



HAL
open science

Caractérisation des composés organiques volatils oxygénés dans une zone urbaine multi-influencée : développements de méthodes chromatographiques et de capteurs et campagnes de mesure

Joelle Roukos, Hervé Plaisance, Nadine Locoge, Véronique Riffault

► To cite this version:

Joelle Roukos, Hervé Plaisance, Nadine Locoge, Véronique Riffault. Caractérisation des composés organiques volatils oxygénés dans une zone urbaine multi-influencée : développements de méthodes chromatographiques et de capteurs et campagnes de mesure. 5èmes Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, Feb 2008, Villeneuve d'Ascq, France. hal-03125522

HAL Id: hal-03125522

<https://hal.science/hal-03125522>

Submitted on 27 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation des composés organiques volatils oxygénés dans une zone urbaine multi-influencée : développement de méthodes chromatographiques et de capteurs et campagnes de mesure

J. Roukos, H. Plaisance, N. Locoge, V. Riffault

Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex, France. roukos@ensm-douai.fr

1. Introduction

Les composés organiques volatils (COV) sont des substances dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour que ces composés soient majoritairement à l'état de vapeur. Ils appartiennent à plusieurs familles de composés chimiques tels que les alcanes, les alcènes, les alcynes, les composés oxygénés et les chlorés. Ils sont des précurseurs d'ozone et plusieurs espèces sont toxiques pour l'homme et l'environnement. On estime entre 300 et 1000, le nombre de COV émis dans l'atmosphère par des sources naturelles et anthropiques [1]. La connaissance sur la variété de ces espèces dans l'air ambiant reste encore très incomplète, car d'une part les recherches se sont focalisées sur des composés présentant des risques sanitaires avérés (cas du benzène), et d'autre part en raison des difficultés analytiques rencontrées pour la mesure de certaines espèces, notamment les COV oxygénés. A ce jour, très peu d'études ont été dédiées à la caractérisation des COV oxygénés et à la recherche de leurs sources, en particulier sur une zone urbano-industrielle. L'étude a consisté à réaliser 2 campagnes de mesures à l'aide de tubes à diffusion Radiello dans la zone dunkerquoise afin de répondre à trois objectifs :

- Identifier les COV présents dans la zone d'étude par une analyse en spectrométrie de masse des échantillons prélevés sur une quarantaine de sites pour 2 périodes d'échantillonnage.
- Quantifier le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le m+p-xylène et l'o-xylène (BTEX) et examiner la répartition spatiale des concentrations de ces espèces pour les deux périodes d'échantillonnage en établissant des cartes de pollution sur la zone d'étude.
- Rechercher les origines des BTEX en faisant une analyse combinée des ratios entre espèces et des rétrotrajectoires.

2. Description de la zone d'étude et des campagnes de mesures

Située dans le Nord de la France (59) sur le littoral de la Côte d'Opale (Mer du Nord), l'agglomération côtière de Dunkerque est soumise à de nombreuses et diverses émissions de polluants. La source naturelle est principalement marine et les sources anthropiques sont urbaines (18 communes, soit 210 000 habitants), industrielles (225 implantations industrielles) et liées au trafic. Les zones d'activités industrielles occupent une grande partie du littoral et s'étendent vers le sud en englobant les zones urbaines. Les rejets du secteur industriel dans le Nord-Pas de Calais représentent 48 % des COV totaux émis par les sources anthropiques et biogéniques [2]. Les industries de la zone dunkerquoise appartiennent principalement aux secteurs de la chimie-pétrochimie et de la sidérurgie avec, respectivement, 67% (soit

2071 tonnes/an) et 18% (soit 557 tonnes/an) des rejets en COV totaux anthropiques d'origine industrielle. La principale activité émettrice de COV est le craquage d'hydrocarbures avec 1124 tonnes/an, suivi par la raffinerie de Dunkerque avec 639 tonnes/an alors que l'usine sidérurgique émet 461 tonnes/an pour l'année 2006 [3]. La rose des vents annuelle de la région (figure 1) présente des secteurs Sud à Ouest dominants et des vents modérés à assez fort, majoritairement entre (1 et 8m/s). Une quarantaine de points d'échantillonnage ont été équipés de tubes à diffusion Radiello couvrant l'ensemble de la zone d'étude, pour chacune des deux campagnes, selon la figure 1. La première campagne a été réalisée en période hivernale du 16 au 23 janvier 2007. Pour la campagne estivale, les tubes ont été exposés du 6 au 13 juin 2007.

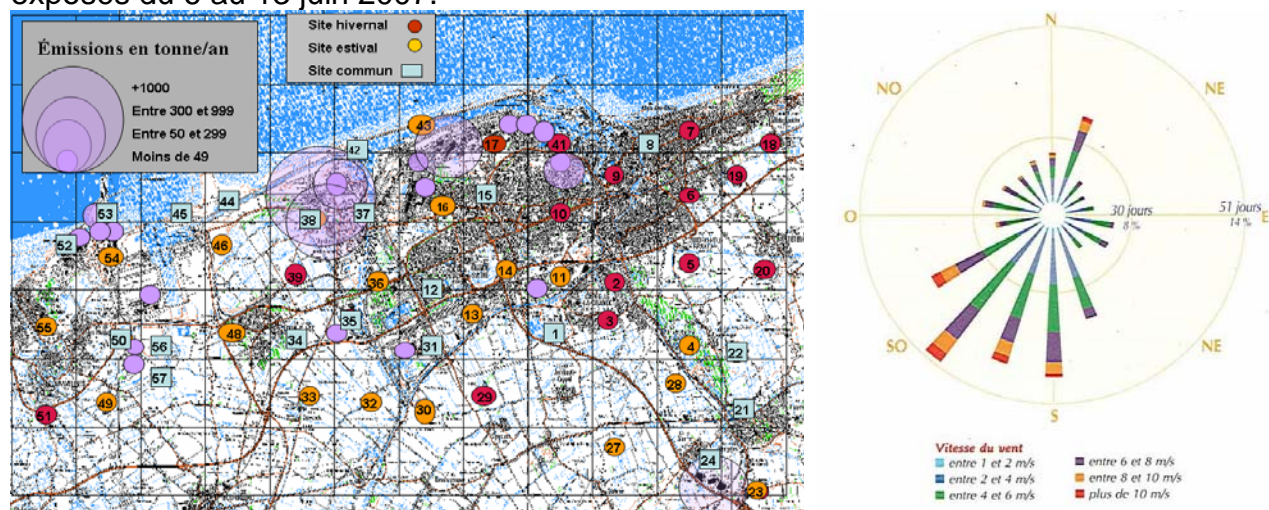


Figure 1 : A gauche, la localisation des sites de mesure (en bleu : sites communs des 2 campagnes de mesures ; en rouge : sites de la période hivernale, en jaune : sites de la période estivale) et les émissions industrielles de COV (tonnes/an) sur la zone d'étude et à droite la rose des vents annuelle pour l'année 2002 (source Opal'Air).

3. Matériels et méthodes

Le tube Radiello est constitué d'une membrane poreuse en polyéthylène de forme cylindrique, dans laquelle, une cartouche d'adsorbant est insérée. Le tube est un dispositif capable d'échantillonner des COV présents dans l'atmosphère à un débit contrôlé par la diffusion de ces espèces à travers une membrane poreuse sans mouvement actif de l'air. Les COV vont être piégés et accumulés sur la cartouche d'adsorbant (du Carbograph 4), durant la période d'exposition du tube (7 jours). La masse d'un composé présente sur la cartouche d'adsorbant est reliée à sa concentration dans l'air par une relation déduite de la première loi de diffusion :

$$C = \frac{m}{D_{\text{éch}} \times t}$$

où C est la concentration du composé gazeux dans l'air en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
m est la masse du composé adsorbée sur la cartouche en μg
 $D_{\text{éch}}$ est le débit d'échantillonnage en m^3/s
t est la durée d'exposition en seconde (s)

L'analyse d'une cartouche Radiello remplie de Carbograph 4 comme adsorbant nécessite de réaliser une désorption thermique avant la séparation chromatographique des composés. Le dispositif d'analyse comprend un thermodésorbeur *Perkin Elmer*, couplé à un chromatographe en phase gazeuse

Varian 3300, équipé d'une double détection : un détecteur à ionisation de flamme et un spectromètre de masse. La colonne chromatographique est une CP-SIL 5 CB (60 m × 0,25 mm × 1 µm). La quantification est effectuée à l'aide du FID et l'identification des COV par spectrométrie de masse. La quantification des BTEX a été effectuée selon la méthode mise au point et validée par Pennequin-Cardinal et al. (2004) au laboratoire [4]. Le tableau 1 récapitule les principaux paramètres métrologiques de cette méthode.

	Débit d'échantillonnage cm ³ /min	limite de détection µg/m ³ (7 jours)	Incertitude de la mesure
Benzène	27,9 ± 2,3	0,03	± 23%
Toluène	28,1 ± 1,8	0,01	± 24%
Ethylbenzène	24,9 ± 2,4	0,04	± 24%
m-p Xylène	22,0 ± 2,3	0,02	± 24%
o-Xylène	22,3 ± 2,2	0,03	± 26%

Tableau 1 : débit d'échantillonnage, limite de détection et incertitude de la mesure des BTEX par le tube Radiello

Les représentations cartographiques des niveaux de concentration pour les deux campagnes de mesures ont été réalisées par l'application d'une méthode géostatistique (le krigeage) à l'aide du logiciel ISATIS.

4. Résultats

4.1- Analyse qualitative

172 composés ont pu être identifiés appartenant à 6 familles : les alcanes, les alcènes, les composés aromatiques, les composés oxygénés chlorés et azotés. Les composés oxygénés représentent le groupe le plus important en nombre d'espèces avec 59 composés appartenant aux sous-familles des alcools, des aldéhydes, des cétones, des éthers, des esters et des acides (par ex : éthanol, butanol, acétate d'éthyle et furanes). Les alcanes et les aromatiques, de 4 à 14 atomes de carbone, viennent ensuite avec respectivement 41 et 32 composés. Des composés chlorés sont également présents en faible nombre sur la zone d'étude. De plus, ces campagnes ont permis de mettre en évidence la présence de nitriles (acétonitrile, pentanenitrile, heptanenitrile), composés azotés peu répertoriés à ce jour dans la littérature.

4.2- Analyse quantitative

Les tableaux 2 et 3 regroupent les teneurs moyennes, les minima et les maxima en BTEX trouvés lors des deux campagnes sur les sites urbains et industriels. Les ratios toluène/benzène obtenus sur les sites d'échantillonnage lors des 2 campagnes sont comparés à ceux obtenus sur un site urbain (Paris) [5] et sur deux sites ruraux (Donon et Peyrusse-Vieille) [6] (tableaux 2 et 3).

Zone urbaine	Campagne hivernale					Ratio T/B (ppb/ppb)			
	Benzène(µg/m ³)	Toluène(µg/m ³)	Ethylbenzène(µg/m ³)	m/p-Xylène(µg/m ³)	o-Xylène(µg/m ³)	ce travail	Paris(urbain)	Donon (rural)	Peyrusse(rural)
moyenne	1,03±0,22	4,17±4,75	1,98±1,57	1,17±0,62	0,81±0,29	3,60±4,60	3,40	1,07	1,02
Min-Max	0,67<C<1,48	0,66<C<16,46	0,63<C<8,21	0,15<C<2,13	0,22<C<1,24	0,79<C<17,66			
zone Industrielle									
moyenne	1,94±2,06	9,11±11,45	2,79±1,17	2,92±2,98	1,19±0,21	3,61±1,71			
Min-Max	0,82<C<6,68	2,25<C<39,96	1,13<C<5,78	1,05<C<12,71	0,74<C<1,48	1,91<C<7,60			

Tableau 2 : Concentration moyenne des BTEX en µg/m³, leurs Minima-Maxima et leurs ratios pour la campagne hivernale ainsi que le ratio de 3 sites français

Zone Urbaine	Campagne estivale					Ratio T/B (ppb/ppb)			
	Benzène($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Toluène($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ethylbenzène($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	m/p-Xylène($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	o-Xylène($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ce travail	Paris(urbain)	Donon (rural)	Peyrusse(rural)
moyenne	1,14±0,50	0,98±0,87	0,25±0,24	0,61±0,40	0,20±0,13	0,77±0,60	4,31	1,31	1,33
Min-Max	0,52<C<2,29	0,20<C<3,70	0,03<C<1,07	0,02<C<1,73	0,02<C<0,55	0,12<C<2,52			
zone Industrielle									
moyenne	1,46±0,59	1,76±2,47	0,50±0,71	0,82±0,93	0,31±0,37	1,01±1,37			
Min-Max	0,55<C<2,83	0,18<C<9,01	0,06<C<2,99	0,12<C<3,86	0,04<C<1,51	0,16<C<5			

Tableau 3 : Concentration moyenne des BTEX en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, leur Min-Max et leurs ratios pour la campagne estivale ainsi que le ratio de 3 sites français

En premier lieu, d'après les tableaux 2 et 3, il apparaît pour tous les composés des teneurs globalement plus élevées en zone industrielle qu'en zone urbaine et ceci se vérifie lors des 2 campagnes de mesures. On peut penser que la proximité des sources émettrices est à l'origine de l'augmentation de ces teneurs. En second lieu, il apparaît une baisse significative des teneurs moyennes lors de la campagne estivale pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes comparativement aux teneurs observés lors de la campagne hivernale. Par contre, les concentrations en benzène sont comparables entre les deux périodes. Ceci est confirmé par l'examen du ratio T/B qui est proche de celui classiquement trouvé dans l'air ambiant (autour de 3) et atypique pour la campagne estivale (autour de 1) se rapprochant de ceux observés aux sites ruraux. De manière générale, dans le cas de l'étude de l'évolution des ratios, deux paramètres sont à prendre en considération pour pouvoir expliquer ces observations : la variabilité de l'intensité des sources et le rôle des phénomènes de réactivité photochimique différents selon les composés et la période considérée. L'importance relative de ces phénomènes sur les ratios de composés va être détaillée ultérieurement.

4.3- Répartition spatiale des BTEX

La technique de géostatistique est utilisée afin de produire des cartes de la distribution spatiale des concentrations en polluants à partir des valeurs mesurées sur les sites d'échantillonnage. On présente dans les figures 3 et 4 les cartes de distribution en benzène et en toluène, respectivement, pour les deux campagnes de mesures. On remarque une différence de distribution des concentrations dans la zone d'étude entre les deux périodes d'échantillonnage avec des concentrations nettement plus élevées en période hivernale. L'évolution des concentrations entre les deux périodes d'échantillonnage peut être expliquée par les phénomènes de dilution des masses d'air qui sont généralement plus importants en période estivale qu'en période hivernale. Pour le benzène, lors de la campagne hivernale une pollution due aux émissions de deux sites industriels semble dominer. En revanche, en été, la zone d'influence des émetteurs industriels est plus étendue, elle produit néanmoins des niveaux de concentration plus faibles en comparaison avec la période hivernale (figure 3). Cette étendue semble être liée à la direction du vent qui est majoritairement de secteur nord (figure 2, à droite). Ces directions de vents sont atypiques par rapport à la tendance annuelle générale. Par ailleurs, le toluène présente des teneurs élevées au nord et au sud ouest de la région en période hivernale (figure 4). Ces teneurs correspondent à l'emplacement d'industries émettrices de COV. Comme pour le benzène, on remarque que les zones d'influence de ces émetteurs industriels s'étendent vers le sud ce qui est fortement lié à la direction du vent pour la période estivale. D'après ces deux cartes de concentration, on confirme l'influence des conditions météorologiques qui jouent un rôle primordial dans la distribution des concentrations, notamment la vitesse et la direction du vent.

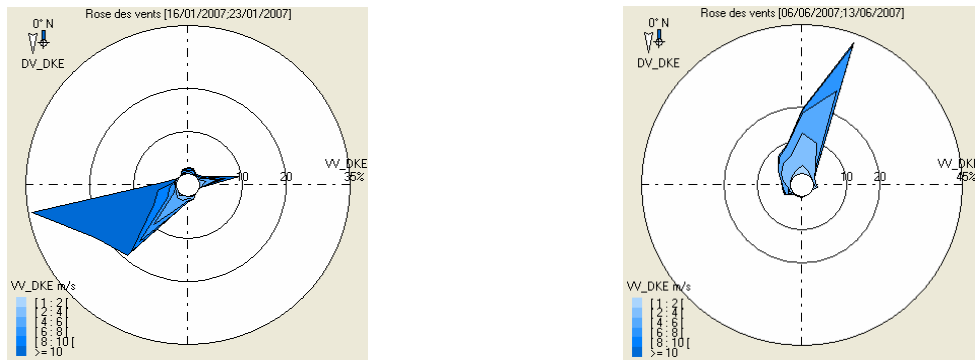


Figure 2 : A gauche, représentation de la rose des vents pour la période hivernale et à droite celle de la période estivale.

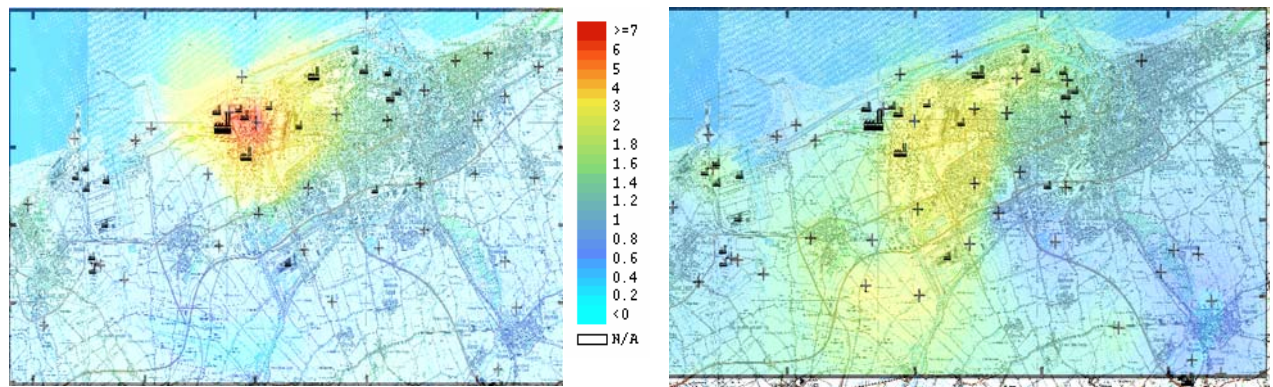


Figure 3 : Distribution des concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour le benzène en période hivernale (à gauche) et en période estivale (à droite)

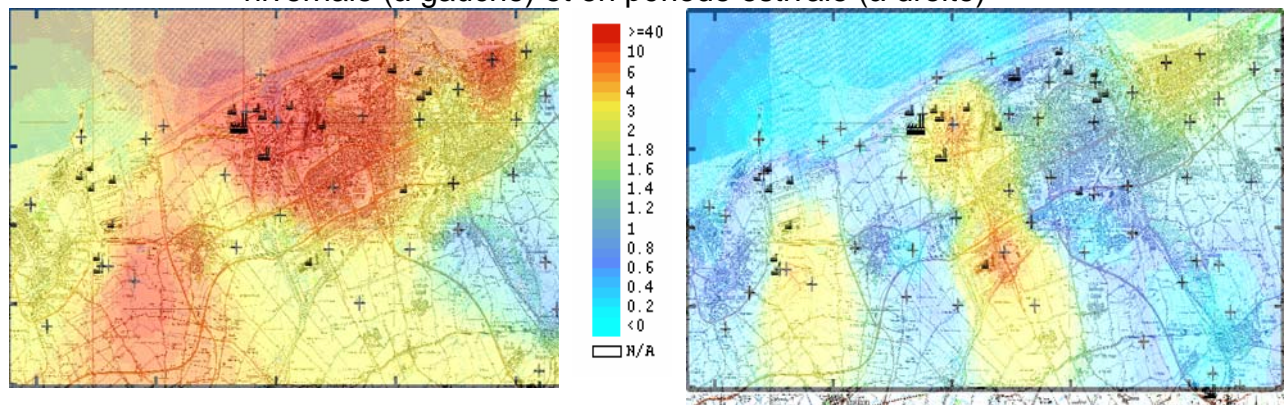


Figure 4 : Distribution des concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour le toluène en période hivernale (à gauche) et en période estivale (à droite)

4.4- Origines des BTEX dans la zone d'étude

Afin d'approfondir l'interprétation des résultats, une analyse des ratios des espèces a été réalisée. Les ratios présentent l'avantage de ne pas être sensibles aux phénomènes de dilution et de dispersion des masses d'air contrairement aux concentrations. En effet, ces phénomènes s'appliquent d'une façon globale sur tous les composés provenant d'une même source donc le ratio reste quasiment égal [7]. Cette analyse est basée sur des rapports de concentration entre des espèces présentant des réactivités différentes. Par exemple le benzène (B) est moins réactif

que le toluène (T). Ainsi, si le rapport des concentrations du toluène sur benzène T/B est élevé, cela indique que le processus de déplétion lié à la photochimie a eu peu d'impact sur les concentrations observées et que les ratios reflètent ceux des émissions. On peut considérer dans ce cas que la pollution a une origine locale. A l'inverse, un ratio faible signifie que le site est soumis à des masses d'air plus anciennes avec des concentrations modifiées principalement par la photochimie. Les ratios sont utiles non seulement pour suivre les processus photochimiques mais aussi pour déterminer l'âge des masses d'air.

Afin de dater l'âge d'une masse d'air à partir de ratio d'espèces, on fait trois hypothèses :

- les deux espèces considérées sont émises dans la même parcelle d'air ;
- la concentration observée de chaque espèce ne résulte pas d'un mélange de différentes masses d'air ;
- la principale voie de disparition des aromatiques est la réaction de pseudo 1^{er} ordre avec OH^{*}.

La relation donnant la variation de la concentration peut s'écrire [8]:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k[B].[OH^*] + \frac{d[B]}{dt}_{\text{dynamique}} \quad (1)$$

$\frac{d[B]}{dt}_{\text{dynamique}}$ est la variation de la concentration en fonction de la dynamique atmosphérique

$$\text{avec comme solution } [B] = [B]_0 e^{-k[OH^*]\tau} + [B]_{\text{dynamique}} \quad (2)$$

$[B]_0$ est la concentration à la source en benzène en molécule.cm^{-3}

k est la constante de vitesse en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$[OH^*]$ est la concentration moyenne en radical OH en molécule.cm^{-3}

τ représente l'intervalle de temps entre l'émission et le prélèvement en seconde

Le rapport des concentrations de ces deux espèces pourra s'écrire :

$$\ln\left(\frac{[T]}{[B]}\right) = \ln\left(\frac{[T]_0}{[B]_0}\right) - (k_T - k_B) [OH^*] \tau \quad (3)$$

τ est appelé l'âge photochimique. Il peut être déterminé suivant la relation précédente à partir de la concentration en benzène [B] et en toluène [T] sous réserve de connaître les concentrations initiales $[B]_0$ et $[T]_0$ de ces espèces et la concentration en $[OH^*]$. Le terme relatif à la variation de concentration due à la dynamique atmosphérique disparaît de l'équation (3) puisqu'on peut considérer que :

$$\frac{d[B]}{dt}_{\text{dynamique}} = \frac{d[T]}{dt}_{\text{dynamique}}$$

L'introduction d'un troisième composé l'éthylbenzène (EB) permet de s'affranchir de τ et $[OH^*]$ en écrivant la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{[EB]}{[B]}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[T]}{[B]}\right) + \beta \quad (4)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{k_{EB} - k_B}{k_T - k_B} \text{ et } \beta = \ln\left(\frac{[EB]_0}{[B]_0}\right) + \alpha \ln\left(\frac{[T]_0}{[B]_0}\right) \quad (5-6)$$

$$k_{EB} = 7 \times 10^{12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_B = 1,22 \times 10^{12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_T = 5,63 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

donc α théorique = 1,3106

Si le processus suit les hypothèses établies préalablement, le tracé de $\ln\left(\frac{[EB]}{[B]}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{T}{B}\right)$ doit être une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β .

La figure 5 représente la droite $\ln\left(\frac{[EB]}{[B]}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{T}{B}\right)$ pour tous les points des deux campagnes de mesures avec des points de référence : 2 points pour le site urbain de Paris (en couleur prune pour la période hivernale et en bleu marine pour la période estivale) et 2 points pour chacun des deux sites ruraux Peyrusse Vieille et Donon (en vert pour la période hivernale et en jaune pour la période estivale). Il est à noter que les deux points des deux sites ruraux pour chacune des deux périodes sont confondus.

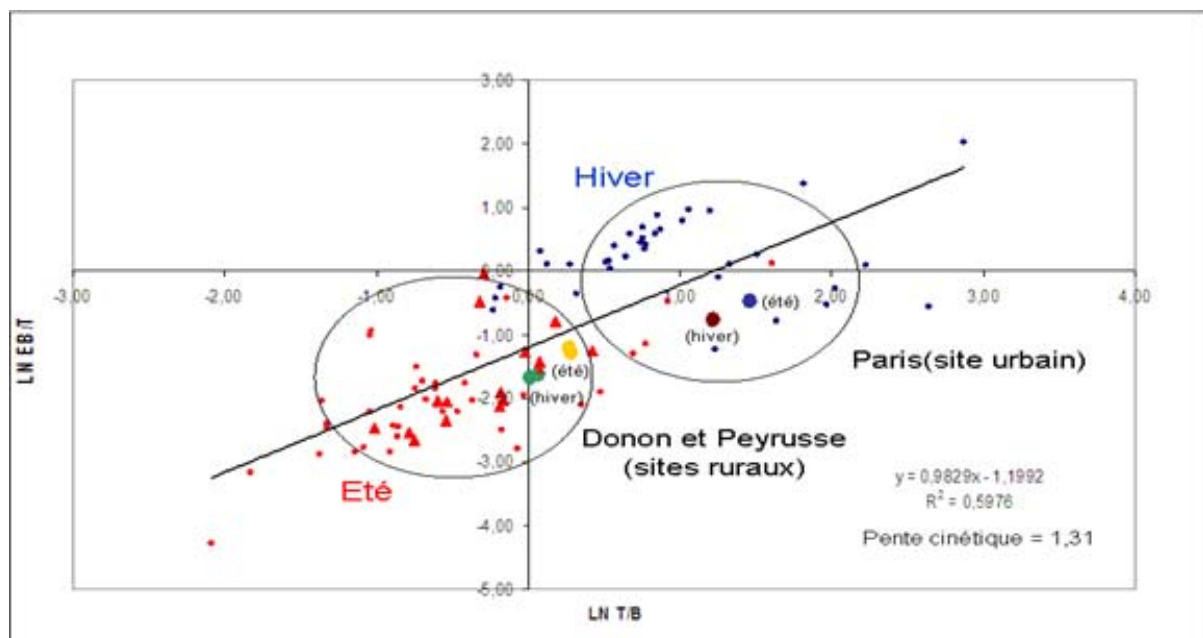


Figure 5 : $\ln(\text{éthylbenzène/benzène}) = f[\ln(\text{toluène/benzène})]$ pour les deux campagnes : estivale (rouge) et hivernale (bleu) et les sites de Paris (bleu et prune pour les périodes estivale et hivernale respectivement), de Donon et Peyrusse (jaune et vert pour les périodes estivale et hivernale)

La pente de la régression linéaire (0,98) établie sur la base de l'ensemble des points des deux campagnes est assez éloignée de la pente théorique (1,31) montrant que la réactivité vis-à-vis de OH^\bullet n'est pas le seul facteur qui contribue à ces ratios d'espèces. En effet, les ratios des sites situés à proximité des industries semblent être la cause de cet écart car ils sont sous l'influence des émissions locales de la zone d'observation. Par ailleurs, les ratios d'espèces de la campagne de mesures en période hivernale sont proches de ceux rencontrés sur un site urbain comme Paris. Ceci indique que la pollution mesurée a une origine locale et que les masses d'air sont jeunes. En revanche, les ratios d'espèces de la campagne de mesures estivale sont proches de ceux rencontrés sur des sites ruraux comme Donon et Peyrusse,

indiquant que la zone d'étude lors de cette campagne est majoritairement sous l'influence d'une pollution de fond apportée par des masses d'air assez anciennes.

Le même graphique de la figure 5 a été retracé en excluant les ratios correspondant aux sites sous l'influence des émissions industrielles locales (figure 6).

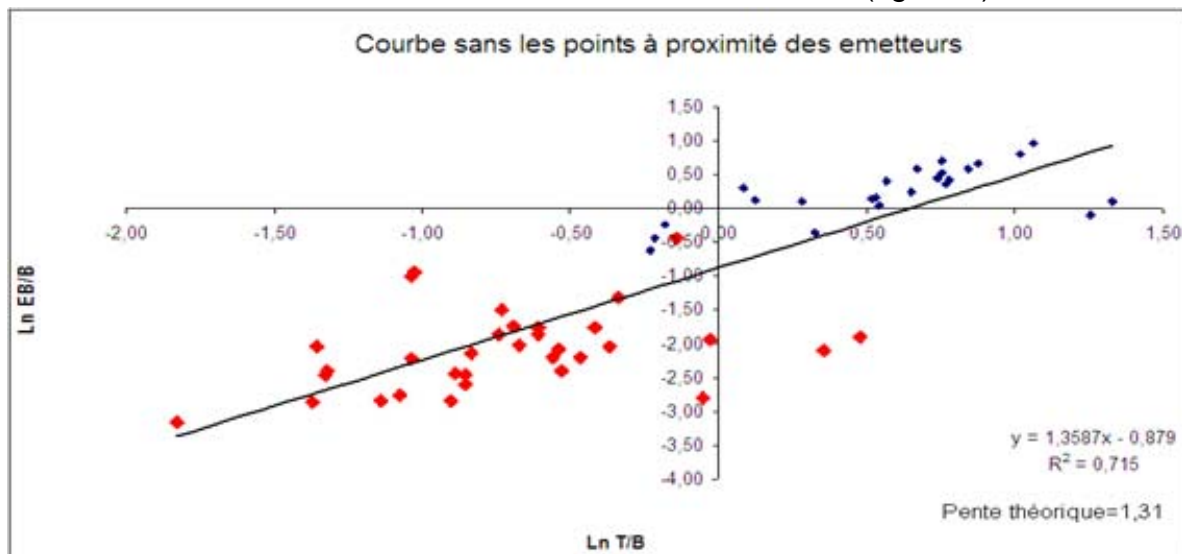


Figure 6 : Ln (éthylbenzène/benzène)=f [Ln (toluène/benzène)] pour les deux campagnes : estivale et hivernale en éliminant les points sous l'influence des émissions locales

On remarque un rapprochement entre la pente expérimentale (1,3587) et la pente théorique (1,3106). Ce résultat met en évidence la dominance des réactions avec le radical OH pour les sites qui ne sont pas soumis à l'influence des émissions locales. Donc, les concentrations mesurées dans la zone d'étude semblent être constituées de deux composantes : un fond de pollution d'origine plus ou moins lointaine évoluant suivant la réactivité vis-à-vis de OH^{*} additionné d'une pollution locale essentiellement d'origine industrielle.

4.5-Calcul de l'âge photochimique des masses d'air

On tente ici de dater le fond de pollution présent dans la zone d'étude pour les deux périodes d'échantillonnage.

En considérant l'équation : $\ln\left(\frac{[T]}{[B]}\right) = \ln\left(\frac{[T]_0}{[B]_0}\right) - (k_T - k_B) [OH^*] \tau$ et en prenant comme

concentration initiale aux émissions les ratios hivernal et estival du site Paris $\left(\frac{[T]_0}{[B]_0}\right)$

et en considérant la médiane des ratios des concentrations des sites non soumis aux influences industrielles et une concentration de $[OH^*] = 10^6$ molécules cm^{-3} [9], on obtient : $\tau_{\text{Hiv}} = 1,4$ jours et $\tau_{\text{Eté}} = 5,6$ jours

D'après l'âge des masses d'air obtenu pour chacune des deux périodes d'échantillonnage, on remarque que le fond de pollution présent en période hivernale semble avoir une origine plus locale que celle relative à la période estivale.

Comme on peut l'observer avec le tracé des rétro-trajectoires (figure 7) les masses d'air arrivant sur la région dunkerquoise en période estivale ont traversé des zones

émettrices en COV situées au nord de l'Europe. La pollution se caractérise donc par un fond de pollution venant du nord de l'Europe et ayant subi une activité photochimique au cours du transport auquel s'additionne des apports locaux. A l'inverse, pour la période hivernale, les masses d'air traversent des zones situées majoritairement à l'ouest du site. La pollution se caractérise essentiellement par des apports locaux de COV compte tenu du fait que les masses d'air arrivant sur le site d'étude proviennent de zones peu émettrices en COV (trajectoires océaniques).

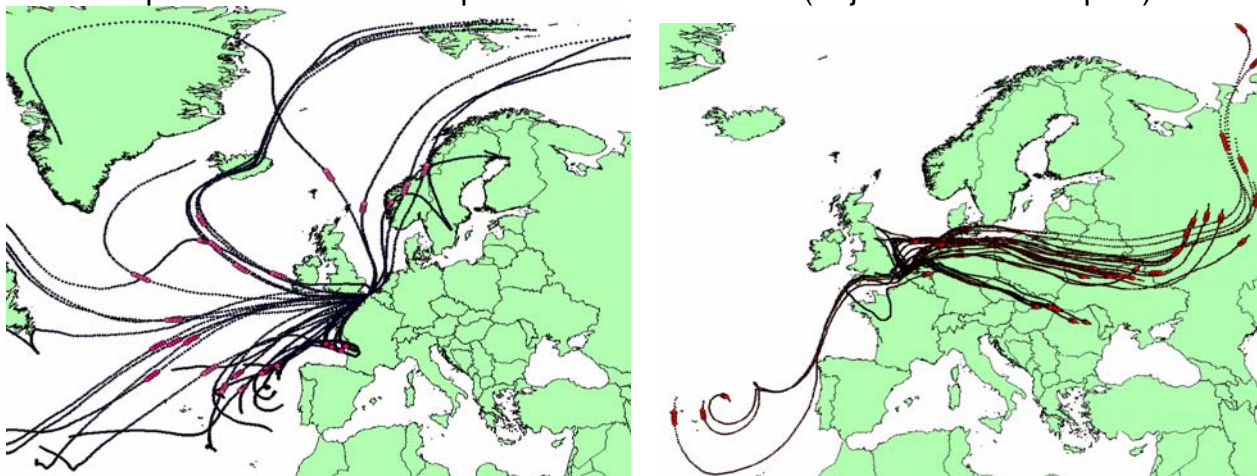


Figure 7 : Représentation des trajectoires arrivant à Dunkerque : 1,4 jours de remontée pour la campagne hivernale (gauche) et 5,6 jours de remontée pour la campagne estivale

5. Conclusion

Le travail a consisté, dans une première étape, à identifier les espèces présentes dans la zone d'étude en effectuant 2 campagnes de mesures, à l'aide d'échantillonneurs passifs, l'une en période hivernale et l'autre en période estivale. 172 composés ont pu être identifiés dont 59 espèces oxygénés appartenant aux familles des alcools, aldéhydes, cétones, éthers, esters et acides. Les composés oxygénés représentent le groupe le plus important en nombre d'espèces devant les alcanes, les aromatiques et les alcènes. Par ailleurs, ces campagnes de mesures ont également permis de mettre en évidence des nitriles, composés peu répertoriés dans la littérature. Dans une deuxième étape, la quantification des BTEX a pu être réalisée pour l'ensemble des 2 campagnes de mesures. Une baisse des teneurs en toluène, éthylbenzène et en xylènes en période estivale a été observée. Par contre, les concentrations en benzène sont assez comparables entre les deux périodes. Ces données ont permis également de cartographier les niveaux de concentration de ces espèces dans la zone d'étude. Ces cartes de concentration ont mis en évidence les zones d'influence de 2 émetteurs industriels de COV situés au nord du site d'étude pour la période hivernale et une distribution des concentrations fortement influencée par la direction du vent lors de la campagne estivale. De plus, l'origine des BTEX a été évaluée via l'étude des ratios d'espèces. En effet, la pente de la régression linéaire (0,98) établie sur la base de l'ensemble des points des deux campagnes est assez éloignée de la pente théorique (1,31). Mais ces deux pentes se rapprochent en excluant les ratios sous l'influence des émissions industrielles locales. Ce résultat met en évidence la dominance des réactions avec le radical OH pour les sites qui ne sont pas soumis aux émissions locales. Donc, les concentrations mesurées dans la zone d'étude semblent être constituées de deux composantes : un fond de pollution d'origine plus ou moins lointaine évoluant suivant la réactivité vis-à-vis de OH[•]

additionné d'une pollution locale essentiellement d'origine industrielle. De plus, l'âge photochimique des masses d'air a pu être déterminé avec une remontée de 1,4 jours pour la période hivernale et 5,6 jours en période estivale. Le tracé des rétrotrajectoires a permis de localiser géographiquement l'origine des masses d'air. On peut conclure que la pollution en période hivernale est principalement due aux émissions industrielles locales. Quant à la période estivale, la pollution semble être constituée d'un fond de pollution venant du nord de l'Europe auquel s'additionne des apports locaux de COV.

6. Bibliographie

- [1] Guillot J.M., Jacob V., Laffond M. et Foster P. Les problèmes généraux de la mesure des COV - Les composés organiques volatils dans l'environnement. 1998 Editions Lavoisier, Tech et Doc, 263-301.
- [2] Martinet Yann. Conception, validation et exploitation d'un cadastre des émissions de polluants atmosphériques sur la région Nord-Pas de Calais. Thèse 2004, université des sciences et technologies de Lille
- [3] Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement du Nord-Pas-de-Calais. L'industrie au regard de l'environnement IRE 2007
- [4] Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Gallo JC. Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. *Talanta* 2005, 65 (5): 1233-40.
- [5] Troussier Fabien. Evolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources. Thèse 2006, université des sciences et technologies de Lille
- [6] Sauvage Stéphane. Caractérisation des teneurs en Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) en zone rurale, identification des zones sources et de leurs contributions. Thèse 2008, université des sciences et technologies de Lille (non soutenue)
- [7] Parrish D.D, Stohl A., Forster C. et al. Effect of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere. *Journal of geophysical research* 2007, (112), D10S34
- [8] Parrish D.D., Hahn C.J., Williams E.J., Norton R.B. and Fehsenfeld F.C. Indications of photochemical histories of pacific air masses from measurements of atmospheric trace species at point Arena, California. *Journal of geophysical research* 1992, 97 (D14), 15883-901.
- [9] Spivakovsky C. M., Logan J.A, Montzka S.A et al. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *Journal of geophysical research* 2000, 105 (D7), 8931-80.