique du cycle de conduite normalisé européen :

	Phase 1 : cycle ECE	Phase 2 : cycle EUDC	Phase 1+2 : cycle NMVEG
<i>Durée (s)</i>	780	400	1180
<i>Distance parcourue (m)</i>	4052	6955	11007
<i>Vitesse moyenne (km/h)</i>	18.7	62.6	33.6
<i>Vitesse maximale (km/h)</i>	50	120	120
<i>Accélération maximale (m/s²)</i>	1.04	0.83	1.04
<i>Décélération maximale (m/s²)</i>	-0.93	-1.39	-1.39
Décomposition par modes (%)			
<i>Ralenti</i>	30.8	10.0	23.7
<i>Accélération</i>	18.5	25.8	20.9
<i>Vitesse stabilisée</i>	31.3	53.7	38.9
<i>décélération</i>	19.5	10.5	16.4

Composition massique (%m/m) des COV spécifiques d'une VP de chaque catégorie de motorisation testée 5 fois suivant le cycle européen :

Cycle NMVEG	VP essence non catalysée	VP essence catalysée	VP diesel non catalysée	VP diesel catalysée
Aromatiques	40.89	35.79	6.69	5.86
<i>Benzène</i>	4.51	3.73	3.01	1.81
<i>Toluène</i>	10.92	14.70	0.11	0.30
<i>Ethylbenzène</i>	2.39	1.27	0.25	0.20
<i>m+p-xylène</i>	7.05	3.17	0.62	0.57
<i>o-xylène</i>	2.76	1.29	0.32	0.24
Rapport T/B	2,4	3,9	0,0	0,2

Facteurs d'émission des COV de VP alimentées par les différentes essences (mg/km) :

VP non catalysée :

Cycle NMVEG	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98	Super
Aromatiques	1077.97	1019.08	866.46	814.32	1117.28
<i>Benzène</i>	67.26	60.12	53.86	60.71	65.51
<i>Toluène</i>	364.70	483.68	322.09	306.27	371.64
<i>Ethylbenzène</i>	69.44	27.48	53.17	57.04	71.42
<i>m+p-xylène</i>	224.43	79.65	170.51	153.50	241.91
<i>o-xylène</i>	91.99	32.02	68.85	56.30	96.17
Rapport T/B	5,4	8,0	6,0	5,0	5,7

Cycle ECE	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98	Super
Aromatiques	2075.30	2106.45	1732.37	1429.18	2109.11
<i>Benzène</i>	124.57	119.58	104.70	99.77	117.07
<i>Toluène</i>	719.10	1047.18	669.43	550.89	716.54
<i>Ethylbenzène</i>	134.89	54.54	106.76	101.29	136.06
<i>m+p-xylène</i>	440.51	163.41	344.40	276.68	465.91
<i>o-xylène</i>	181.45	65.89	140.06	102.39	186.42
Rapport T/B	5,8	8,8	6,4	5,5	6,1

Cycle EUDC	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98	Super
Aromatiques	500.06	387.51	364.46	454.23	539.36
<i>Benzène</i>	34.04	25.59	24.38	37.83	35.48
<i>Toluène</i>	159.35	156.38	120.72	163.00	170.68
<i>Ethylbenzène</i>	31.52	11.76	22.10	31.12	33.75
<i>m+p-xylène</i>	99.22	31.01	69.70	81.35	111.39
<i>o-xylène</i>	40.15	12.35	27.56	29.31	43.58
Rapport T/B	4,7	6,1	5,0	4,3	4,8

VP catalysée :

Cycle NMVEG	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98
Aromatiques	53.90	44.45	40.47	39.51
<i>Benzène</i>	4.77	4.63	3.00	3.75
<i>Toluène</i>	18.16	18.24	14.47	14.53
<i>Ethylbenzène</i>	3.35	1.58	2.54	2.58
<i>m+p-xylène</i>	10.81	3.94	7.82	6.89
<i>o-xylène</i>	4.51	1.60	3.23	2.56
Rapport T/B	3,8	3,9	4,8	3,9

Cycle ECE	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98
Aromatiques	142.27	118.08	107.01	105.29
<i>Benzène</i>	11.99	11.94	8.04	9.68
<i>Toluène</i>	48.57	49.16	39.17	39.32
<i>Ethylbenzène</i>	8.96	4.20	6.80	6.93
<i>m+p-xylène</i>	28.87	10.43	20.90	18.51
<i>o-xylène</i>	12.07	4.25	8.65	6.86
Rapport T/B	4.1	4.1	4.9	4.1

Cycle EUDC	SP95#1	SP95#2	SP95#3	SP98
Aromatiques	2.74	1.58	1.70	1.24
<i>Benzène</i>	0.59	0.38	0.07	0.30
<i>Toluène</i>	0.55	0.24	0.09	0.10
<i>Ethylbenzène</i>	0.10	0.05	0.05	0.05
<i>m+p-xylène</i>	0.36	0.16	0.20	0.13
<i>o-xylène</i>	0.13	0.05	0.07	0.07
Rapport T/B	0.9	0.6	1.3	0.3

Estimation des émissions de BTX dues au trafic sur le site du Rondeau

Information concernant les boucles de comptage du RONDEAU

Des boucles de comptage des véhicules ont été installées sur le site du Rondeau depuis novembre 2000, les mesures sont disponibles dans la base Pol'Air. Leurs caractéristiques sont décrites ici :

Sens pair vers CHAMBERY et impair vers LYON.

Les 4 classes de vitesses (VC1 à VC4) sont les suivantes :

0 à 50 km/h

50 à 70 km/h

70 à 90 km/h

90 à 110 km/h

(les seuils de vitesse sont paramétrables)

Les 4 classes de longueur de véhicules (LC1 à LC4) sont les suivantes :

0 à 4 mètres

4 à 6 mètres

6 à 9 mètres

> à 9 m

La somme des classes de longueur ou de vitesse doit au maximum être égal au débit total QT.

Actuellement les paramètres VT (vitesse moyenne) et TT (taux d'occupation) ne fonctionnent pas.

Formules de calcul des émissions de benzène et toluène dues au trafic routier sur la rocade sud

Les facteurs d'émission en benzène et toluène ont pu être recensés pour chaque type de motorisation pour l'ensemble des véhicules compris dans les catégories LC1 et LC2 [B]:

FE (mg.km ⁻¹)	Toluène			Benzène			% de VP	% de VUL
	ECE	EUDC	NMVEG	ECE	EUDC	NMVEG		
Cycle								
VP essence non catalysée	239,1	116,9	161,9	96,2	49,7	66,8	6	
VP essence catalysée	49,2	0,2	18,2	11,9	0,4	4,6	58	
VP diesel non catalysée	0,15	< 0,04	1,39	2,64	0,81	1,48	24	
VP diesel catalysée	0,63	< 0,04	0,23	2,9	0,51	1,39	12	
VUL diesel non catalysé	2,23	0,54	2,32	8,87	1,77	4,38		65
VUL diesel catalysé	1,99	0,13	0,80	7,08	0,65	3,01		35

Correspondances :

$$\begin{aligned}
 \text{ECE} &= \text{VC1 VP} + \text{VC1 VI} \\
 \text{EUDC} &= \text{VC4 VP} + \text{VC4 VI} \\
 \text{NMVEG} &= \text{VC2 VP} + \text{VC2 VI} + \text{VC3 VP} + \text{VC3 VI}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{VP} &= \text{LC1 VP} + \text{LC1 VI} \\ \text{VUL} &= \text{LC2 VP} + \text{LC2 VI} \end{aligned}$$

Les formules utilisées pour le calcul des émissions prennent en compte :

- La nature du composé pris en compte,
- Les catégories de voiture et de motorisation,
- Les différents régimes de vitesse.

Ce qui donne, pour les émissions de benzène des VP non catalysées par exemple :

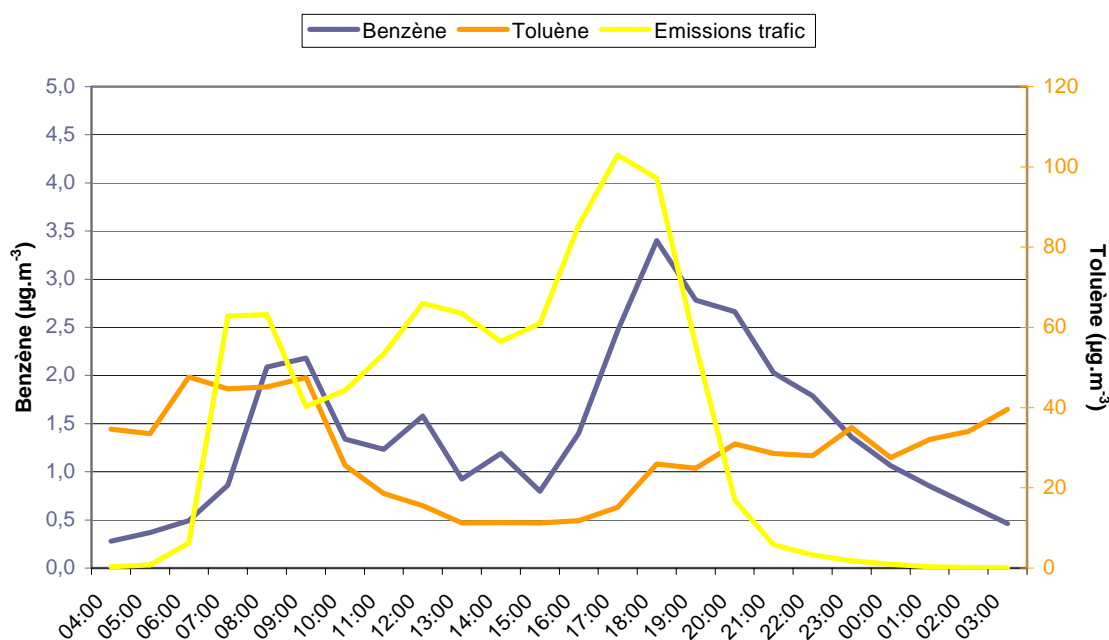
$$E_{\text{VPNC}} = \text{LC1} * 6\% * \% \text{VP} * [(\text{ECE} * 96.2) + (\text{EUDC} * 49.7) + (\text{NMVEG} * 66.8)]$$

Avec

$$\% \text{VP} = (\text{LC1} / (\text{LC1} + \text{LC2}))$$

Une fois cette formule appliquée pour chaque type de véhicule, il faut additionner les résultats obtenus pour avoir un ordre d'idée des niveaux de benzène et toluène émis par quart d'heure ou par heure sur la portion de rocade située face à la station de mesure (en $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$).

L'allure du profil journalier des émissions de BTX dues au trafic sur la rocade peut alors être calculée et comparée aux profils journaliers de concentrations en benzène et toluène :



Les concentrations mesurées en benzène semblent suivre l'évolution des émissions dues au trafic avec un léger retard, la baisse des niveaux de benzène est limitée par les conditions de dispersion des polluants en soirée. En revanche, le lien entre les concentrations mesurées en toluène et les émissions estimées est un peu moins bien perceptible.

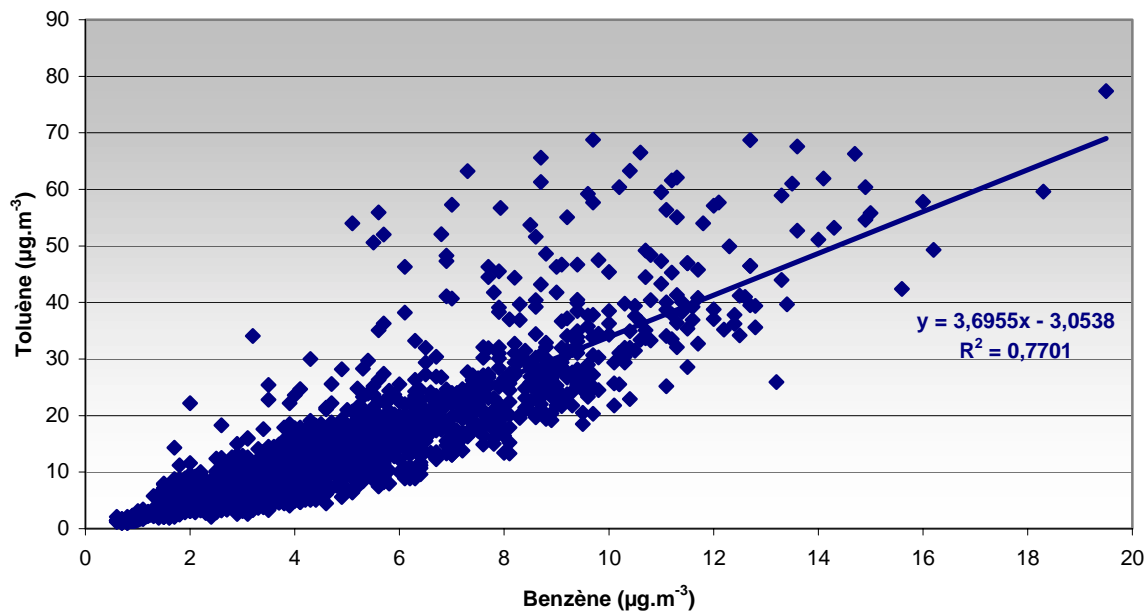
Il semble alors possible d'affirmer que la principale source d'émission de benzène est l'échappement des automobiles.

Régressions linéaires

Les données utilisées ici sont issues de la base Pol'Air et concernent la période hivernale 2002-2003 (décembre, janvier, février). Les coefficients de déterminations R^2 sont donnés ici à titre comparatif.

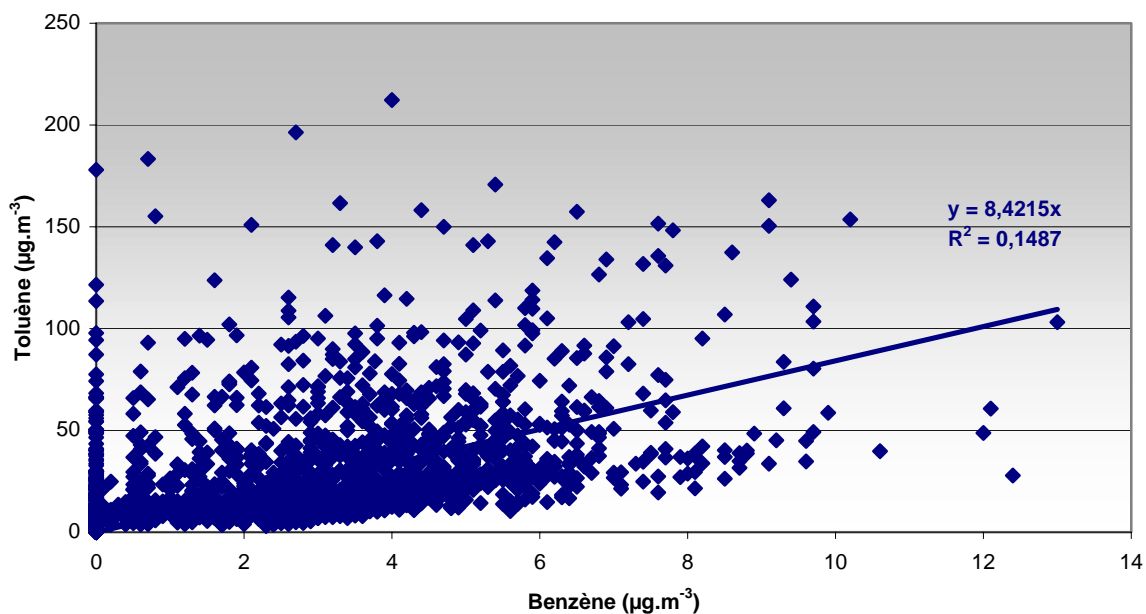
Frênes :

La régression linéaire entre le benzène et le toluène sur le site des Frênes donne un coefficient de détermination R^2 satisfaisant :

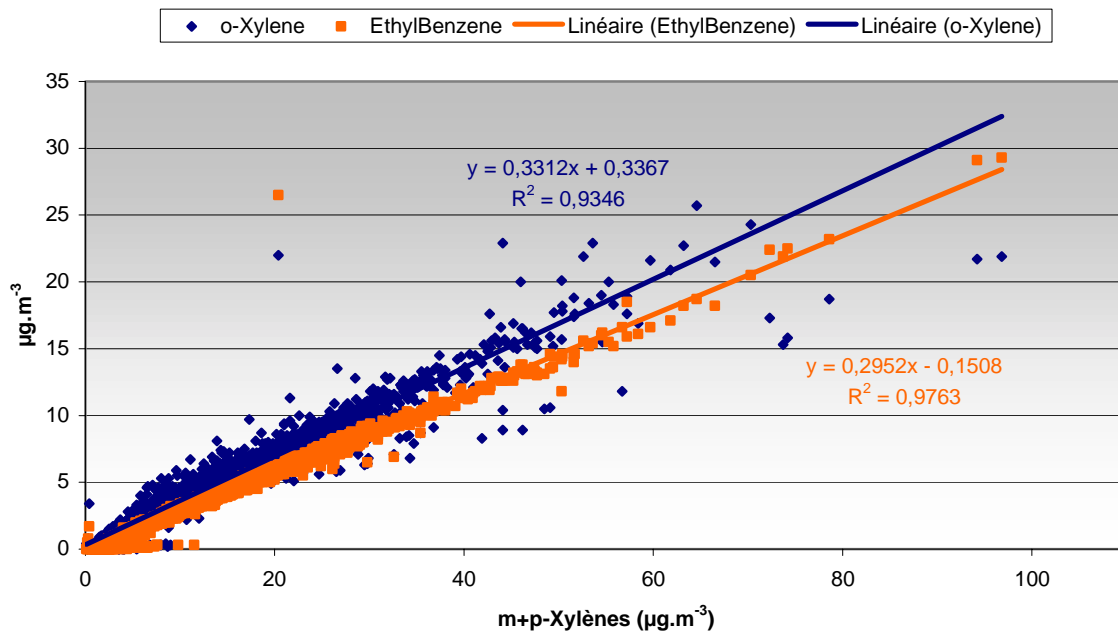


Rondeau :

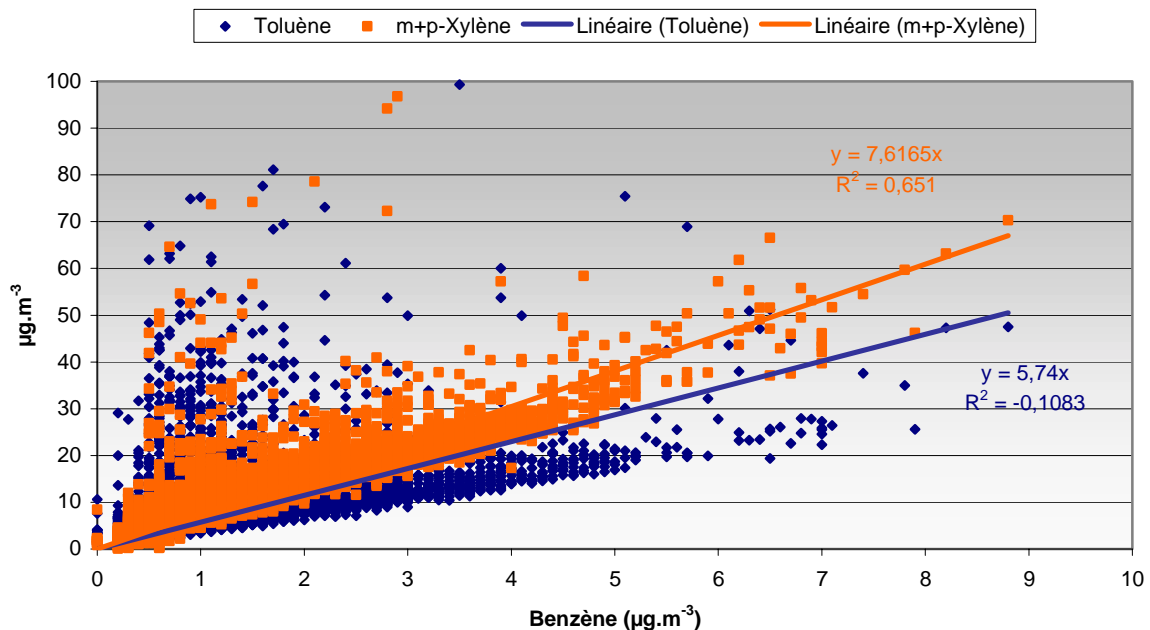
La régression linéaire entre le benzène et le toluène sur le site du Rondeau est bien moins bonne qu'aux Frênes :



Le coefficient de détermination est très bon pour les concentrations en xylènes et éthylbenzène mesurées au Rondeau :



La régression linéaire calculée entre le benzène et le xylène est meilleure que celle calculée avec le toluène :



Conclusion

La faible corrélation entre les évolutions des concentrations en benzène et toluène sur le site du Rondeau implique la présence de sources prépondérantes d'émissions différentes pour ces deux composés. En revanche les concentrations en méta et para-xylène, orto-xylène et éthylbenzène sont fortement liées, l'hypothèse d'une émission simultanée de ces trois composés quelle que soit la source d'émission peut alors être retenue.

La régression linéaire donne de meilleurs résultats entre les xylènes et le benzène, et même, dans des proportions moindres, entre les xylènes et le toluène, qu'entre le toluène et le benzène. Puisqu'il semblerait que la principale source d'émission de benzène dans ce secteur soit l'échappement des automobiles, il est possible de conclure que les concentrations en xylènes et éthylbenzène sont principalement liées au trafic mais qu'il existe une ou plusieurs sources d'émissions ponctuelles communes à ces composés et au toluène.

Analyse des prélèvements par canisters effectués aux Frênes les 4 et 5 juin 2003

L'analyse des canisters a été effectuée sur l'analyseur 31 COV Perkin Elmer installé à Champagnier. Seules les trois premières analyses de chaque canister ont été prises en compte.

(ppb)	Prélèvement du 04/06/03		Prélèvement du 05/06/03		Evolution	Facteur de conversion (ppb → µg.m ⁻³)
	05 à 10 h TU		05 à 10 h TU			
	Canister N° 38006		Canister N° 03101			
Composé	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type		
éthane	2,22	0,15	1,92	0,02	-14%	1,247
éthylène	2,94	0,17	8,90	0,37	203%	1,164
propane	2,10	0,05	1,81	0,01	-14%	1,829
propène	0,56	0,02	0,60	0,02	7%	1,746
isobutane	1,00	0,02	1,02	0,05	2%	2,411
butane	2,62	0,04	2,63	0,03	0%	2,411
acétylène	1,22	0,04	1,40	0,04	14%	1,081
trans-2-butène	0,13	0,01	0,11	0,01	-13%	2,328
1-butène	0,42	0,02	0,18	0,13	-58%	2,328
cis-2-butène	0,08	0,00	0,09	0,01	8%	2,328
isopentane	2,17	0,05	1,95	0,01	-10%	2,993
pentane	0,56	0,04	0,36	0,02	-36%	2,993
1,3-butadiène	0,14	0,01	0,45	0,01	229%	2,245
trans-2-pentène	0,10	0,00	0,09	0,01	-7%	2,910
1-pentène	0,09	0,02	0,08	0,01	-4%	2,910
cis-2-pentène	0,04	0,01	0,05	0,00	15%	2,910
isoprène	0,49	0,04	0,56	0,03	14%	2,827
1-hexène	0,02	0,02	0,07	0,01	233%	3,492
hexane	0,43	0,08	0,16	0,01	-64%	3,575
benzène	0,62	0,08	0,53	0,05	-15%	3,243
isooctane	0,18	0,01	0,21	0,00	19%	4,740
heptane	0,26	0,03	0,17	0,01	-37%	4,158
toluène	4,64	0,09	4,70	0,07	1%	3,825
octane	0,10	0,01	0,12	0,01	19%	4,740
éthyl benzène	1,24	0,03	0,86	0,02	-30%	4,407
para+méta-xylène	4,40	0,14	3,00	0,08	-32%	4,407
ortho-xylène	1,27	0,06	0,97	0,05	-23%	4,407
1,3,5-triméthyl benzène	0,17	0,02	0,13	0,02	-20%	4,989
1,2,4-triméthyl benzène	1,20	0,03	0,82	0,02	-32%	4,989
1,2,3-triméthyl benzène	0,24	0,02	0,21	0,01	-15%	4,989

Résultats de l'analyse des canisters par GC-FID à Champagnier.