



HAL
open science

Caractérisation et impacts des émissions de polluants du transport routier : Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes.

Lucie Polo Polo Rehn

► **To cite this version:**

Lucie Polo Polo Rehn. Caractérisation et impacts des émissions de polluants du transport routier : Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes.. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENU013 . tel-00876623

HAL Id: tel-00876623

<https://theses.hal.science/tel-00876623>

Submitted on 25 Oct 2013

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Terre, Univers, Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Lucie POLO REHN

Thèse dirigée par **Jean-Luc JAFFREZO**

et codirigée par **Aurélie CHARRON**

préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement**

et de **l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux**

dans **l'École Doctorale TUE**

Caractérisation des polluants dus au transport routier : Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes

Thèse soutenue publiquement le **17 septembre 2013**,

devant le jury composé de :

Mr Jean-François PAUWELS

Professeur à l'Université de Lille – USTL, Rapporteur

Mr Eric VILLENAVE

Professeur à l'Université de Bordeaux - EPOC, Rapporteur

Mr Gilles AYZOZ

Ingénieur à l'ADEME, Examineur

Mr Nicolas MARCHAND

Maitre de Conférences à l'Université Aix-Marseille, Examineur

Mr Jean BRAUN

Professeur à l'UJF, Président

Mr Jean-Luc JAFFREZO

Directeur de Recherche CNRS - LGGE, directeur de thèse

Mme Aurélie CHARRON

Chargée de recherche – IFSTTAR, co-directrice de thèse



A mon mari...

Résumé

L'impact des particules fines (PM_{10} - $PM_{2.5}$) sur la santé a été largement étudié depuis de nombreuses années, notamment pour les sites de proximité automobile. De nombreux dépassements de la valeur limite en PM_{10} imposée par les directives européennes ont lieu en France et en Europe, en milieu urbain et plus fréquemment en proximité automobile. Les émissions véhiculaires sont une des sources majeures de particules. Ces émissions proviennent à la fois des échappements (TE) mais aussi des émissions hors échappement (TNE) (abrasion des freins, des pneus et de la route, resuspension des poussières de la chaussée dû au déplacement des véhicules...). En France, très peu d'études en proximité automobile ont été effectuées. Les études de déconvolution des sources en France et en Europe s'appuient la plupart du temps sur des parcs automobiles non adaptés (parc américain) ou trop anciens. De plus, seule la source TE est considérée, ce qui sous-estime largement la contribution véhiculaire aux PM_{10} . La meilleure connaissance de la formation, de la caractérisation et de la quantification des particules émises par le trafic est devenue primordiale.

L'objectif final étant la détermination des contributions des émissions véhiculaires TE et TNE aux sources primaires de particules, la caractérisation précise de ces sources est primordial. Pour cela, la recherche de traceurs véhiculaires en phases gaz et particulaire a constitué une grosse partie de ce travail. La combinaison de l'étude sur banc à rouleau de cinq véhicules bien représentés dans le parc automobile roulant français et de l'étude effectuée en proximité automobile (Rocade Sud de Grenoble) a constitué le socle de ce travail. Dans la première étude, certains composés chimiques sont apparus comme indicateurs des émissions TE (EC, HAP légers, profils d'alcane typiques, quelques métaux comme Fe, Cu etc.). Des différences importantes sont observées entre les véhicules diesel sans filtre à particules (FAP) et les véhicules essence et diesel sans FAP. La seconde étude, comparant le site trafic (Grenoble-Echirolles) avec un site de fond urbain (Grenoble-Les Frênes), a mis en évidence certains composés chimiques comme spécifiques des sources TNE et TE sur la base des connaissances acquises avec les mesures sur banc et sur l'enrichissement de certains composés par rapport au site de fond (EC, Cu, Fe, Sn, Mn...). On peut souligner certains enrichissements majeurs comme EC (78%), Cu (82%), Fe (88%), etc. La résolution temporelle a été faite sur une base de 4h, permettant ainsi une caractérisation chimique détaillée en fonction des heures de pointe et "creuses". Une troisième étude, en site trafic également (Grenoble-Le Rondeau) mais sous influence du salage en hiver, est venue compléter nos recherches. Enfin, en nous appuyant sur les résultats de la première partie, nous avons cherché à déconvoluer les sources véhiculaires TE et TNE (Echirolles et Le Rondeau) au moyen d'un modèle statistique d'analyses multivariées, la PMF (Positive Matrix Factorization), apportant ainsi la contribution possible de ces sources aux PM_{10} . Les émissions véhiculaires (TNE+ TE) y contribuent à 34% à Echirolles et à 53% au Rondeau. Quelques incertitudes sont discutées par rapport aux résultats trouvés avec ceux provenant de l'étude géochimique détaillée en première partie.

Mots clés: PM (matières particulaires), traceurs, émissions à l'échappement et hors échappement, trafic, caractérisation chimique, banc à rouleau, proximité automobile, recherche de sources.

Abstract

Fine particles (PM_{10} - $P_{2.5}$) are recognized to be deleterious to human health particularly in the roadway vicinity. In European countries, and in particular in France, the European daily limit value is exceeded in many sites more than 35 times a year. One of the major sources of fine particles in urban and roadside sites is road traffic. Emissions from road traffic involve exhaust and non-exhaust emissions (resuspension of road dusts, from the brakes, tyres and road-surface-wear, from the corrosion of vehicle components...). Numerous studies have been performed in order to account for exhaust emissions, however not in France. Generally, the profiles used in source apportionment models are not adapted (since they are American profiles) to the French or European fleets. In addition, the contribution of the non-exhaust fraction to total particulate matter (PM) mass is generally not accounted for in the source apportionment results. Therefore, PM_{10} emissions are underestimated. As a result, better knowledge about formation, characterization and quantification of particles from traffic are becoming necessary.

The goals of this work are numerous because ambient air and exhaust emission measurements have been involved. The aim is to accurately discriminate exhaust and non-exhaust sources, in order to provide groundbreaking insights into the contribution and chemical composition of traffic sources. Therefore, the analyses of gas and particle tracers represent a big part of this work. The relationships between the measurements of 5 in-use vehicles well-represented in the French fleet and measurements performed in the vicinity of a suburban highway (southern ring road of Grenoble) have been firstly examined. In the first study, several chemical compounds, organics and inorganics, appeared as tracers of vehicular exhaust (EC, light PAHs, typical alkanes profiles, metals like Fe, Cu etc.). Large differences are noticeable between Diesel vehicles without DPF and petrol vehicles/diesel vehicle retrofitted with a DPF. In the second study, comparison with results from an urban background site (Grenoble-Les Frênes) and from the traffic site (Grenoble-Echirolles) highlighted several specific chemical compounds of exhaust and non-exhaust sources (EC, Cu, Fe, Sn, Mn...). Large increments due to the local traffic have been observed (EC (+78%), Cu (82%), Fe (88%), etc.). The 4-hour temporal resolution allowed for the detailed characterization of chemical species during rush hours and less busy periods. An additional field campaign was performed in another roadside site (Grenoble-Le Rondeau) but in winter during salting conditions. Supplementary information was obtained concerning non-exhaust sources. Finally, thanks to the results from the first part of this work, a Positive Matrix Factorization (PMF) analysis was applied to roadside data (Echirolles and Le Rondeau) in order to discriminate non-exhaust and exhaust traffic sources and to estimate their contribution to PM_{10} . Major contributions for traffic sources (exhaust and non-exhaust) were 34% (Echirolles) and 53% (Le Rondeau). Uncertainties linked to these results are discussed with the results of the first part (detailed chemical study) of this work.

Keywords: PM (particulate matter), tracers, exhaust and non-exhaust traffic sources, chemical speciation, chassis dynamometer, roadside site, source apportionment.

Remerciements

« Quand j'en serais aux remerciements... », c'est un peu un rêve qui devient réalité !

Un grand merci aux membres de mon jury de thèse :

Jean-François Pauwels : comment dire ? MERCI. T'avoir comme directeur de laboratoire au PC2A quand j'étais à Lille (et comme professeur) était un pur bonheur. T'avoir comme rapporteur de ma thèse 3 ans après me paraît incroyable !

Eric Villenave, un grand merci d'avoir accepté de rapporter cette thèse ! Je me souviens de ton soutien et de ton humour lors de ma première conférence au Maroc...

J'ai eu un peu peur en voyant le nombre de pages de ce manuscrit, alors vraiment, merci de l'avoir lu et corrigé !

Un grand merci à Jean Braun, le président de ce jury et aussi le directeur de mon école doctorale, à Gilles Aymoz et à Nicolas Marchand (et pour ton implication dans MOCOPO (avec Brice et Sylvain) où on a partagé les joies de la « proximité automobile » de la rocade...) d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail. Merci à Christian Georges aussi, qui a fait partie de mon comité de thèse.

Combien de fois pendant ces trois ans, n'ai-je pas dit : « Heureusement qu'Aurélië est là !! » A chaque fois que je suis venue te voir, à chaque fois que tu es venue me voir, après chaque appel que nous avons passé, je me sentais rassurée ! Ton calme, ta disponibilité pour parler, pour m'encourager, pour m'apprendre pleins de choses, je ne l'oublierai pas !! Merci pour tout ce que tu m'as enseigné, pour le temps que tu as bien voulu m'accorder malgré la naissance d'une belle petite fille... Un petit clin d'œil à Mélisandë, qui a également participé à l'élaboration de cette thèse à sa façon !

Maintenant il faut que je fasse ressortir la "ligne directrice" de ce paragraphe, en espérant élaborer "une bonne stratégie" pour bien "cadrer le tout"... Jean-Luc, il me faudrait "trop" (par rapport à quoi??) de pages... Merci, merci, merci pour ces trois ans ! La première fois que je t'ai eu au téléphone, j'ai eu un peu peur de m'engager dans cette thèse. Il paraît que tu étais du genre « esclavagiste »... Après trois ans, je dirais que je ne me suis en effet pas ennuyée, mais j'enlèverai tout le côté négatif du terme. Tu as toutes les qualités d'un chef, et je ne t'aurais échangé pour rien au monde !!! Ton soutien (y compris dans la rédaction !), tes encouragements et ta disponibilité (presque 24h/24 mais pas après 20h le soir) m'ont été

Remerciements

particulièrement précieux, J'ai appris énormément de choses avec toi, et je ne regrette pas de m'être engagée il y a trois ans !

L'équipe du CERM... on râle beaucoup d'être isolé, mais en fait on aime ça et on voudrait pas changer... Par exemple, nos repas, dignes d'un grand restaurant le midi à la cafét', quand une bonne âme a bien voulu préparer quelque chose pour tout le monde !! Bon ok, les filles font les desserts. Merci à tous de m'avoir soutenue en particulier dans ma période de rédaction... il paraît qu'au début j'étais un peu difficile à vivre, hein Guillaume ?

Merci à toi, mon cher collègue de thèse... Merci pour ces trois années qui auraient été beaucoup, beaucoup, beaucoup plus difficiles sans toi ! Merci pour ta présence, ton soutien (ta proposition de corriger ma thèse quand j'étais au bord du gouffre ☺), les chocolats (!!!), les pauses, les « hum, hum !!! » à travers le mur... bref je n'ai pas assez de place, mais merci !

Christine, un grand merci, un immense merci même, pour tout ce que tu m'as appris ! Toi aussi, toujours très disponible pour répondre à mes questions... Ton expérience m'a beaucoup aidée, notamment quand je suis arrivée. J'en profite pour remercier le LCME qui m'a accueillie de temps en temps, aussi JLB pour son extrême gentillesse et son humour, JC pour les analyses, et Benj. C'était toujours agréable de venir chez vous !

Antoine, un immense merci pour ton aide et tous les encouragements dans les moments un peu plus difficiles ! Ton immense gentillesse et ta présence pendant cette dernière année m'ont été très précieuses. Au tour des deux Fanny maintenant : à la « vieille Fanny », qui n'est en fait encore « du coup » qu'un bébé ☺ et à la « jeune Fanny », qui est plus vieille que la première, un immense (X10000) merci pour toutes les analyses que vous avez faites pour moi !!! Et merci Fanny (la jeune) de m'avoir accompagnée au RU tous les jours de la semaine ☺. Je n'oublie pas Aude, la « prédécesseuse » qui n'est plus au labo mais qui compte toujours !! Merci aussi pour les analyses, les nettoyages de porte-filtres et tout et tout !!! Merci Saehee, ma collègue de bureau et amie, merci pour toutes nos discussions plus que précieuses. Manu, mon nouveau co-bureau, tes « expressions » si typiques vont me manquer ; Merci à tous les stagiaires, thésards, CDD qui ont compté, pour votre bonne humeur (et vos gâteaux !!!): Coralie, Julien, Vincent, Lee, Doriane, Aurélien, Quentin, Marco... Merci aux permanents qui sont là (y en a quand même...), à savoir Didier, Stéph (pour tes blagues qui me font toujours rire), Véronique (pour ton aide sur la GC), Denis (qui n'est plus là, mais qui m'a bien aidée aussi)... Merci aussi à Elizabeth, Aurore et Michelle pour tous les bons de commandes, les envois, les ordres de missions... Merci à Marie, pour les nombreuses fois où je me suis retrouvée dans ton bureau avec mon ordinateur... Merci Christine (B) pour les

Remerciements

mails du vendredi et les discussions ! Enfin, merci aux thésards du LGGÉ (même s'ils nous en veulent parce qu'on ne vient pas souvent...) et bien sûr merci aux thésards du LTHE!

Ensuite, un petit tour par l'IFSTTAR... Un grand merci à Mathieu, pour ton aide pendant tout le temps où j'étais là, à Patrick et Pascal, pour votre tellement bonne humeur, vos blagues, les mails échangés... même si vous n'aimiez pas ma voiture « finitions sportives ». Merci à Michel et Anaïs (que j'ai souvent embêtée avec les données du parc...). Merci à Didier aussi pour ton aide occasionnelle très précieuse !

Merci également aux AASQA, en particulier AIR Rhône-Alpes (et Yann qui est si gentil !!), pour son aide durant toute la durée de MOCOPO, à Atmo-Franche Comté avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci aussi à Christine Buisson, qui a mis en place cet énorme projet MOCOPO.

Merci à l'INERIS pour avoir soutenu financièrement une partie de la campagne salage ; j'en profite pour mentionner le fait que le LCMÉ et l'INERIS n'ont pas eu le temps matériel nécessaire pour valider l'ensemble des résultats sur les parties les concernant, et donc que l'interprétation ne les engage rien. De futures publications les impliqueront cependant directement.

Enfin, merci à mes amis, en particulier Liane (l'anglaise), ma coloc de première année et qui connaît mon équipe par cœur, même si elle ne l'a jamais vue, à Camille qui me manque toujours mais qui est trop loin, Abi, Sandrine, Lisa... et à tous ceux qui ont entendu parler de ma thèse (et y en a beaucoup). Comme la place me manque, je finirai par un grand merci à ma famille, qui je pense a le mieux suivi l'évolution de ma thèse et m'a beaucoup encouragée. Merci à mes parents en particulier, pour votre écoute très attentive et régulière des événements quotidiens (ou presque ?!) de cette thèse (Papa pour la relecture de ce manuscrit et le temps que tu y as passé !) et mon frère chéri ☺ qui a le don de me faire rire n'importe quand.

Merci à toi mon chéri, pour l'énorme soutien (c'est toi qui me supporte chaque jour le plus !!) que tu as été pendant cette thèse et j'espère que la mise en page ne te dégoute pas maintenant...

Enfin, puisque tout cela n'existe que par Toi, puisque malgré mon manque de confiance régulier, Tu as tout conduit de façon si merveilleuse... Merci. Tout est possible !

Jean 11 :40

Ces travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre d'une allocation doctorale de recherche du cluster Environnement de la région Rhône-Alpes

Mis en place et soutenu par
Rhône-Alpes Région

Table des matières

Résumé	4
Abstract.....	5
Remerciements.....	6
Glossaire.....	16
Introduction générale	18
Chapitre 1: Contexte et Objectifs généraux.....	21
1. Contexte sociétal.....	23
1.1. Enjeux climatiques	23
1.2. Enjeux sanitaires.....	24
1.2.1. Impact sanitaire de la pollution urbaine.....	24
1.2.2. Pollution liée aux émissions véhiculaires.....	25
1.3. Enjeux politiques	26
1.3.1. Valeurs limites actuelles et futures des polluants.....	27
1.3.2. Réponses apportées pour améliorer la qualité de l'air	28
2. Contexte scientifique	30
2.1. Description d'un aérosol	30
2.1.1. La phase particulaire.....	30
2.1.2. COV et COVO	34
2.2. Les émissions à l'échappement.....	36
2.2.1. Bref historique.....	36
2.2.2. La composition chimique des émissions à l'échappement	37
2.2.3. Systèmes de post-traitement des gaz d'échappements.....	41
2.2.4. Traceurs des émissions véhiculaires à l'échappement.....	43
2.3. Les émissions hors échappement : traceurs et indicateurs traceurs	48
3. Méthodes de discrimination des sources	50
3.1. Le Chemical Mass Balance (CMB)	51
3.2. La Positive Matrix Factorization (PMF)	52
4. Bilan et enjeux.....	54
5. Objectifs généraux de ce travail (PM-Drive)	57
6. Stratégie et méthodologie apportées	58
Chapitre 2 : Cadre des études menées	60

1. Cadre des travaux de recherche : PM-Drive	62
2. Description de la campagne en condition contrôlées: Banc à rouleau.....	62
2.1. Objectifs spécifiques.....	63
2.2. Aspects techniques	63
2.2.1. Description du banc à rouleau	63
2.2.2. Description des cycles de conduite utilisés	65
2.2.3. Sélection des véhicules.....	67
2.2.4. Sélection des carburants	68
2.3. Mesure des polluants.....	68
2.3.1. Description du système d'échantillonnage.....	68
2.3.2. Conditionnement des échantillons et blancs des expériences.....	72
2.4. Partie analytique.....	73
3. Description de l'étude conditions en atmosphère réelle : MOCOPo.....	76
3.1. Contexte et objectifs généraux de MOCOPo	76
3.2. Implications et objectifs spécifiques dans le cadre de la thèse.....	77
3.3. Regards sur les techniques et les analyses	78
3.3.1. Sites de mesure.....	78
3.3.2. Instruments utilisés	79
3.3.3. Protocole d'échantillonnage.....	81
3.3.4. Analyses.....	83
4. Impact du salage des routes en Rhône-Alpes.....	83
5. Bilan récapitulatif	84
Chapitre 3: Méthodes analytiques et base de données	86
1. Méthodes analytiques de la phase gaz.....	88
1.1. Les composés organiques volatils (COV)	88
1.2. Les aldéhydes	89
1.2.1. Extraction des cartouches.....	89
1.2.2. Méthode analytique par HPLC/ESI-MS.....	90
2. Méthodes analytiques de la phase particulaire	92
2.1. EC/OC.....	93
2.2. Les ions.....	94
2.2.1. Extraction liquide	94
2.2.2. Chromatographie ionique.....	94
2.3. Les métaux.....	95
2.4. La matière organique.....	95

3.	Base de données disponible.....	97
3.1.	Données du banc à rouleau.....	97
3.1.1.	Blancs.....	97
3.1.2.	Bilan	101
3.1.3.	Base de données disponible.....	102
3.2.	Données MOCOPo	102
3.2.1.	Blancs.....	102
3.2.2.	Bilan des données disponibles	103
4.	Conclusions.....	107
Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau.....		108
1.	Déroulement des expériences	110
2.	Gamme d'émissions des véhicules étudiés par rapport à la réglementation	111
2.1.	Comparaison avec la réglementation européenne.....	111
2.2.	Valeurs obtenues pour les trois cycles étudiés	112
3.	Profils d'émissions: phase particulaire et espèces semi-volatiles.....	114
3.1.	EC/OC.....	114
3.1.1.	Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine	114
3.1.2.	Influence de la conduite routière	116
3.2.	Alcanes	118
3.2.1.	Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine	118
3.2.2.	Comparaison avec des profils d'autres sources de combustion	122
3.2.3.	Influence des différents cycles de conduite.....	123
3.3.	Hopanes.....	128
3.4.	HAP.....	128
3.4.1.	Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine	128
3.4.2.	Comparaison avec des profils d'autres types de combustions	133
3.4.3.	Influence de la conduite routière.....	134
3.5.	Métaux	138
3.5.1.	Facteurs d'émission	138
3.5.2.	Comparaison avec la bibliographie.....	142
3.6.	Bilan de masse.....	143
3.6.1.	Contribution des espèces à la somme totale des éléments analysées	143
3.6.2.	Contributions des espèces à la masse totale mesurée (PM)	145
3.6.3.	Résumé des observations faites sur la phase particulaire.....	147

4.	Profils d'émissions: phase gazeuse	148
4.1.	COV	148
4.2.	Composés carbonylés	151
4.3.	Bilan de masse	153
5.	Discussion/perspectives/améliorations	156
Chapitre 5: Résultats obtenus pour la campagne en bord de route		159
1.	Conditions générales	162
1.1.	Données météorologiques	162
1.2.	Trafic	164
2.	Etude des polluants réglementés.....	166
2.1.	Comparaison Echirolles et Les Frênes	166
2.2.	Influence du trafic et de la météo.....	169
3.	Phase gazeuse.....	172
3.1.	Composés Organiques Volatils.....	172
3.1.1.	Difficultés rencontrées et comparaison avec le PTR-ToF-MS.....	172
3.1.2.	Profils chimiques Echirolles et Les Frênes	174
3.2.	Composés carbonylés	176
4.	Phase particulaire.....	181
4.1.	Distribution en tailles des particules.....	181
4.2.	Lien entre mesures on-line et off-line pour l'étude de sources trafic.....	183
4.2.1.	Lien entre BC et la taille de particules.....	183
4.2.2.	Corrélation de BC avec le trafic.....	184
4.2.3.	Corrélation de BC et EC	186
4.3.	Etude de la matière particulaire (PM ₁₀ et PM _{2.5}).....	189
4.3.1.	Evolutions temporelles.....	189
4.3.2.	Bilans de masse des PM ₁₀	190
4.4.	Ions majeurs: comparaison Echirolles-Les Frênes.....	193
4.4.1.	Influence régionale et locale.....	193
4.5.	Matière Organique Particulaire (MOP).....	196
4.5.1.	Influence du trafic sur OC et EC	196
4.5.2.	Le lévoglucosan	200
4.5.3.	Alcanes et hopanes	201
4.5.4.	HAP	207
4.6.	Métaux	211
4.6.1.	Comparaison des profils chimiques avec d'autres études.....	211

4.6.2.	Sélection des métaux reliés au trafic.....	213
4.6.3.	Distinction entre composés provenant des émissions à l'échappement et hors échappement.....	216
4.6.4.	Comparaison avec les résultats obtenus sur le banc à rouleau	219
5.	Synthèse	221
Chapitre 6: Discrimination des sources à Echirolles et au Rondeau.....		223
1.	Objectifs de l'étude: comparaison de deux sites trafic	225
2.	Approche par la Positive Matrix Factorization (PMF)	225
2.1.	Le modèle récepteur	225
2.2.	Paramètres choisis pour nos études.....	227
3.	Comparaison des profils obtenus entre Echirolles-Le Rondeau.....	229
3.1.	Contribution des sources.....	229
3.2.	Profils chimiques et temporels.....	232
3.2.1.	La source des émissions à l'échappement du trafic	233
3.2.2.	La source des émissions hors échappement.....	235
3.2.3.	La source des émissions de sels et sel de route	237
3.2.4.	La source des émissions de sulfate secondaire.....	239
3.2.5.	La source des émissions de nitrate secondaire.....	241
3.2.6.	Les sources combustions de biomasse et d'énergie fossile.....	242
3.2.7.	La source de l'usure des pièces métalliques	243
3.3.	Contribution des facteurs aux PM ₁₀ en fonction des créneaux horaires	244
3.4.	Evaluation de la qualité des solutions obtenues	247
4.	Etude PMF avec les composés organiques à Echirolles.....	252
4.1.	Espèces utilisées.....	252
4.2.	Contribution globale aux PM ₁₀ , OC et EC	252
4.3.	Profils chimiques et temporels.....	255
4.4.	Point sur les facteurs reliés au trafic	258
4.5.	Evaluation de la qualité des solutions obtenues	262
5.	Conclusions.....	264
Conclusions générales et perspectives		268
Annexe A: Composés Organiques Volatils déterminés par GC-MS.....		274
Annexe B: Composés carbonylés déterminés par HPLC-MS		276
Annexe C: Principe de l'analyseur EC/OC		278
Annexe D: Facteurs d'émissions phase particulaire		280

Annexe D': facteurs d'émissions des COV et composés carbonylés pour le banc à rouleau	286
Annexe E: Bibliographie COV sur banc à rouleaux	289
Annexe F: Tableau de concentrations (Echirolles/Les Frênes).....	291
Annexe G: Variations des créneaux horaires à Echirolles et Les Frênes pour les COV.....	292
Annexe H: Comparaison bibliographique des aldéhydes en bord de route et fond urbain à Grenoble	293
Annexe I: Valeurs COV à Echirolles et comparaison avec d'autres études.....	294
Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles	295
Annexe K: Les "à-côtés".....	301
Références.....	304

Glossaire

ADEME :	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
APHEKOM:	Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe
BC:	Black Carbon
COSV:	Composés Organiques Semi-Volatils
COV:	Composés Organiques Volatils
EC:	Elemental Carbon
HAP:	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
CEREA :	Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique
CETE :	Centre d'Etudes Technique et de l'Équipement
CERTU :	Centre d'Etudes sur les Réseaux, les Transports, l'Urbanisme et les constructions publiques
CPC:	Condensation particle Counter
DREAL :	Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement
HR-ToF-AMS	High Resolution Time Of Flight Aerosol Mass spectrometer
IFSTTAR :	Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux
INERIS:	Institut National de l'Environnement industriel et des Risques
LCME :	Laboratoire Chimie Moléculaire de l'Environnement
LCE-IRA :	Laboratoire Chimie Environnement – Instrumentation et Réactivité Atmosphérique
LCPC :	Laboratoire des Ponts et Chaussées
LEPSiS :	Laboratoire Exploitation, Perception, Simulateurs et Simulation
LGGE :	Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement
LICIT :	Laboratoire d'Ingénierie Circulation des Transports
LRPC-A :	Laboratoire Régional des Ponts et Chaussée d'Angers
LTE-IFSTTAR :	Laboratoire Transport et Environnement
MAAP:	Multi Angle Aerosol Photometer
MOCOPo:	Mesures et mOdélisation de la Congestion et de la Pollution

Glossaire

MOP:	Matière Organique Particulaire
NeCS-INRIA :	Système Commandés en Réseau
OC:	Organic Carbon
OM:	Organic Matter
PLB:	Poids Lourds + Bus
PM:	Particulate Matter
PM-Drive:	Particulate Matter Direct and Indirect on-road Vehicular Emissions
PREDIT :	Programme de Recherche et d'innovation dans les transports terrestres
PTR-ToF-MS:	Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer
SMPS:	Scanning Mobility Particle Sizer
TEOM-FDMS:	Tapered Element Oscillating Microbalance equipped with a Filter Dynamic Measurement System
VL:	Véhicules Légers

Introduction générale

"Les brouillards que l'on éprouve si souvent à Paris pendant l'automne et l'hiver, qui ont si mauvaise odeur, qui font mal aux yeux, à la gorge, excitent la toux, causent des fluxions....." (Le Begne de Presles, médecin de JJ Rousseau, en 1763).

"L'air que l'on respire à Lille laisse dans l'arrière-bouche le goût particulier [...] qui caractérise la présence de l'acide sulfureux [...]. Il provoque des "enrouements, des maladies de la gorge, des irritations locales et des bronchites" [...], il attaque les "instruments métalliques, les rideaux et les tentures, les toitures en zinc" (A. Ladureau, directeur du laboratoire de l'Etat et de la Station Agronomique du Nord, en 1883).

La pollution de l'air n'est pas un phénomène récent, même si la médiatisation en fait la promotion ces dernières années, attisant ainsi un affolement général. Cette inquiétude grandissante trouve son fondement dans les effets de la pollution atmosphérique sur notre santé et l'avenir de notre planète. En 1932, la loi tendant à la suppression des fumées industrielles (Loi Morizet) introduit pour la première fois la notion de pollution atmosphérique dans la législation française. Les "smog" à Donora en Pennsylvanie (1948) puis à Londres (1952 et 1962) causant la mort de milliers de personnes en quelques semaines ont clairement contribué à établir le lien entre pollution atmosphérique et santé. Depuis, de nombreuses législations nationales et internationales ont été proposées et adoptées afin d'améliorer la qualité de l'air que nous respirons. Les impacts sanitaires, de mieux en mieux connus, impliquent une évolution toujours plus drastique des normes imposées par les directives européennes. En 2008, une des plus vastes études sur l'impact sanitaire de la pollution urbaine est réalisée dans le cadre du projet Aphekom (Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe) et financé par le programme Community Action in the Field of Public Health (2003-2008) de la Commission Européenne. 25 villes dans 12 pays d'Europe, dont 9 villes françaises sont concernées. Les résultats annoncent qu'il y aurait 16 500 décès prématurés chaque année en France à cause de la pollution urbaine (Declercq et al., 2012).

Concernant la pollution atmosphérique, 13 polluants réglementés par les directives européennes et la législation nationale sont surveillés en permanence par les AASQA (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air). Il s'agit du dioxyde de soufre (SO₂), du dioxyde d'azote (NO₂), de l'ozone (O₃), du benzène (C₆H₆), du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de quelques métaux, et enfin de la masse des particules telles que les PM₁₀ et PM_{2.5}. Ces particules sont en suspension dans l'air et ont un diamètre inférieur à 10 µm et 2.5 µm respectivement. Elles font l'objet d'une attention toute particulière car en 2011, la France est poursuivie par l'Europe pour non-respect des normes de pollution particulaire, avec obligation de résultats. Elle est menacée d'une amende s'élevant à 40 millions d'euros et par des astreintes journalières pouvant aller de 300 000 à 700 000 euros en cas de dépassement des valeurs limites applicables aux PM₁₀, imposées par la directive européenne (2008/50/CE) du Parlement Européen et du Conseil. Il devient donc urgent d'agir concernant l'amélioration de la qualité de l'air.

La Zone d'Actions Prioritaires pour l'Air (ZAPA), une des nombreuses dispositions de la loi Grenelle II (article 182), est un dispositif en cours de réflexion visant à réduire la part des

émissions véhiculaires de la pollution urbaine concernant les particules (PM₁₀) et les oxydes d'azote (NO_x). De nombreuses taxes, comme la taxe CO₂ et l'écotaxe, ont été mises en place concernant les véhicules particuliers. La prise de mesures concernant l'amélioration de la qualité de l'air nécessite une connaissance approfondie en matière de pollution urbaine. Celle-ci est le résultat de nombreuses sources anthropogéniques, notamment la source du transport automobile, devenant petit à petit LE "mouton noir" de la pollution atmosphérique et urbaine. Cependant la contribution totale des émissions des transports aux concentrations atmosphériques en particules est encore méconnue, en raison de la diversité des émissions et de la difficulté à les quantifier.

Les émissions véhiculaires sont une des sources majeures de particules en milieu urbain. Ces émissions sont elles-mêmes constituées d'émissions à l'échappement et d'émissions hors échappement. Les premières sortent directement du pot d'échappement, donc proviennent de la combustion et du moteur, et les secondes concernent l'usure et l'abrasion des freins, des pneus et de la route, de phénomènes de resuspension des poussières du sol générées par le déplacement des véhicules, etc. En zone urbaine, 15 à 50 % des PM_{2,5} seraient issues des émissions véhiculaires à l'échappement (Harrison et al., 2004; Sheesley et al., 2007). Ces émissions ne sont pas suffisamment bien connues en raison de la difficulté de faire des mesures représentatives des émissions réelles du trafic et du manque de données sur la caractérisation chimique fine des profils chimiques à l'émission. De plus, le parc automobile roulant évoluant constamment, les données obtenues il y a quelques années ne sont plus représentatives du parc roulant actuel. Les émissions hors échappement représenteraient selon les sites entre 30 et 90% des émissions véhiculaires locales en PM₁₀ (Bukowiecki et al., 2010). Ces dernières sont nettement moins bien connues dans la littérature scientifique française. La contribution de ces émissions est incertaine et pourtant probablement importante d'après les premières estimations dans quelques publications.

Cependant, la phase particulaire n'est pas la seule concernée quand on parle de pollution urbaine. La phase gaz joue, elle aussi, un rôle important notamment dans la formation de particules secondaires. En effet, celles-ci sont formées par réaction photochimique à partir de composés volatils ou semi-volatils émis par les moteurs thermiques. Leur impact sur la santé est également important (Vlachokostas et al., 2012) et elles constituent de loin les émissions pour lesquelles les connaissances sont les plus médiocres.

La problématique de ce travail repose donc sur l'amélioration de la connaissance de l'ensemble des émissions véhiculaires, de leur caractérisation et de leur quantification afin d'apporter des éléments de réponse dans le cadre scientifique de l'amélioration de la qualité de l'air. En effet, face aux zones encore floues de la recherche scientifique, le projet PM-Drive (Particulate Direct and Indirect On-Road Vehicular Emissions) est né, dans lequel s'insère parfaitement le travail présenté ici. Trois études ont été mises en place, chacune ayant des objectifs spécifiques mais concourant toutes au même objectif général, concernant la caractérisation chimique et la quantification des émissions dues au transport routier, notamment dans la région Rhône-Alpes. La première étude est faite sur banc à rouleau, et les deux suivantes en bord de route, la rocade sud de Grenoble (Echirolles et Le Rondeau).

Le premier chapitre expose plus précisément le positionnement de ce projet dans le contexte actuel, qu'il soit politique, sanitaire ou environnemental. Ensuite, la recherche actuelle concernant la source véhiculaire est exposée, mettant en évidence les "creux" et les "manques" encore non comblés. Cet état de l'art scientifique concerne les différents composés chimiques émis par les véhicules en phase gaz et en phase particulaire ainsi que les profils chimiques utilisés actuellement pour la discrimination des sources. Enfin, les objectifs généraux, la stratégie et la méthodologie adoptés dans ce travail pour répondre à ces questions sont exposés.

Le second chapitre aborde le cadre spécifique des trois études proposées, avec la description des dispositifs expérimentaux mis en place pour répondre aux interrogations soulevés dans le premier chapitre. Compte tenu de l'ampleur des travaux réalisés, notamment concernant le nombre d'instruments de mesure mis en place ainsi que les méthodes analytiques développées en aval, un chapitre spécifique concernant l'analyse est présenté.

Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à la présentation des résultats obtenus, concernant l'étude sur banc à rouleau, puis celle effectuée en bord de route à Echirolles. Les résultats concernent à la fois la phase particulaire et la phase gaz. Cette étude géochimique nous permet d'identifier certains traceurs des émissions véhiculaires, utiles pour la suite du travail. Dans le dernier chapitre, une étude statistique plus approfondie de discrimination des sources est décrite, se basant sur l'évolution des concentrations des composés chimiques obtenues sur les sites. Une comparaison des résultats est proposée dans ce chapitre avec la campagne de bord de route faite au Rondeau. Les deux sites sont identiques, mais les prélèvements sont faits à des périodes différentes: l'une en été (Echirolles) et l'autre en hiver (Le Rondeau) dans des conditions de salage de route. Les résultats des chapitres 4 et 5 nous permettent d'avoir une vision plus critique sur les résultats de discrimination des sources obtenus au chapitre 6. Une application possible à d'autres sites trafic des profils chimiques pourrait ainsi être développée. Enfin, les conclusions générales rassemblent les principaux résultats mis en avant dans ce projet, permettant ainsi de discuter des perspectives à donner à ce travail.

Diverses annexes aidant à la compréhension en apportant des précisions supplémentaires sont associées à ce travail et sont placées à la fin de ce rapport.

Chapitre 1: Contexte et Objectifs généraux

Dans ce premier chapitre, les différents impacts de la pollution urbaine sur notre société, et en particulier la pollution liée aux émissions véhiculaires, sont évoqués ainsi que les réponses apportées pour améliorer la qualité de l'air que nous respirons. En deuxième partie, le contexte scientifique de la source de pollution due au trafic routier est détaillé. Les différentes émissions de cette source sont précisées. Nous évoquerons également quelques moyens mis en œuvre pour décrire précisément cette source de pollution, avant de poser les objectifs généraux de ce travail de thèse ainsi que la stratégie mise en œuvre tout au long de cette étude.

Table des matières du chapitre 1

Chapitre 1: Contexte et Objectifs généraux.....	21
1. Contexte sociétal.....	23
1.1. Enjeux climatiques	23
1.2. Enjeux sanitaires	24
1.2.1. Impact sanitaire de la pollution urbaine.....	24
1.2.2. Pollution liée aux émissions véhiculaires.....	25
1.3. Enjeux politiques	26
1.3.1. Valeurs limites actuelles et futures des polluants.....	27
1.3.2. Réponses apportées pour améliorer la qualité de l'air	28
2. Contexte scientifique	30
2.1. Description d'un aérosol	30
2.1.1. La phase particulaire.....	30
2.1.2. COV et COVO.....	34
2.2. Les émissions à l'échappement.....	36
2.2.1. Bref historique.....	36
2.2.2. La composition chimique des émissions à l'échappement	37
2.2.3. Systèmes de post-traitement des gaz d'échappements.....	41
2.2.4. Traceurs des émissions véhiculaires à l'échappement.....	43
2.3. Les émissions hors échappement : traceurs et indicateurs traceurs	48
3. Méthodes de discrimination des sources	50
3.1. Le Chemical Mass Balance (CMB)	51
3.2. La Positive Matrix Factorization (PMF)	52
4. Bilan et enjeux.....	54
5. Objectifs généraux de ce travail (PM-Drive)	57
6. Stratégie et méthodologie apportées	58

1. Contexte sociétal

L'impact de la pollution atmosphérique sur la planète est non seulement un problème global, mais est devenu désormais une préoccupation individuelle et quotidienne. Ses retombées sont multiples et présentent plusieurs enjeux sociétaux forts. Les conséquences de la pollution, que l'on retrouve aux niveaux climatique et sanitaire, sont loin d'être négligeables et entraînent une pression politique en matière d'amélioration de la qualité de l'air, notamment en zones urbaines.

1.1. Enjeux climatiques

On peut essayer de distinguer deux types de pollution de l'air: la pollution influant sur le climat et celle affectant directement la santé humaine. La première n'a pas forcément d'impact direct sur la santé et les espèces impliquées sont les gaz à effet de serre (GES) et les espèces particulières (le carbone suie par exemple) absorbant le rayonnement solaire ou modifiant les propriétés des nuages. Le dioxyde de carbone (CO₂) est un des principaux gaz à effet de serre (il représente environ 70% des émissions à effet de serre en 2010 (CITEPA)), mais a peu d'impact sur la santé humaine: dans l'atmosphère, son taux normal varie entre 0.03 et 0.06% en volume (environ 390 ppm). Il nuit à la santé humaine à un taux supérieur à 7% en volume (INRS, 1999 et 2005).

Lorsque le rayonnement solaire atteint la surface terrestre, elle se réchauffe puis elle émet un rayonnement infrarouge en retour. Si l'atmosphère était totalement transparente au rayonnement infrarouge comme elle l'est dans le domaine visible, l'énergie émise par la surface terrestre la traverserait et serait alors "perdue" dans l'espace. La température à la surface terrestre diminuerait et serait alors de 255 K, excluant alors toute possibilité de vie terrestre. Cependant, l'atmosphère n'est pas transparente et permet de retenir les rayonnements infrarouges. La température moyenne de la surface terrestre est alors maintenue à 288 K. C'est ce que l'on appelle l'effet de serre. La non-transparence de l'atmosphère au rayonnement infrarouge est en grande partie due aux GES tels que la vapeur d'eau, le CO₂, des constituants à l'état de trace et également aux nuages. Ainsi, les GES ont donc un rôle essentiel pour le climat: de nombreuses études ont montré que l'accroissement de la concentration des GES dans l'atmosphère depuis 1860 dû à l'industrialisation serait une des causes du réchauffement climatique (Seinfeld and Pandis, 2006). Les GES sont émis par des sources naturelles et anthropiques. Dans le but de réduire leurs concentrations rejetées dans l'atmosphère, le protocole de Kyoto a été signé en 1997, regroupant 184 états en 2009. Ce protocole vise à réduire les émissions de certains GES dont le dioxyde de carbone (CO₂), caractérisés par des durées de vie longues (supérieures à la dizaine d'années).

Il existe également d'autres composés présents dans l'atmosphère, à durée de vie beaucoup plus courte, allant de la journée au mois, tels que le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV) (appartenant à la phase gaz et jouant un rôle important dans la formation d'ozone troposphérique et d'oxydants photochimiques, associés au "smog" urbain (Atkinson, 1990)) ou encore la matière particulaire (PM). Ces composés peuvent aussi jouer un rôle sur le climat. Ils sont émis par de nombreuses sources, anthropogéniques ou naturelles. En particulier, les aérosols (particules liquides ou solides en suspension dans l'air, entourées de la phase gaz associée

avec laquelle elles interagissent) peuvent également influencer le climat (cf. section 2.1). Les impacts respectifs des GES et des aérosols dans le réchauffement climatique sont en définitive difficiles à déterminer exactement (4^{ème} rapport du GIEC). Les aérosols peuvent avoir un effet direct en étant un obstacle au rayonnement solaire, en l'empêchant d'atteindre la surface terrestre. Cela produit alors un effet de refroidissement à la surface de la Terre. De plus, ils peuvent également avoir des effets indirects en ayant un rôle sur la formation des gouttelettes nuageuses (Kanakidou et al., 2005; Seinfeld and Pandis, 2006) et des précipitations. La suite de ce travail de recherche s'intéressera essentiellement aux aérosols et aux COV, et notamment à leurs sources d'émissions, en mettant ainsi de côté les GES.

1.2. Enjeux sanitaires

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé publique est devenu un problème majeur tant sur le plan individuel qu'au niveau mondial. Lorsqu'on évoque ses conséquences sur la santé en milieu urbain, on parle alors de "pollution urbaine". Ce terme regroupe un large panel de polluants, précisés dans la suite de ce travail.

1.2.1. Impact sanitaire de la pollution urbaine

Depuis les années 1980, de nombreuses études portent sur l'impact sanitaire des polluants tels que les dioxydes d'azotes, l'ozone et les particules atmosphériques. Beaucoup de ces études montrent que ces PM, à plus ou moins fortes concentrations, provoquent des problèmes respiratoires avec des effets à court terme. Cependant, des effets sur la santé peuvent aussi être observés pour des expositions à long terme mais à des concentrations plus basses (Kampa and Castanas, 2008). Les PM₁₀ (particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm) sont visées, tout autant que les PM_{2.5}. Une revue de ce très large domaine de recherche est hors du propos de notre travail. On citera cependant des études récentes en Chine, où les PM sont devenues le polluant majeur à Beijing et dans d'autres villes (An et al., 2013). Une étude dans 8 pays européens montre également l'importance de l'influence des PM₁₀ sur la santé humaine (Dimitriou et al., 2013). L'exposition à long terme aux particules fines (PM_{2.5}) augmente fortement les cancers du poumon, la mortalité cardio-pulmonaire et les arrêts cardiaques, selon des études aux USA (Pope et al., 2002; Pope III et al., 2008). L'exposition aux particules fines peut également être liée aux effets néfastes observés sur le développement du fœtus (Jedrychowski et al., 2004).

La nocivité des particules est associée à certaines de leurs propriétés. Par exemple, la masse a un impact important sur la santé, mais également le nombre, la taille, la forme et la composition chimique (Saldiva et al., 2002). La masse est utilisée pour quantifier les particules les plus grosses comme les PM₁₀ et PM_{2.5}, mais le nombre est plus approprié pour quantifier les particules les plus fines. En effet, les particules fines et ultrafines sont beaucoup plus nombreuses que les particules grossières, mais ces dernières représentent une masse bien plus importante dans une atmosphère standard. La toxicité de ces particules peut donc dépendre de la masse ou du nombre, suivant la catégorie étudiée (cf. 2.1.1). Les PM₁₀ sont majoritairement arrêtées par les voies respiratoires aériennes supérieures, tandis que les PM_{2.5} pénètrent les voies respiratoires inférieures, et les particules ultrafines (UF-PM ou nanoparticules) atteignent le fond des poumons et les bronchioles. D'importantes questions concernent encore l'impact des nanoparticules sur la

santé entre autres de savoir si c'est leur taille ou leur composition chimique qui est responsable des effets mis en évidence (Kumar et al., 2010; Sioutas et al., 2005; Whitlow et al., 2011).

La composition chimique des particules joue également un rôle important sur la santé humaine. Les particules sont le résultat d'un mélange complexe de composés dont les caractéristiques physico-chimiques sont influencées à la fois par leurs sources d'émissions et par les réactions chimiques se produisant dans l'atmosphère. Parmi les espèces considérées comme jouant un rôle dans l'impact sanitaire des PM, on retrouve les métaux lourds (tels que As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se et Zn) et les polluants organiques persistants (POP) tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Järup, 2003). Le rôle des espèces en mélange est encore l'objet de nombreuses études (Tarantini et al., 2011).

La phase gaz, principalement sa composante organique représentée par les COV, renferme également des polluants toxiques pour l'homme tels que le toluène et le benzène (Vlachokostas et al., 2012). Le benzène est classé comme cancérigène par l'union européenne, mais le toluène ne l'est pas. Il a cependant des effets irritants sur la peau, les yeux et le système respiratoire. D'autres espèces comme le formaldéhyde sont également classées comme "cancérigènes certains" par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer). L'acétaldéhyde est, quant à lui, un cancérigène animal établi. D'autres composés comme le chlorure de vinyle monomère, le benzène, le 1,3-butadiène, le tétrachloroéthylène et le 1,2-dichloroéthane sont également reconnus comme étant probablement cancérigènes ou cancérigènes pour l'homme. Cette liste est loin d'être exhaustive, parmi les centaines d'espèces composant les cocktails de COV mesurés en milieux urbains.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime à 2 millions les décès prématurés dans le monde à cause de la pollution atmosphérique, dont environ 1.3 million à cause de la pollution de l'air en milieu urbain (<http://www.who.int>). La pollution urbaine a fait l'objet d'une vaste étude, Aphekom, lancée en 2008 concernant son impact sur la santé de 39 millions d'habitants dans 25 villes européennes. 9 villes françaises ont été retenues: Bordeaux, Le Havre, Lille, Lyon, Marseille, Paris, Rouen, Strasbourg et Toulouse. Les résultats donnés par l'étude estiment que 3000 décès et 1000 hospitalisations par an, dues à des problèmes respiratoires ou cardiaques, pourraient être différés ou évités si les valeurs de PM₁₀, PM_{2.5} et d'ozone respectaient les "valeurs guides" recommandées par l'OMS (Declercq et al., 2012).

En conclusion, un nombre important d'études dénonce un lien clair entre pollution urbaine et santé humaine. Cependant, ce lien a encore pu être mieux précisé, en différenciant les nombreuses sources qui participent à la constitution de la "pollution urbaine".

1.2.2. Pollution liée aux émissions véhiculaires

Une des sources majeures de la pollution urbaine est celle que constituent les transports. Les résultats d'Aphekom montrent que le fait d'habiter à proximité du trafic routier augmente de 15 à 30% les cas d'asthme chez l'enfant, ou encore les pathologies chroniques respiratoires et cardiovasculaires, notamment chez les plus de 65 ans (Declercq et al., 2012). Une étude en Angleterre affirme que les émissions dues au transport causerait

environ 7500 morts prématurées par an (Yim and Barrett, 2012). D'autres études ont montré que les individus habitant ou travaillant à proximité de grands axes routiers sont soumis à une augmentation de risques de maladies cardio-vasculaires et respiratoires, et de mortalité prématurée (Adar et al., 2007; Brugge et al., 2007; Salam et al., 2008; Samet et al., 2000). Ce constat, observé dans de nombreux types de sites, a permis de mettre en évidence que l'impact sanitaire le plus important sur les individus est dû notamment aux rejets des PM_{10} et $PM_{2.5}$ par les émissions véhiculaires. Les particules ultrafines (diamètre aérodynamique < 150 nm) et fines (diamètre < 1 μm) sont également visées. Ces particules sont l'objet d'une recherche accrue ces dernières années, tant pour leurs caractéristiques chimiques que pour leurs impacts sanitaires spécifiques.

Parmi les émissions véhiculaires, les émissions diesel sont particulièrement pointées du doigt depuis quelques années, notamment en France. En effet, elles seraient responsables d'une part importante des effets néfastes observés sur la santé humaine chez les individus vivant en proximité automobile: irritations du nez et des yeux, problèmes pulmonaires et respiratoires, maux de tête, fatigue et nausées (Matti Maricq, 2007; Sydbom et al., 2001). Plusieurs études exposant des individus aux échappements diesel ont mis en évidence une inflammation des voies respiratoires et des effets cardiovasculaires néfastes (Mills et al., 2007, 2005). Une étude a également été faite concernant la détermination de la déposition des particules diesel dans les poumons par rapport à leur nombre, leur surface et leur masse (Rissler et al., 2012). Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a récemment classé les émissions directes des moteurs diesel comme étant associés à un risque accru de cancer du poumon (Silverman et al., 2012).

Les composés organiques volatils (COV) et notamment les composés carbonylés sont également émis par les émissions véhiculaires diesel et essences (Jakober et al., 2008, 2007; Schmitz et al., 2000). De plus, ils sont reconnus comme étant les précurseurs de la formation d'aérosols secondaires. Les aérosols secondaires contribuent en grande majorité à la masse des PM_{10} (74% de la masse de PM_{10} est expliquée par les aérosols secondaires selon une étude menée par Charron en proximité automobile) et peuvent être largement responsables des dépassements de la valeur limite en PM_{10} imposée par les directives européennes (Charron et al., 2007).

En conclusion, le terme "pollution urbaine" et en particulier "pollution liée au trafic" renferme de nombreuses familles de composés particuliers et gazeux, dont beaucoup ont été mis en évidence comme toxiques pour l'homme. Cet état de fait a amené les pouvoirs publics à considérer l'urgence de la mise en place des moyens visant à réduire ce type de pollution.

1.3. Enjeux politiques

Les répercussions de la pollution atmosphérique sur la santé engendrent une pression politique importante menant à l'imposition de valeurs limites de polluants toujours plus basses. Les gouvernements des pays européens, dont la France, sont appelés à mettre en place des dispositifs concrets pour l'amélioration de la qualité de l'air que nous respirons.

1.3.1. Valeurs limites actuelles et futures des polluants

La réglementation européenne a imposé depuis de nombreuses années des valeurs limites à respecter en air ambiant. Elles concernent actuellement 13 polluants, considérés comme dangereux pour l'homme. Parmi ces polluants se trouvent les PM₁₀ et PM_{2,5}, les HAP, les métaux lourds et quelques gaz. Le tableau 1 présente les valeurs réglementaires européennes actuelles et à atteindre dans le futur concernant les PM, le tableau 2 concernant les métaux lourds, le BaP et le benzène.

PM ₁₀		
Objectifs de qualité	30	En moyenne annuelle
Valeurs limites pour la protection de la santé humaine	50	En moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 fois / an
	40	En moyenne annuelle
PM _{2,5}		
Objectifs de qualité	10	En moyenne annuelle
Valeur cible pour la protection de la santé humaine	20	En moyenne annuelle
Valeur limite pour la protection de la santé humaine	28 (pour l'année 2008)	En moyenne annuelle

Tableau 1: Seuils réglementaires PM₁₀ et PM_{2,5} dans l'air ambiant, directive 2008/50/CE, Décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 - art. 1. (Concentrations en µg/m³). Les objectifs de qualité pour les PM_{2,5} ne sont pas encore appliqués actuellement.

Polluants	Valeurs limites	Valeurs cibles (à partir du 31/12/12)
Dioxyde d'azote	40	40
Plomb (Pb)	0.5	-
Arsenic (As)	-	6
Cadmium (Cd)	-	5
Nickel (Ni)	-	20
Benzo(a)Pyrène (BaP) (utilisé comme traceur du risque cancérigène lié aux Hydrocarbures aromatiques polycycliques - HAP)	-	1
Benzène (COV)	5	2

Tableau 2: Les concentrations en dioxyde d'azote (µg/m³), arsenic, cadmium, nickel et benzo (a) pyrène correspondent à la teneur totale de ces éléments et composés dans la fraction " PM₁₀ ", en ng/m³. Le volume d'échantillonnage est mesuré dans les conditions ambiantes. Les concentrations en benzène sont en µg/m³ (Décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 - art. 1).

Les prévisions futures concernant les PM_{2,5} impliquent une réduction de l'exposition en zone urbaine par rapport aux chiffres de 2010, ou tout au moins de maintenir les valeurs obtenues en 2010 si celles-ci sont inférieures à 8.5 µg/m³. La directive européenne 2008/50/CE impose aux états membres de la Communauté Européenne de réduire les niveaux d'exposition de PM_{2,5} au-dessous de 20 µg/m³ en moyenne annuelle à partir de 2015. La France étant particulièrement visée en termes de nécessité d'amélioration de la qualité de l'air, les pouvoirs publics mettent en place des dispositifs concrets depuis de nombreuses années.

1.3.2. Réponses apportées pour améliorer la qualité de l'air

a) La réglementation sur les émissions

La problématique de la réduction des émissions véhiculaires à l'échappement a été propulsée sur le devant de la scène internationale et notamment européenne depuis une vingtaine d'années. Elle concerne les véhicules légers, les poids lourds et plus récemment les deux roues, fixant des objectifs toujours plus contraignants. Ces objectifs sont fixés par la coordination des Etats, des constructeurs automobiles et des pétroliers. Plusieurs générations de directives se sont ainsi succédées, entraînant d'importants progrès technologiques. Depuis les années 80, des normes communautaires (appelées normes Euro) de plus en plus strictes fixent des limites maximales aux rejets polluants des véhicules roulants (Texte E 3058 - COM (2005) 683 final). Ces normes sont définies dans les directives 70/220/EEC et 98/69/EC, et s'expriment en unité de masse par distance (g/km) pour les véhicules légers et en unité de masse par énergie (g/kWh) pour les poids lourds, pour des cycles de conduite bien définis. Actuellement, le véhicule le moins polluant est caractérisé par la norme Euro 5 en vigueur depuis 2011. La norme Euro 6 est prévue pour 2015, avec des émissions en particules réduites de 97% par rapport à celles d'un véhicule Euro 1 pour un moteur diesel, et des émissions en NOx réduites d'environ 80 % par rapport à un véhicule euro 3 (figure 2). Les émissions de NOx n'étaient pas encore limitées pour les normes Euro 1 et 2 des moteurs diesel et essence.

La figure 1 présente le pourcentage de réduction des émissions en CO, NOx, HC+NOx et PM pour les véhicules essence et diesel, depuis 1984. Au début des années 1980, un véhicule pouvait produire jusqu'à 50 g/km de CO (essence) ou 0,8 g/km de particules (diesel). Les normes européennes en matière de pollution locale ont permis des progrès spectaculaires depuis leur adoption en 1970 puis leur renforcement progressif. La figure 2 présente les valeurs réglementaires en fonction des normes européennes allant de Euro 1 à Euro 6.

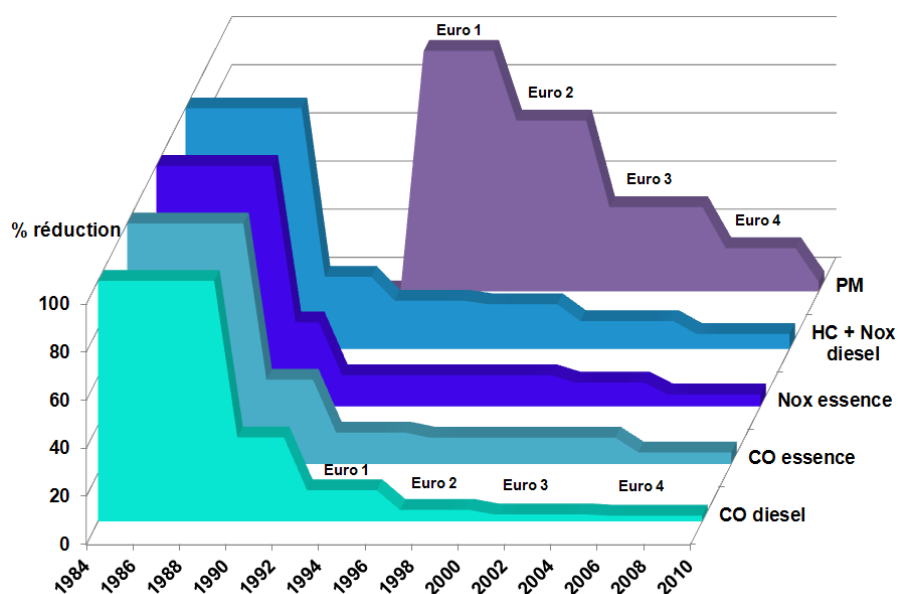


Figure 1: Evolution des normes européennes pour les véhicules légers, (d'après www.senat.fr)

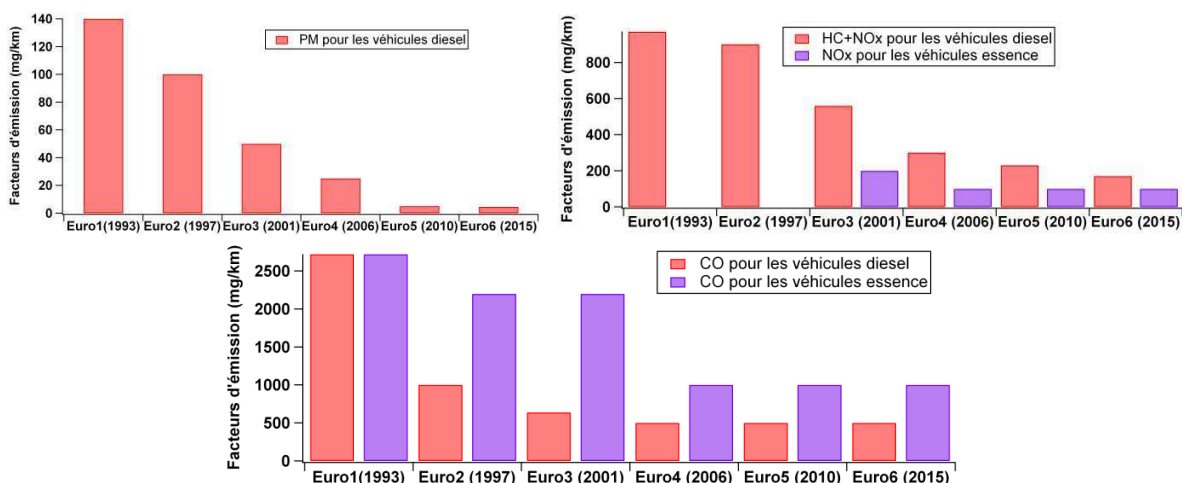


Figure 2: Réglementations européennes en fonction des normes des véhicules légers (directives 70/220/EEC et 98/69/EC). Les dates sont celles de mises en circulation des véhicules.

b) La réglementation sur la surveillance et le contrôle

En réponse aux enjeux sanitaires, la loi française sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) a été établie en 1996. Elle élargit les champs d'action des associations agréées de la surveillance de la qualité de l'air (AASQA). Les AASQA sont chargées de surveiller la pollution atmosphérique de l'air ambiant. Elles sont constituées de représentants de quatre collèges (Etat, collectivités territoriales, émetteurs de pollution atmosphérique (industriels locaux par exemple), personnalités qualifiées (consommateurs, représentants de santé...)). L'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et la DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) font partie du collège de l'Etat.

La loi LAURE impose également des systèmes de modélisation et de prévision de la pollution, dans le cadre de Plan Régional pour la Qualité de l'Air (PRQA). En complément du PRQA, il a été institué l'élaboration de Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) par le préfet pour les agglomérations de plus de 250 000 habitants et d'un Plan de Déplacement Urbain (PDU) pour les agglomérations de plus de 100 000 habitants. Le PPA rassemble les informations nécessaires à l'inventaire et à l'évaluation de la qualité de l'air dans les zones qui présentent ou risquent de présenter des niveaux de pollution atmosphérique supérieurs aux normes en vigueur, et préconise des mesures à adopter pour ramener les niveaux de concentrations en polluants dans l'atmosphère à un niveau inférieur aux normes. Le PDU vise à développer les transports collectifs et les modes de transport propres, à organiser le stationnement et à aménager la voirie (<http://www.developpement-durable.gouv.fr>). Ces plans doivent mieux mesurer l'efficacité réalisée ou attendue des actions mises en œuvre pour se conformer aux normes en vigueur et pour maintenir ou améliorer la qualité de l'air existante (Décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air).

Plus récemment, de nouveaux plans ont vu le jour suite aux "tables-rondes" du Grenelle de l'Environnement, par exemple le Plan National Santé Environnement (PNSE2 2009-2013, www.sante.gouv.fr), décliné en plan régional santé environnement (PRSE). L'un des volets de ce plan est le "plan particules" (2010), visant à réduire les émissions de particules

dans l'atmosphère de manière quasi-constante, et non simplement lors des pics de pollution. Pour cela, divers secteurs sont visés tels que les secteurs industriel, tertiaire, domestique, agricole et transport. De plus, la possibilité d'implantation des ZAPA avait été discutée, plus particulièrement pour le secteur du trafic routier.

Une réflexion concernant les zones d'action prioritaire pour l'air (ZAPA) est également en cours en France, qui reprend l'expérience développée dans de nombreux pays européens avec des LEZ (« Low Emission zone »). Ces zones permettraient notamment une réduction des niveaux de particules. Elles pourraient être instituées à titre expérimental sur une période fixée dans les communes de plus de 100 000 habitants dans lesquelles les dépassements des valeurs limites sont réguliers ou risquent de l'être. Les véhicules contribuant le plus à la pollution atmosphérique seraient interdits d'accès dans ces zones. La mise en œuvre des ZAPA est pilotée par le ministère chargé du développement durable et l'ADEME. Cependant les dispositifs ZAPA n'ont pas encore été mis en œuvre actuellement.

En conclusion, un certain nombre de dispositions efficaces ont été prises et sont encore en réflexion depuis quelques années dans le but d'améliorer la qualité de l'air dans les zones urbaines. Cependant, il reste encore beaucoup de chemin à parcourir pour des améliorations sensibles et durables. L'approfondissement des connaissances sur les émissions véhiculaires primaires et secondaires, directes et indirectes est donc primordial, afin de cibler et de préciser au mieux les processus mis en jeu et les meilleures façons de limiter les sources des différents types de polluants. La connaissance de leurs compositions et contributions à la pollution urbaine est particulièrement importante.

2. Contexte scientifique

2.1. Description d'un aérosol

Un aérosol est théoriquement défini comme une particule fine solide ou liquide en suspension dans un gaz. L'usage commun parle plutôt de l'aérosol comme d'un composant particulaire seulement, excluant ainsi la phase gaz (Seinfeld and Pandis, 2006). Dans notre étude, nous tentons d'aborder à la fois la phase gaz et la phase particulaire, de manière à avoir l'information la plus complète possible sur l'aérosol.

2.1.1. La phase particulaire

Ces particules peuvent être dites "aérosols primaires", lorsqu'elles sont émises directement sous cette forme dans l'atmosphère, ou "aérosols secondaires", lorsqu'elles sont formées par des processus de conversion gaz-particules. Leurs diamètres varient du nanomètre (nm) à une dizaine de micromètres (μm). Leurs durées de vies varient de quelques minutes à quelques semaines (Seinfeld and Pandis, 2006). Ces particules sont répandues dans une grande partie de l'atmosphère, mais les aérosols rencontrés par exemple dans la stratosphère sont nettement différents des particules troposphériques. Nous nous intéressons à l'aérosol troposphérique dans la suite de ce travail.

Aérosol troposphérique: sources

Les aérosols troposphériques proviennent de multiples sources, naturelles et anthropogéniques. Les sources naturelles incluent les poussières crustales (poussières du sol), les volcans, la mer, la combustion de biomasse (feux de forêt ou savane d'origine naturelle). Les sources anthropogéniques sont principalement classées en 5 catégories: combustion de fuel et de biomasse, industries, poussières fugitives anthropogéniques (usure des routes, des rails, constructions...), l'agriculture et le transport.

Distribution en tailles

Les particules sont souvent définies en 4 modes de taille possédant chacun une distribution log normale (figure 3):

- Le mode de nucléation comprend des particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à environ 30 nm
- Le mode Aitken comprend des particules ayant des diamètres compris entre environ 30 nm à 100 nm
- Le mode d'accumulation comprend des particules ayant des diamètres d'environ 0.1 à 2.5 μm
- Le mode grossier concerne les particules ayant un diamètre supérieur à 2.5 μm

Cependant, les gammes de tailles définissant les modes sont souvent remises en question dans la littérature. Par exemple le terme de particules ultrafines n'a pas de définition universelle, mais est largement accepté comme particules ayant un diamètre de moins de 100 nm (correspondant aux modes d'Aitken et nucléation). De même pour les nanoparticules, terme accepté comme décrivant des particules de diamètre inférieur à 50 nm (Harrison et al., 2000) ou au moins une dimension inférieure à 100 nm par référence aux nanosciences. Les gammes de tailles données ici sont en rapport avec les instruments de mesures utilisés. En effet, on trouve souvent le diamètre de coupure de 1000 nm entre mode d'accumulation et grossier dans la littérature, mais les têtes de prélèvements des préleveurs haut débit ont un diamètre de coupure de 2.5 μm . On regroupe souvent le mode de nucléation et le mode d'Aitken en un seul mode, celui des particules ultrafines. Les particules du mode d'accumulation proviennent majoritairement des processus d'évolution dans l'atmosphère. Ces particules sont formées par la condensation des sulfates, nitrates et composés organiques secondaires provenant de la phase gaz sur des particules préexistantes, mais également par la coagulation des particules plus petites. Les particules composant le mode grossier sont produites par des processus mécaniques tels que le vent et l'érosion (poussières, usure de la route, pollens...). Il est nécessaire de noter que les particules ayant un diamètre supérieur à 0.1 μm contribuent à la quasi-totalité de la masse de l'aérosol, mais sont négligeables en nombre devant les particules ayant un diamètre inférieur à 0.1 μm . Il est donc nécessaire d'étudier plus particulièrement la composition chimique des particules des modes d'accumulation et grossier, car la nocivité de ces particules est probablement également reliée à leur composition.

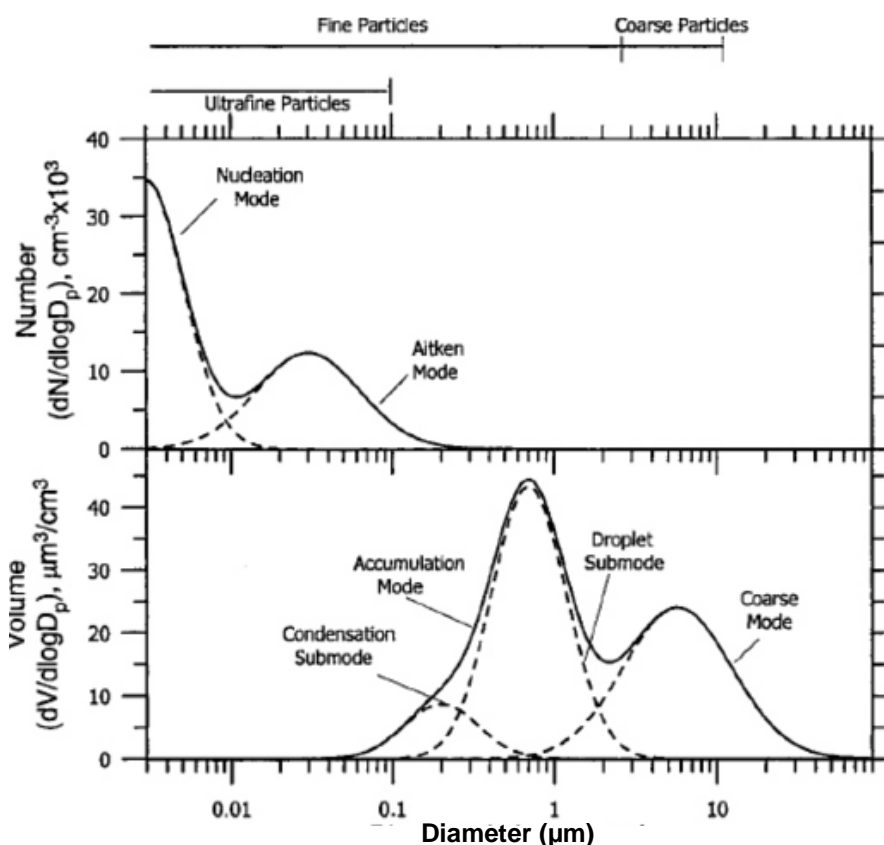


Figure 3: Distribution en nombre et en volume typique de particules atmosphériques avec les différents modes (Seinfeld and Pandis, 2006)

Composition chimique

Les aérosols sont composés d'ions, de métaux à l'état de trace, de matière carbonée, d'éléments crustaux et d'eau.

La masse de la matière carbonée peut être décomposée en deux fractions, le carbone élémentaire (EC), plutôt peu fonctionnalisé, et la matière organique (OM). L'OM est composée de centaines de composés chimiques comportant donc toutes sortes de fonction organique. Elle n'est jamais mesurée directement: elle est déduite de la mesure de la masse de carbone organique (OC), assortie ensuite d'un coefficient pour tenter de prendre en compte les autres atomes composant l'OM. Dans la mesure où il y a donc un continuum entre EC et OM, la distinction entre les deux n'est pas évidente à effectuer. Elle est principalement basée sur des considérations analytiques de décomposition thermique, et constitue donc une définition opérationnelle (Birch and Cary, 1996; Cavalli et al., 2010).

Le carbone élémentaire, appelé également "black carbon" (s'il est mesuré par des méthodes optiques) ou carbone suie (dans le langage courant), est doté d'une structure s'apparentant à celle du graphite impur, car il est théoriquement constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Il est défini comme la fraction réfractaire (non-volatile) de la composante carbonée en raison de sa résistance aux températures élevées. Il absorbe fortement les radiations appartenant au visible et à l'infrarouge proche. Il est produit par toutes sortes de combustions, mais la combustion incomplète de fuel fossile et celle de la biomasse en sont les sources majeures. Il est donc

souvent apparenté aux suies émises lors de ces combustions, bien qu'elles soient également constituées d'une part significative de carbone organique.

Le carbone organique (OC) est défini comme étant le contenu en carbone fonctionnalisé de tous les composés organiques particuliers constituant la matière organique (OM) de l'aérosol. La mesure de l'OC est une mesure globale, qui représente la masse de carbone associée aux composés organiques particuliers. Elle ne prend donc pas en compte la masse totale des composés organiques collectés, contenant également des molécules constituées d'atomes de soufre, azote, oxygène, hydrogène et autres. Un facteur de correction est donc nécessaire pour déterminer la masse totale de la matière organique. Ce facteur est basé sur l'estimation du poids moléculaire moyen par poids d'atome de carbone pour l'aérosol organique (OM/OC). Ce facteur est habituellement estimé à 1.4 pour un aérosol urbain mais n'est pas toujours le plus approprié, car il dépend de plusieurs autres facteurs (contributions des sources présentes, degré d'oxydation de l'aérosol...). Il est donc souvent compris entre 1.2 et 1.8 (Turpin and Lim, 2001). Il peut même atteindre une valeur de 2.5 lorsqu'il y a formation d'aérosol secondaire (Aiken et al., 2008). L'approche de la matière carbonée utilisée dans notre étude comprend une approche globale de l'OC, mais également une approche détaillée de "spéciation chimique".

L'aérosol urbain présente généralement une composition chimique assez spécifique. Les PM_{10} et $PM_{2.5}$ y sont majoritairement composées de matière organique (OM), de sulfate et de nitrate, et d'une part non négligeable de poussière minérale pour les PM_{10} (Putaud et al., 2004; Van Dingenen et al., 2004). La figure ci-dessous présente la composition des $PM_{2.5}$ à Marseille en juillet 2008, obtenue dans le cadre du programme ADEME FORMES (Fraction organique des aérosols-Méthodologie d'estimation des sources). La fraction $PM_{2.5}$ est constituée d'une majorité d'OM (45%), suivie par les ions majeurs et par le carbone élémentaire (EC). La fraction crustale constituée par les métaux est relativement faible pour les $PM_{2.5}$.

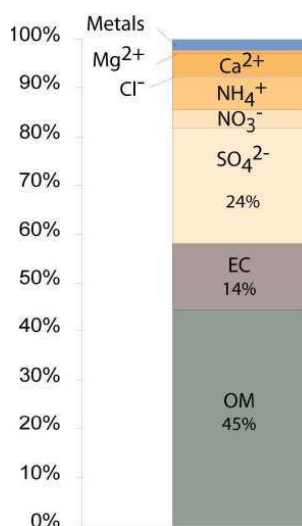


Figure 4: Bilan de masse moyen des $PM_{2.5}$ à Marseille en juillet 2008 (Jaffrezo, 2010)

Les ions majeurs qui composent l'aérosol sont SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} . Ils peuvent provenir de plusieurs sources différentes, telles que l'oxydation des composés

anthropiques ou naturels pour les trois premiers et de sources crustales, marines et combustion de biomasse pour les derniers. Les sources de métaux seront détaillées en 2.2.

2.1.2. COV et COVO

Le terme « composés organiques volatils » (COV) est utilisé pour désigner tout composé contenant du carbone et de l'hydrogène se trouvant en phase gaz atmosphérique, en excluant CO, CO₂ et CH₄ (Seinfeld and Pandis, 2006). On les définit également comme ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0.01 kPa pour une température de 293.15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières (1999/13/CE). Ainsi, ils peuvent également être définis par leur points d'ébullition, se situant entre 50°C et 260°C (Jun-lin et al., 2012; Katsoyia nnis et al., 2008). On parle plus précisément de COVNM (composés organiques volatils non méthaniques), le méthane étant exclu en raison de sa faible réactivité et de sa non-dangerosité vis-à-vis de la santé humaine. Les familles de composés qui contribuent pour la plus grande part aux émissions nationales totales sont les alcanes, les alcènes et les aromatiques. Les composés carbonylés sont des composés organiques volatiles oxydés (COVO). Compte tenu de leur grande réactivité photochimique et des risques sanitaires associés à certains d'entre eux, tels que le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde, les COVO sont particulièrement intéressants à considérer.

Sources de COV

Les sources de COV et notamment des aldéhydes sont multiples. Ci-dessous, un résumé des différentes sources apportant des composés carbonylés.

Les secteurs résidentiel et tertiaire, au travers du chauffage notamment, apportent une quantité importante de COV. Ce serait la première source anthropique en France.

- Chauffage au fioul : grande quantité de composés oxygénés, notamment des aldéhydes et des alcanes légers (C2-C5).
- Chauffage au gaz naturel : alcanes légers et formaldéhyde (Passant, 2002)
- Chauffage au bois : benzène, éthylène et éthanol

L'industrie manufacturière : l'utilisation de COV est répertoriée dans les domaines aussi variés que le traitement de surface, le dégraissage, la fabrication de peintures, colles et encres, l'imprimerie, la pétrochimie, l'extraction en pharmacie, l'industrie du caoutchouc et du pneumatique, les textiles, le nettoyage à sec, et, enfin, l'agroalimentaire. Les composés principaux sont les alcools (éthanol et isopropanol), mono-terpène, acétone, 1-propanol, 2-butanol (Passant, 2002).

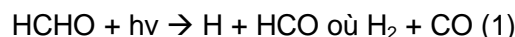
La source que représente le transport routier voit la baisse la plus importante des émissions de COV depuis 1990, reflétant les volontés politiques de réduction des émissions automobiles. 35 % des COV émis par un moteur diesel seraient des COV oxygénés, dont des composés carbonylés, contre seulement 1.7 % pour les moteurs essence (Detournay et al., 2011). Les composés majoritaires émis sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et la 2-butanone. Les autres composés carbonylés émis peuvent varier très fortement selon le type de moteur et d'essence testés (Grosjean et al., 2002; Kean et al., 2001; Viskari et al., 2000). Nous y reviendrons largement dans la suite de ce travail.

Les sources biogéniques, notamment celles liées à la végétation, sont considérées comme les sources majeures d'émissions de COV dans l'atmosphère (Detournay et al., 2011). Les composés carbonylés, suivis par l'isoprène, les monoterpènes et les alcools, peuvent être émis en quantités importantes par les végétaux, en particulier l'acétone et le formaldéhyde (Kesselmeier and Staudt, 1999; Reissell et al., 1999; Schade and Goldstein, 2006). Des quantités significatives d'aldéhydes de C₆ à C₉ peuvent être émises directement par les végétaux (Ibrahim et al., 2010).

Les sources secondaires sont sans doute les sources les plus complexes et encore les moins connues malgré le nombre important d'études faites sur le sujet. En effet, une fois émis dans l'atmosphère, les COV primaires peuvent se dégrader par réaction avec des radicaux OH (qui est généralement la plus importante des voies de transformation) ou encore par photolyse. Les produits obtenus forment à leur tour d'autres COV (Atkinson and Arey, 2003; Atkinson, 2000; Possanzini et al., 2002). Les composés carbonylés, notamment le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, peuvent également être dégradés dans l'atmosphère, mais aussi produits par la dégradation d'autres composés. Par exemple, le formaldéhyde peut être formé à partir de l'oxydation photochimique des composés organiques volatiles (COV) d'origine naturelle (méthane, isoprène...) dans la troposphère, de même que l'acétaldéhyde (Possanzini et al., 1996; Viskari et al., 2000).

Impact des COV issus des émissions véhiculaires dans l'atmosphère

Une fois émis dans l'atmosphère, les composés carbonylés provenant de la combustion incomplète dans un moteur automobile subissent plusieurs processus de transformation. Ces transformations sont principalement dues à leur oxydation à partir de trois oxydants majoritaires présents dans l'atmosphère : les radicaux HO° et NO₃°, ainsi que O₃. La réaction entre un COV et un radical donne un radical alkyl. Ce radical, après plusieurs transformations, se dégrade soit en formaldéhyde, soit en un autre radical alkyl à chaîne carbonée plus courte. Le cycle recommence alors (Atkinson and Arey, 2003). Une fois dégradés, les COV (notamment les carbonylés) sont une source non négligeable de radicaux OH. A titre d'exemple, le formaldéhyde peut se photolyser en radicaux (Finlayson-Pitts and Jr, 1999):



Les radicaux H et HCO réagissent ensuite avec l'oxygène pour donner HO₂°, puis HO°. De plus, ils participent à la formation d'espèces secondaires. En effet, l'ajout d'un groupement oxygéné suite à l'oxydation d'un COV entraîne une diminution importante de sa volatilité (Kroll and Seinfeld, 2008). La formation d'aérosols secondaires est alors enclenchée par celle des composés semi-volatils. Les COV ont également un rôle important dans la production de l'ozone troposphérique : Ils réagissent avec NO, ce qui entraîne la formation de NO₂. Ce dernier, après plusieurs réactions produisant NO et O, engendre la formation de l'ozone troposphérique.

En résumé, les composés carbonylés sont une source potentielle de radicaux OH et entrent dans la production d'ozone troposphérique. Ils forment également des composés carbonylés secondaires.

Durée de vie des COV

Contrairement aux particules, les gaz ont une durée de vie variant de la seconde à plus d'une centaine d'années (Seinfeld and Pandis, 2006). Le tableau ci-dessous présente les durées de vie des différents composés carbonylés analysés dans notre étude. La dégradation des aldéhydes par les radicaux OH ainsi que la photolyse sont les principales voies de dégradation de ces composés (Atkinson, 2000). Le formaldéhyde en particulier, qui a une durée de vie très courte de 4h, se dégrade préférentiellement par photolyse. Le méthylglyoxal est également remarquable par sa durée de vie réduite par la photolyse à 2h. Grâce à sa durée de vie relativement longue (53 jours), l'acétone est par contre facilement transportée loin de ses sources de production. Il n'est donc pas un traceur particulièrement intéressant pour les émissions automobiles directes contrairement au formaldéhyde, pour lequel des pics de trafic pourraient être reconnaissables en proximité automobile.

COVO	Durée de vie avant réaction avec :			
	OH	NO ₃ (nuit)	O ₃ (jour et nuit)	Photolyse
Formaldéhyde	1.2 day	80 day	> 4.5 yr	4 h
Acétaldéhyde	8.8 h	17 day	> 4.5 yr	6 day
Butanal	5.9 h	-	-	-
Benzaldéhyde	11 h	18 day	-	-
Acétone	53 day	> 11 yr	-	60 day
Glyoxal	1.1 day	-	-	5 h
Méthylglyoxal	9.3 h	-	> 4.5 day	2 h

Tableau 3: Durées de vie calculées pour certains COV oxydés (COVO) (Atkinson, 2000). En rouge, les durées de vie les plus courtes.

2.2. Les émissions à l'échappement

2.2.1. Bref historique

Deux types de travaux concernant spécifiquement les émissions véhiculaires à l'échappement sont généralement utilisés dans la littérature: les études sous tunnel et les études sur banc à rouleau. Des études en bord de route sont aussi disponibles.

La source majoritaire sous tunnel étant celle du trafic, cela permet une caractérisation chimique fine des particules et gaz des émissions diesel et essence. Une des premières études de ce genre a été faite dès les années 80 (Allegheny et Tuscarora Mountain tunnels) (Pierson and Brachaczek, 1982). La composition du trafic étant particulièrement changeante dans ce tunnel, la distinction des sources diesel et essence a été possible dans cette étude.

D'autres travaux de recherche sous tunnel ont suivi, en Suisse en 1993 (Weingartner et al., 1997) puis en 2008 avec la mise en place des instruments on-line, permettant de suivre l'évolution de certaines espèces par rapport au trafic en temps réel (Chirico et al., 2011), à San Francisco en 1997 et 2006 (Ban-Weiss et al., 2008; Kirchstetter et al., 1999), aussi en Californie en 2004 (Geller et al., 2005). Dans ce type d'étude, la différenciation du trafic peut généralement être faite entre les véhicules légers et les véhicules lourds, et les parcs roulants spécifiques peuvent aussi donner des informations différenciées, comme en Suisse où il est composé d'une grande majorité de véhicules essence. Concernant les études américaines, environ 90% des véhicules légers sont des véhicules essence, alors

que les poids lourds ont des moteurs diesel. De cette manière, il est possible de différencier les émissions diesel et essence. En France, une seule étude a été réalisée en 2008 dans un tunnel à Marseille, mettant en place des prélèvements permettant la composition chimique détaillée des particules primaires $PM_{2.5}$ et PM_{10} avec un focus spécifique sur la spéciation des composés organiques (El Haddad et al., 2009).

Nos travaux de recherche ont été effectués dans le but de mettre en évidence des traceurs concernant les émissions véhiculaires à l'échappement. Les études sur banc à rouleau sont également nécessaires pour ce type de recherche. De très nombreuses publications sur les travaux de ce type ont été présentées dans les décennies précédentes, mais elles concernent pour la plupart des véhicules qui ne sont plus les meilleurs représentants du parc roulant actuel (Schauer et al., 2002b, 1999). Des études américaines plus récentes ont été faites, mais concernent des véhicules bien représentés dans le parc roulant américain (Biswas et al., 2009, 2008). D'autres travaux sont disponibles mais ils mettent en jeu des véhicules relativement âgés, le plus récent datant de 1998 (Nelson et al., 2008a). En Thaïlande, Oanh et ses collaborateurs ont utilisé plusieurs véhicules dont le plus récent est un véhicule de norme Euro 2 (Oanh et al., 2010). Une étude assez récente concernant les COV et notamment les aldéhydes, dans le cadre du projet ARTEMIS (visant à développer et améliorer les méthodes européennes d'estimation d'inventaire des émissions de polluants des différents modes de transport en Europe (André, 2004; Boulter and Mccrae, 2007)), a été faite en France avec des véhicules diesel et essence dont les plus récents sont des véhicules de norme Euro 3 (Caplain et al., 2006).

Finalement, un troisième type d'étude des émissions véhiculaires est effectué en bord de route où le passage des véhicules est particulièrement intense. Ce type de travail de recherche a été largement abordé durant ces dernières années, mais il implique des mesures en conditions réelles, amenant ainsi la question de la transformation et du devenir des espèces chimiques dans l'atmosphère (Charron and Harrison, 2005; Charron and Harrison, 2003; Harrison et al., 2004). Cependant, il permet également de tenir compte non seulement des espèces chimiques rejetées par les émissions véhiculaires à l'échappement mais également celles issues des émissions véhiculaires hors échappement (cf. 2.3).

La recherche de traceurs spécifiques des différents types d'émissions est nécessaire pour la déconvolution des sources de particules. L'approche standard concernant la composition des émissions véhiculaires à l'échappement est l'analyse chimique off-line, même si maintenant de plus en plus d'études sont faites avec des mesures on-line. Plusieurs étapes sont nécessaires, telles que la collection de la matière particulaire (PM) des émissions véhiculaires sur des filtres, l'extraction des PM et enfin leur analyse. Le paragraphe suivant résume les principaux traceurs reconnus dans la littérature concernant les émissions à l'échappement.

2.2.2. La composition chimique des émissions à l'échappement

Il est bien connu que les émissions véhiculaires diesel émettent une plus grande quantité de particules en masse que les véhicules à moteur à essence. Cependant, ceux-ci en émettent malgré tout. Harris a montré que lors d'un cycle FTP (transient federal test procedure) sur un banc à rouleau, des véhicules diesel émettent environ 30 à 50 mg/km alors que des véhicules essence émettent de l'ordre de 0.5 à 2.5 mg/km (Harris and Maricq,

2001). Ces données, maintenant anciennes, sont obtenues pour le parc automobile américain, avec des véhicules âgés d'une dizaine d'années. Avec l'apparition des filtres à particules pour les véhicules diesel, ceux-ci ont vu leurs émissions diminuer d'environ 95% (Matti Maricq, 2007). La section ci-dessous concerne la formation des particules lors de la combustion dans un moteur diesel, celle-ci étant assez bien décrite dans la littérature.

Les particules des émissions diesel sont principalement formées de composants carbonés solides et de suies agglomérées (EC), ainsi que de composés organiques (OC) et soufrés adsorbés ou condensés, d'ions solubles dans l'eau et de résidus de métaux (Schauer and Cass, 2000; Schauer et al., 1999).

La combustion incomplète du carburant et d'huiles lubrifiantes dans les cylindres s'opère dans des zones localisées dites "riches" dans lesquelles la proportion de carburant est plus importante que celle du dioxygène. C'est donc dans ces zones, pour lesquelles la température est extrêmement élevée (~600°C) par rapport aux températures ambiantes, que les particules primaires de carbone élémentaire sont formées à l'intérieur de la chambre de combustion du moteur (Johnson and Kittelson, 1996). Les sphérules de suies formées (ou particules de suies primaires) sont de tailles 10-30 nm, et elles s'agglomèrent ensuite pour former des agglomérats de 0.1 à 10 µm dans le moteur (van Setten et al., 2001). La présence du carbone organique en phase gaz est principalement due aux huiles lubrifiantes provenant des parois des cylindres, brûlées incomplètement (Kittelson et al., 2006). L'acide sulfurique et les composés à l'état de trace tels que les métaux sont également présents et ont une part significative à la masse totale de PM (Biswas et al., 2009).

Lors de la combustion, les composés organiques les plus lourds passent rapidement de la phase gaz à la phase particulaire avant la sortie des gaz d'échappement. Deux voies de condensation sont alors possibles (figure 5): la première est l'adsorption de ces particules sur les particules déjà existantes, la seconde est la condensation des gaz semi-volatils, menant à la formation de nouvelles particules par nucléation. La première voie est privilégiée car les particules solides déjà existantes sont présentes en forte concentration. On assiste alors à la formation de plus "grosses" particules constituant le mode d'accumulation (Burtscher, 2005).

Les composés métalliques, provenant de l'usure des surfaces en frottement dans le moteur, des huiles lubrifiantes et du carburant imbrûlés sont pyrolysés ou partiellement oxydés. Ils participent fortement à la proportion de composés inorganiques dans les émissions, part qui reste généralement relativement faible (Kittelson, 1998; Rogge et al., 1993a). Cependant, cette proportion varie en fonction du type de moteur, des additifs présents dans les huiles lubrifiantes et dans le carburant, de la composition de la métallurgie des systèmes d'échappement. Les sulfates sont également présents dans les émissions diesel, dus à l'oxydation des composés soufrés organiques. En réagissant avec l'eau provenant de la combustion dans le moteur, ils forment des gouttelettes d'acide sulfurique. Les normes concernant le contenu en soufre des carburants diesel sont devenues très contraignantes. On tend à l'éliminer complètement des carburants car les composés secondaires formés sont particulièrement toxiques (Kampa and Castanas, 2008).

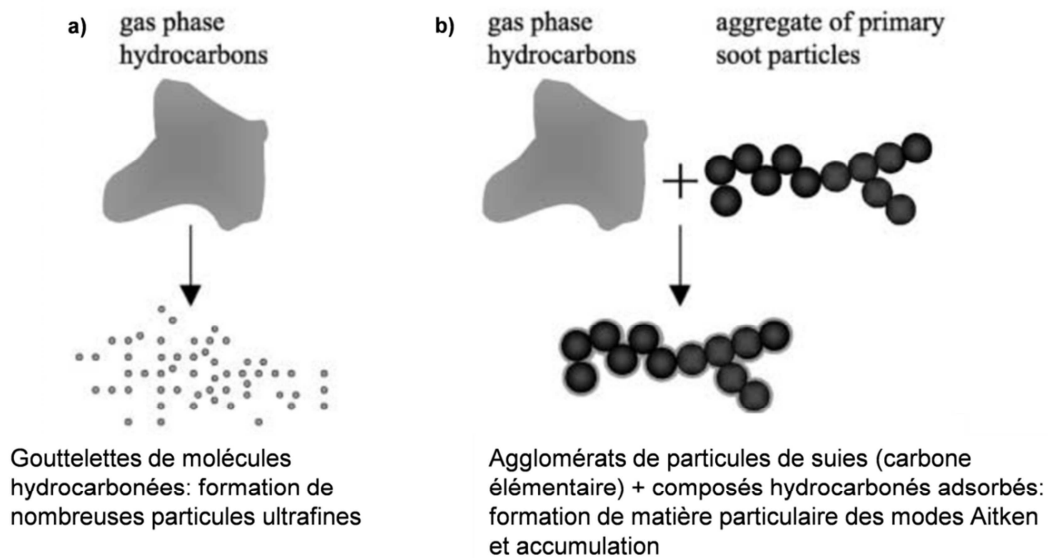


Figure 5: Illustration des mécanismes de transformation gaz-particules qui peuvent se produire dans les gaz d'échappement des émissions diesel: a) nucléation, b) condensation (van Setten et al., 2001).

Une autre raison majeure de son élimination des carburants est leur incompatibilité avec le fonctionnement des catalyseurs. Cependant, le soufre se retrouve non seulement dans le carburant mais également dans la plupart des lubrifiants employés pour protéger les moteurs de l'usure. Lorsque cette huile pénètre dans la chambre de combustion, le soufre peut s'introduire dans le système d'échappement. Si les niveaux de soufre dans les carburants chutent, l'impact relatif de celui-ci dans les huiles moteur augmente (rapport du groupe de travail sur le soufre du Partenariat pour des Carburants et des Véhicules Propres (PCFV), <http://www.unep.org/transport/pcfiv>).

Lors du refroidissement des émissions en sortie du pot d'échappement, la pression partielle d'une partie des composés carbonés approche de leur pression de vapeur saturante. Ces espèces s'adsorbent alors sur les particules (en grande partie constituées de carbone élémentaire) déjà existantes. Lorsque le ratio de la pression partielle à la pression de vapeur saturante est proche de 1, la nucléation peut remplacer l'adsorption. Ainsi, la concentration de particules préexistantes va largement déterminer le devenir des semi-volatiles.

Il est important de souligner ici que lors de cette deuxième phase (en champs proche), la dilution et le refroidissement des gaz d'échappements n'entraînent pas d'accroissement de la masse des particules en sortie des gaz d'échappements. Au contraire, la masse des particules a tendance à diminuer avec l'augmentation de la dilution dans les gaz d'échappements en sortie du moteur. En effet, les composés organiques semi-volatils (COSV) présents lors de la combustion se trouvent soit dans la phase particulaire, soit dans la phase gazeuse. Plus la dilution augmente et plus les processus d'équilibre vont faire que ces COSV se retrouvent en phase gazeuse (Lipsky and Robinson, 2006). Cependant, si la masse n'augmente pas, c'est le nombre de particules ultra-fines qui croît. La voie privilégiée cette fois est donc la formation de nouvelles particules par nucléation (Jacobson and Seinfeld, 2004). Ces particules nouvellement formées sont très petites (entre 3 et 30 nm),

elles contribuent au nombre de particules mesurées. Un mélange de composés carbonés adsorbés sur des particules existantes et de nouvelles particules formées par nucléation est ainsi créé (Johnson and Kittelson, 1996; Seto et al., 2013; Shi et al., 2001). Ces observations s'appliquent également aux émissions essences, mais beaucoup moins d'études sont disponibles. Elles sont connues pour émettre un nombre total de particules beaucoup plus faible que les émissions diesel (Kittelson, 1998), mais des concentrations plus élevées de particules très fines que les émissions diesel (Maricq et al., 1999a, 1999b).

Les émissions véhiculaires se distinguent par quatre gammes de tailles de particules (figure 6). Le mode de nucléation, constitué par les particules inférieures à 50 nm (nanoparticules), contient typiquement 1 à 20 % de la masse en particules et plus de 90% du nombre de particules (Harrison et al., 2000). Une étude en bord de route, menée par Charron et Harrison de 1998 à 2001 à Londres, a permis de mettre en évidence que les particules ayant un diamètre de 11 à 30 nm sont issues de processus de nucléation dus à la dilution et au refroidissement des gaz d'échappement véhiculaires émis dans l'atmosphère (Charron and Harrison, 2003). C'est le mode d'accumulation, constitué par les particules ultrafines et fines ($PM_{2.5}$), qui contient la quasi-totalité de la masse de particules. En effet, ce mode est le résultat de la condensation des gaz d'échappement sur les particules déjà existantes provenant du mode de nucléation, mais également de particules émises par les processus de combustion. Les particules du mode grossier (PM_{10}) sont les particules déposées sur les parois du cylindre et sur les surfaces du système d'émissions, ré entrainées par la suite (Kittelson, 1998).

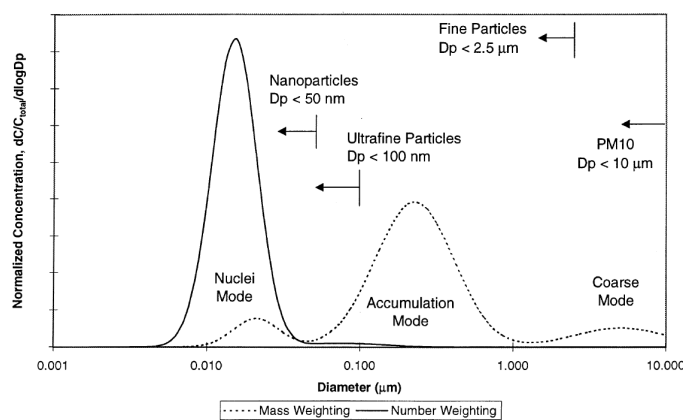


Figure 6: Distribution en taille typique des émissions véhiculaires diesel, à la fois en masse et en nombre (Kittelson, 1998)

Plusieurs facteurs peuvent influencer la distribution en taille des particules émises par les moteurs. D'après une étude faite sur un moteur diesel, Dong et al (2013) ont mis en avant l'influence des propriétés physiques et chimiques de l'huile lubrifiante utilisée sur les émissions particulaires. Les huiles lubrifiantes influencent la composition de ces particules et également la formation des nanoparticules. Cependant, les huiles ont une composition tellement complexe qu'il est difficile de déterminer leurs effets exacts sur les particules (Dong et al., 2013; Fushimi et al., 2008). Les caractéristiques du moteur, ainsi que le cycle de conduite influencent également fortement la distribution en taille des aérosols (Kittelson et al., 2006). Ce type de mesure est aussi complexe à réaliser et est sujet à de nombreux artéfacts (Maricq et al., 1999a).

La distance à la source d'émission joue également un rôle sur la distribution en taille des particules. En effet, il est connu que le nombre de nanoparticules (<50 nm) décroît avec l'augmentation de la distance par rapport à la source d'émission, ce qui implique que la durée de vie de ce mode est très courte (Fushimi et al., 2008). Jacobson et al avancement plusieurs hypothèses par rapport à ce constat. Premièrement, le phénomène de dilution peut être plus important que la coagulation pour la réduction du nombre total de particules près d'une source d'émission. L'importance relative de la dilution par rapport à la coagulation dépend de la concentration près de la source d'émission (Jacobson and Seinfeld, 2004). Elle n'a un rôle que lorsque les concentrations sont élevées et/ou les particules très petites. Deuxièmement, les nanoparticules liquides peuvent se transformer presque immédiatement en composés semi volatils à l'émission sous l'effet de la dilution. Cela provoque alors une diminution de la taille des particules, favorisant le phénomène de coagulation de celles-ci (Jacobson et al., 2005). Cependant, le phénomène n'est pas encore bien compris: ainsi, ni la condensation, ni l'évaporation complète, ni la coagulation seule, ni la dilution des petites particules préférentiellement ne peuvent expliquer complètement cette évolution en champs proche.

2.2.3. Systèmes de post-traitement des gaz d'échappements

De nombreux systèmes de post-traitement des gaz d'échappements ont été mis en place sur les moteurs diesel et essence de manière à respecter les normes imposées en Europe. Ces systèmes ont pour but de réduire les émissions polluantes, notamment les particules et les NOx, en améliorant la combustion qui est la plupart du temps incomplète. Cependant, l'optimisation du processus de combustion dans les moteurs ne réduit pas seulement les émissions en particules, mais change également leur composition chimique. On observe notamment que, globalement, la fraction volatile est de plus en plus importante et que les particules ultrafines sont de plus en plus nombreuses.

Les filtres à particules (FAP) ont été adaptés sur les motorisations diesel en complément du pot catalytique. Ils sont obligatoires en France et en Europe depuis 2011. Ces filtres permettent l'élimination de plus de 95 % en masse des particules les plus grosses (PM_{2.5} et PM₁₀) (Geller et al., 2006). Cependant, les composés organiques volatils ne sont pas arrêtés par ce filtre et, n'ayant plus de particules existantes sur lesquelles ils peuvent se condenser, ils ont tendance à former de nouvelles particules plus petites (<50 nm), par nucléation (Maricq, 2007). La figure 7 présente une distribution en taille des particules diesel permettant de mettre en évidence la réduction en nombre (et dans ce cas aussi en masse) des particules issues du mode d'accumulation pour les émissions d'un poids-lourd diesel avec FAP. Cependant, on observe que les particules du mode de nucléation sont beaucoup plus nombreuses dans la configuration avec FAP. De plus, certains catalyseurs mis en place pour la régénération du filtre et se trouvant dans le pot catalytique amorcent l'oxydation des gaz, ce qui accentue encore la nucléation. Les particules ainsi formées sont principalement constituées de composés organiques (Biswas et al., 2009).

Ces processus de catalyse dans le système d'échappement peuvent aussi synthétiser de nouveaux composés qui ne sont pas présents dans les émissions initiales. Ces composés secondaires rassemblent notamment les HAP, les nitro-HAP volatils et les furanes. Les additifs à base de cuivre peuvent mener à la formation de dioxines (Mayer et al., 2003). Heeb et al. ont montré que si la formation de HAP a diminué d'environ 40 à 90 %

avec l'introduction de certains systèmes de FAP, celle de certains nitro-HAP a augmenté de 20 à 100 % (Heeb et al., 2008).

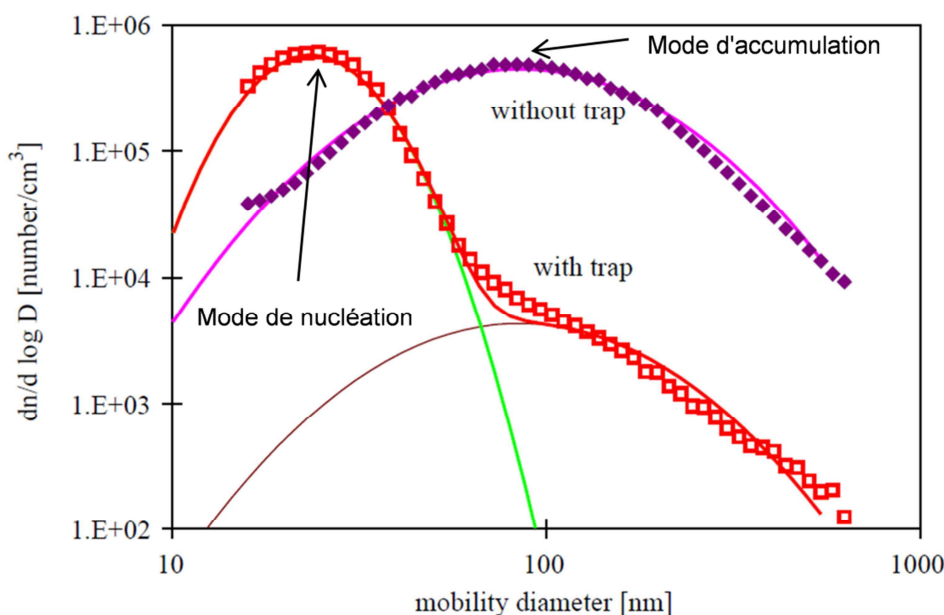


Figure 7: Distribution en tailles de particules issues des émissions diesel d'un poids lourd diesel équipé d'un filtre à particules. Les résultats avec et sans FAP sont montrés ici (Burtscher, 2005).

Le système de recirculation des gaz d'échappements (EGR) permet de réduire de manière significative les émissions de NO_x , en ré-injectant une partie des gaz d'échappement dans le collecteur d'admission afin d'améliorer la combustion. Cependant, plusieurs effets encore mal compris ont été mis en évidence, notamment une diminution de la température de combustion, une diminution de la concentration de dioxygène nécessaire à la combustion, une modification du processus de combustion, l'augmentation de la formation de suies impliquant des problèmes d'encrassement des vannes, et à long terme l'augmentation de la masse de particules émises ainsi qu'une augmentation du délai d'auto-inflammation (Hussain et al., 2012; Maiboom et al., 2008).

Un nouveau système de réduction des émissions de NO_x est en cours d'optimisation. Il s'agit de la réduction catalytique sélective (SCR en anglais). Elle est déjà appliquée aux poids lourds depuis 2008, mais pas sur les véhicules légers. Elle est prévue en Europe pour les véhicules euro 6 en 2014.. Cependant, elle entraîne un surcoût important. Le principal but de ce système est de réduire les émissions de NO_x par ajout d'un agent réducteur, l'ammoniac par exemple (Biswas et al., 2008; Russell and Epling, 2011).

Peu d'études ont été faites sur la composition des émissions chimiques en sortie des véhicules dotés de tels systèmes de post-traitement (Clairotte, 2012). Biswas et ses collaborateurs ont mis en évidence une remarquable réduction des émissions de PM (>90%), mais une augmentation considérable des particules du mode de nucléation. De plus, une concentration importante de sulfate et même d'ammonium a été retrouvée dans les émissions, ce qui supposerait que ces composés soient majoritairement à l'origine de la nucléation des particules (Biswas et al., 2009, 2008).

2.2.4. Traceurs des émissions véhiculaires à l'échappement

Afin d'essayer de distinguer les différentes sources véhiculaires parmi les nombreuses autres sources d'émission contribuant aux atmosphères ambiantes, il est nécessaire d'identifier quelques composés typiquement émis par ce type de sources. Certaines espèces chimiques sont émises par une seule source, ce sont les composés traceurs. On peut parler d'indicateur si, bien que moins spécifiques, elles sont quand même émises majoritairement par un type de source. On peut aussi créer des profils chimiques types avec la contribution d'un panel d'espèces un peu moins spécifiques, permettant ainsi de distinguer les sources entre elles. L'utilité d'un traceur d'une source dépend en général du fait qu'il soit émis par cette seule source mais également de sa conservation dans l'atmosphère (i.e. sa volatilité et sa réactivité) par rapport aux autres composés primaires émis par la même source (Ruehl et al., 2010).

Dans la suite de ce paragraphe, nous discutons des différents composés traceurs des émissions véhiculaires, mais aussi des autres espèces émises par les sources véhiculaires, qui ne sont pas des traceurs spécifiques: ils apparaîtront dans les profils chimiques de ces sources. La première partie est dédiée à la phase particulaire, la seconde à la phase gazeuse.

Traceurs et indicateurs particuliers

L'un des indicateurs les plus connus et reconnu par la communauté scientifique est le carbone élémentaire (EC, ou BC : Black Carbon). Quasiment inerte chimiquement, non-volatil et absorbant les radiations appartenant au visible et à l'infrarouge, l'EC est doté de propriétés qui le définissent comme traceur des processus de combustion, et très bon indicateur des émissions véhiculaires. Le ratio EC/OC est également un bon indicateur des émissions diesel en particulier (El Haddad et al., 2009). Dans son étude, Bond annonce que la quantité de BC rejeté dans l'atmosphère a augmenté presque linéairement de 1850 à 2000. Les émissions de biofioul (combustion de biomasse) et de charbon ont contribué à la plus grande fraction des émissions de BC jusqu'en 1975, puis les émissions des véhicules diesel ont contribué à la fraction majeure de ces émissions à partir de 1990 (Bond et al., 2007). En 1991, Hamilton et ses collaborateurs montrent que plus de 70% du carbone élémentaire se trouvant dans l'atmosphère provient des particules émises par les transports, et notamment par les véhicules diesel (Hamilton and Mansfield, 1991). Plusieurs études montrent l'influence prédominante des émissions diesel sur la concentration du carbone élémentaire, notamment sous tunnel, les jours ouvrés durant lesquels la proportion de poids lourds est beaucoup plus importante que les weekends (Chirico et al., 2011; Grieshop et al., 2006). Des mesures de BC ont également été effectuées à l'intérieur des véhicules, montrant que les concentrations les plus élevées en BC étaient observées lorsque le véhicule testé suivait un véhicule diesel (Fruin et al., 2004).

Certains traceurs organiques sont spécifiquement utilisés dans les modèles statistiques de différenciation des sources des aérosols carbonés (Lin et al., 2010; Schauer et al., 1996a). Le carbone organique (OC) des émissions véhiculaires est particulièrement intéressant à étudier car il est composé de plusieurs centaines de composés, incluant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés, dont certains sont reconnus pour être potentiellement cancérigènes pour l'homme. Le catalyseur des véhicules

diesel permet de réduire considérablement la fraction d'OC des particules (Ålander et al., 2004). Les composés connus présents dans la phase organique sont les HAP, les alcanes, les hopanes et les stéranes.

Les composés hydrocarbonés (alcanes) des émissions diesel ont des chaînes carbonées plus longues que ceux des émissions essence. Pour ces dernières, les chaînes carbonées à 12 carbones (C₁₂) sont en général les plus longues qui sont observées, alors que pour celles des émissions diesel, elles sont plutôt autour de 15 carbones et jusqu'à plus de 25 carbones (Johnson and Kittelson, 1996; Schauer et al., 2002b, 1999). Ainsi, les émissions diesel peuvent être distinguées des émissions essence par leurs taux élevés d'alcanes lourds, ainsi que par une plus forte proportion de phytane et de pristane. Les profils chimiques établis par Schauer (figure 8) nous montrent également que les alcanes inférieurs à C₁₉ (nonacosane) se trouvent principalement en phase gaz, alors que ceux supérieurs à C₂₀ (eicosane) sont principalement en phase particulaire, pour les émissions essence comme pour les émissions diesel.

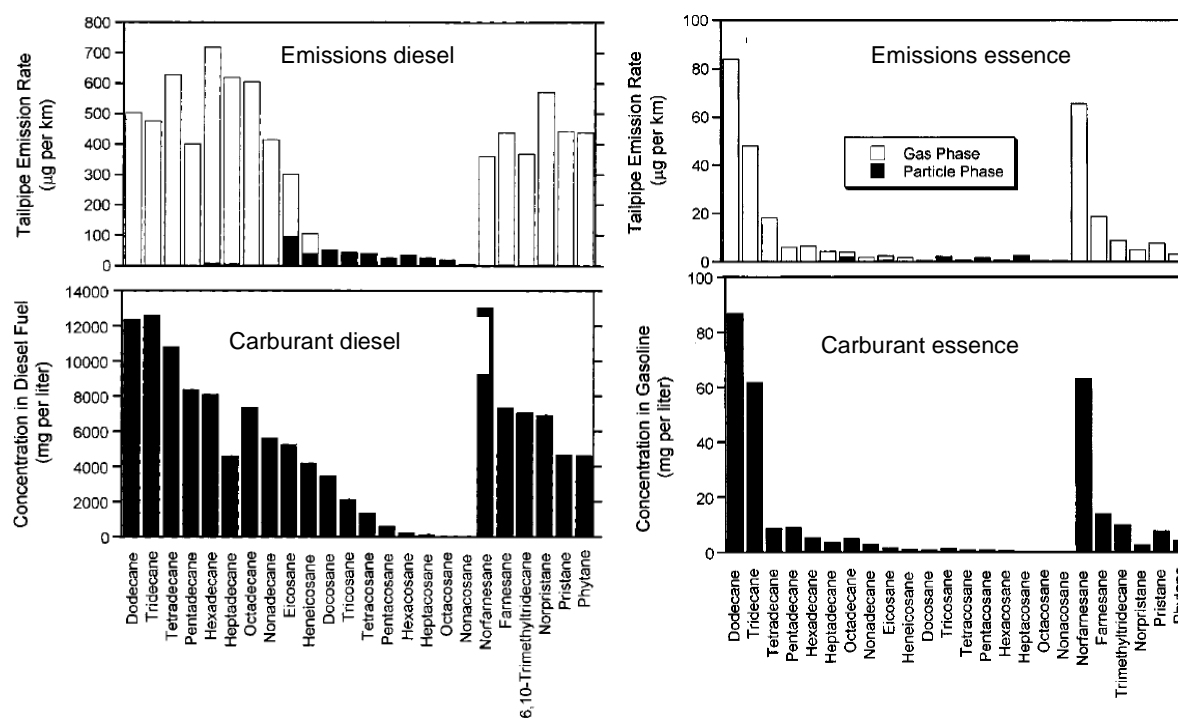


Figure 8: Profils chimiques d'émissions de n-alcanes et de composés terpéniques. Diesel à gauche et essence à droite (Schauer et al., 2002b, 1999)

Les hopanes et stéranes sont des traceurs spécifiques des émissions véhiculaires directes. Il ne sont par contre pas spécifiques ni des émissions diesel, ni des émissions essence, mais reflètent plutôt la consommation d'huiles de graissage des moteurs (Phuleria et al., 2007; Riddle et al., 2008; Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 1996a; Sonntag et al., 2012).

La source véhiculaire directe pourrait contribuer à environ 60% des émissions totales en HAP dans les zones urbaines (Hanedar et al., 2011; Slezakova et al., 2011). Cependant, aucun des HAP ne semble spécifique de ce type d'émissions, mais a priori, les profils chimiques de HAP permettraient de différencier essence et diesel ou véhicules légers et véhicules lourds. En effet, beaucoup de sources contribuent aux émissions des HAP (Baek

et al., 1991). Marr a conclu de son étude que les véhicules légers émettent les HAP les plus lourds (4 à 5 cycles), alors que les véhicules lourds (diesel) émettent les plus légers (3 cycles, comme le fluoranthène et pyrène) (El Haddad et al., 2009; Marr et al., 1999). Les HAP les plus lourds, avec 5 et 6 cycles aromatiques, (indenopyrène, benzo(ghi)perylène et coronène) sont émis en plus grande quantité par les véhicules essence que par les diesel (Riddle et al., 2008; Rogge et al., 1993; Zielinska et al., 2004). Ils sont plutôt trouvés en phase particulaire en raison de leur poids moléculaire élevé et leur faible volatilité. Les nitro-HAP et oxy-HAP sont également présents dans les émissions véhiculaires. Les oxy-HAP sont plus présents dans les émissions des moteurs essence que diesel (Zielinska et al., 2004). Les émissions de HAP provenant de moteurs diesel ont-elles aussi beaucoup diminué avec l'évolution des normes européennes. Ainsi, actuellement, un profil chimique de HAP d'un véhicule de même norme euro 3, diesel ou essence, ne présente pas de différences significatives. C'est uniquement pour les démarrages avec un moteur froid que le véhicule essence émettrait une plus grande quantité de HAP que le véhicule diesel (Devos et al., 2005).

Des espèces inorganiques tels que les métaux sont également émis par les véhicules. Alors que les facteurs d'émissions des HAP, hopanes et stérans sont les plus élevés pour les $PM_{0.25}$, ceux des métaux et éléments traces sont les plus élevés pour les $PM_{10-2.5}$ (fraction de particules ayant un diamètre entre 2.5 et 10 μm) (Kam et al., 2012). Cette dernière étude, réalisée en proximité automobile semble ainsi indiquer que les métaux seraient plutôt de meilleurs traceurs pour les émissions hors échappement (usure des freins, remise en suspension des poussières de la chaussée, etc.), avec des gammes de taille supermicroniques, que pour les émissions à l'échappement (très majoritairement avec des gammes de taille sous-micronique), pour lesquelles les composés organiques sont de bien meilleurs traceurs (Harrison et al., 2003). Cependant, quelques métaux se retrouvent malgré tout dans les émissions à l'échappement, provenant notamment de la combustion du carburant et des huiles lubrifiantes, ainsi que de l'usure du moteur. Le tableau 4 en fait la liste.

Le même métal peut avoir des sources d'émissions différentes, mais on peut en général l'associer à la source d'émission qui a la plus grande contribution. Par exemple, le cuivre (Cu) et l'antimoine (Sb) sont en général émis en majorité (50 à 80% des émissions dans l'atmosphère) par l'usure des freins (Thorpe and Harrison, 2008a). Cependant, dans plusieurs études, il a été montré que Cu avait une distribution en taille bimodale, c'est-à-dire à la fois dans la gamme de taille de 0.1 μm et celle de 2.5-10 μm . Cela signifie que le cuivre n'est pas simplement émis par l'usure des freins, mais se retrouve aussi dans les émissions à l'échappement (Lough et al., 2005). On trouve également les composés suivants (Miller et al., 2007; van Setten et al., 2001), non listés dans le tableau car ils sont généralement mieux représentés dans les émissions hors échappement:

- Les sulfates, les phosphates et autres oxydes de calcium, de zinc, de magnésium et d'autres métaux (Na, P, K, S, Sn, Fe) sont formés dans la chambre de combustion, provenant de la combustion incomplète des huiles lubrifiantes
- Les oxydes de métaux tels que le fer, cuivre, chrome et aluminium qui résultent en général de l'usure du moteur; peuvent aussi provenir des huiles lubrifiantes

- Les oxydes de fer, nickel, chrome et aluminium résultant de la corrosion des systèmes d'émissions.

Eléments métalliques	Sources véhiculaires en sortie du pot d'échappement et hors échappement	Références
Cd	usure de pièces mécaniques galvanisées, combustion	(Allen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002)
Ce	usure pot catalytique, usure de la route	(Hays et al., 2011)
Co	huiles de graissage	(Allen et al., 2001)
Mo	revêtement de certaines pièces, usure freins, additif dans les huiles	(Bukowiecki et al., 2010; Harrison et al., 2003)
Pd	usure des pots catalytiques	(Prichard and Fisher, 2012)
Se	lubrifiant, plaquettes de freins	(Huang et al., 1994; Lee et al., 1994)
Sn	revêtement des pistons, parties en bronze, usure freins	(Bukowiecki et al., 2010)
Ca	huiles lubrifiantes	(Harrison et al., 2003; Hu et al., 2009)
Mn	additif dans le carburant, usure de certaines pièces mécaniques	(Allen et al., 2001)
Pb	combustion du carburant, roulements, usure des pneus	(Hays et al., 2011; Kam et al., 2012; Thorpe and Harrison, 2008a)
Ni	combustion d'huiles de graissage, acier inoxydable	(Dall'Osto et al., 2012; Moreno et al., 2011; Pandolfi et al., 2011)
Cu	usure des freins	(Harrison et al., 2003; Hjortenkrans et al., 2006; Johansson et al., 2009; Kam et al., 2012; Sanders et al., 2003; Sternbeck et al., 2002)
Sb	usure des freins	(Harrison et al., 2003; Kam et al., 2012; Sanders et al., 2003; Sternbeck et al., 2002)
Zn	usure des pneus, des freins et combustion des huiles de graissage	(Harrison et al., 2003; Hu et al., 2009; Keuken et al., 2010; Lough et al., 2005; Sternbeck et al., 2002; Thorpe and Harrison, 2008)
Fe	usure des freins	(Bukowiecki et al., 2010; Garg et al., 2000; Hays et al., 2011; Kam et al., 2012; Sanders et al., 2003; Sternbeck et al., 2002)
Sr	usure des freins	(Garg et al., 2000; Lough et al., 2005)
Ba	usure des freins	(Harrison et al., 2012, 2003; Kam et al., 2012; Sanders et al., 2003; Sternbeck et al., 2002)
Al	multi sources dont poussières remises en suspension de la route	(Huang et al., 1994; Lee et al., 1994)
Ti	usure des freins	(Sanders et al., 2003)
Zr	usure des freins	(Bukowiecki et al., 2010)
Cr	usure des pièces métalliques	(Hays et al., 2011)

Tableau 4: Tableau récapitulatif des différentes sources véhiculaires à l'échappement et hors échappement

Pendant de nombreuses années, le plomb (Pb) était ajouté aux essences afin d'augmenter l'indice d'octane (mesurant la résistance du carburant à l'auto-allumage). La

prise de conscience de la toxicité du plomb pour l'être humain a entraîné sa suppression dans les carburants actuels. Les essences ne devraient donc plus en contenir aujourd'hui. Le vanadium (V) n'apparaît pas dans ce tableau car il est plutôt reconnu comme traceur des émissions industrielles et de pétrole brut (Hays et al., 2011; Thorpe and Harrison, 2008). As n'est pas répertorié comme provenant des sources véhiculaires, mais plutôt des sources de combustion de charbon et pétrole (Huang et al., 1994; Lee et al., 1994).

Traceurs et indicateurs gazeux

Une étude pour des véhicules Euro 1 à Euro 3 essence et diesel montre que parmi les COV ayant la contribution la plus importante de la phase gaz émise par la source véhiculaire, on retrouve les aromatiques (75-93% pour les essences et 54-75% pour les diesel), suivis par les alcanes (6-18% pour les essences et 18-31% pour les diesel). Les composés carbonylés contribuent de 0.1 à 2% seulement dans la phase gaz pour les émissions essence et à 2 à 6% pour les émissions diesel (Caplain et al., 2006). Les espèces majoritaires des COV émis par le transport routier et notamment par les véhicules essence sont l'isopentane, le toluène, le n-pentane, l'isoprène, l'acétone, le 2-méthylpentane, le 1-hexène, le 1,2,4-triméthylbenzène et le propène. Ces résultats ont été obtenus par exemple au cours de plusieurs études sous tunnel à Taïwan (Hung-Lung et al., 2007; Lai and Peng, 2012). Les véhicules essence émettent une plus grande proportion d'alcanes légers (<C₆) contrairement aux véhicules diesel qui émettent majoritairement des alcanes plus lourds (>C₁₀). Les données de COV actuellement disponibles dans la littérature, notamment sur les hydrocarbures (C₂-C₉), ne sont pas forcément applicables en Europe ou en France car elles dépendent fortement du type de véhicule (âge, modèle, essence ou diesel...). Ainsi, elles dépendent fortement de la zone géographique mais aussi de l'époque. Les véhicules utilisés dans les études faites par le passé ne sont plus bien représentés dans le parc automobile actuel. En Italie, une étude récente a été effectuée avec un véhicule diesel Euro 4 et essence Euro 3 (Montero et al., 2010). Cependant, la comparaison n'est pas évidente, car les résultats du véhicule Euro 4 diesel sont donnés avec ceux d'un véhicule biodiesel Euro 4. Il a été trouvé que les 2 composés majoritaires sont l'éthène et le propène, pour chaque véhicule.

Les composés carbonylés sont un exemple d'une classe abondante d'espèces encore très mal connues provenant des émissions véhiculaires. La phase gaz de ces composés représente environ 80 à 95% de la masse totale des carbonylés (phase gaz et particulaire) à l'échappement, et environ 60 à 80% de la phase gaz est représentée par les aldéhydes aliphatiques (C₃-C₁₄), suivis à 10 et 15% par les dicarbonylés (méthylglyoxal, glyoxal...) pour les émissions diesel et essence, respectivement (Jakober et al., 2008). Il est donc important de caractériser au mieux la phase gaz de ces composés pour caractériser les émissions de des sources véhiculaires directes.

Le trafic routier est une des sources majeures de composés carbonylés dans l'atmosphère et les composés majoritaires pour les émissions essence comme pour les émissions diesel sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone (Grosjean and Grosjean, 2002; Caplain et al., 2006; Gerald Liu et al., 2010). Dans une étude sous tunnel à Hong-Kong, Ho et al. ont observé une différence parmi les composés majeurs émis par les véhicules diesel (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, crotonaldéhyde et benzaldéhyde, cités par ordre décroissant en concentration) et par les véhicules non diesel (essence et

GPL) (formaldéhyde, acétone, méthyléthylcétone, m,p-tolualdéhyde et acétaldéhyde, cités par ordre décroissant en concentration) (Ho et al., 2007).

Cependant, si les composés carbonylés sont émis par le trafic, ils sont également produits par réactions photochimiques dans l'atmosphère, ce qui a tendance à rendre la signature de la source véhiculaire peu lisible en atmosphère ambiante. Ainsi, Thijsse et al. n'ont pas remarqué de différence significative ni dans les concentrations ni dans les profils chimiques le jour et la nuit sur un site trafic dans leur étude à Berlin. L'influence directe des émissions véhiculaires n'était pas visible (Thijsse et al., 1999). On peut se poser la question de l'universalité de cette observation pour les émissions actuelles, d'autres types de site, et un panel d'aldéhydes plus large.

On retiendra finalement que le type de carburant utilisé joue également un rôle important dans l'émission des COV, mais aussi en ce qui concerne les HAP. Leur évolution, en particulier vers plus de carburants oxygénés pose des questions sur l'évolution des espèces à l'émission, et leur évolution en atmosphère ambiante.

2.3. Les émissions hors échappement : traceurs et indicateurs traceurs

Thorpe et Harrison ont montré qu'il est très difficile d'obtenir une identification sans équivoque des particules provenant des sources hors échappement, soit à cause du manque de traceurs, soit à cause des interactions entre les sources avant les processus d'émission (Thorpe and Harrison, 2008).

Les particules issues des émissions hors échappement proviennent des sources abrasives, incluant l'usure des freins et des pneus, de celle des routes, et de la remise en suspension des poussières de la chaussée. Ces particules se trouvent majoritairement dans le mode grossier, avec des diamètres super microniques. Dans son étude sur l'aérosol primaire urbain à Marseille, El Haddad et al ont déterminé 30% de la masse de $PM_{2.5}$ comme non identifiée par les méthodes de mesure employées, correspondant probablement entre autres aux émissions des éléments traces comme les métaux issus des émissions hors échappements (El Haddad et al., 2009). Plusieurs études ont été menées spécifiquement sur la recherche de traceurs de ces émissions au début des années 1990 (Rogge et al., 1993a), puis au début des années 2000 (Sternbeck et al., 2002; Weckwerth, 2001), en 2005 en Norvège (Snilberg et al., 2005), en 2006 (Gertler et al., 2006).

Il est reconnu que les composés organiques sont de bons traceurs pour les émissions à l'échappement, ce qui n'est pas le cas pour les émissions hors échappement. De plus, les particules générées par les pneus ou les freins sont supposées être altérées dans leur composition chimique et leur forme, lorsqu'elles entrent au contact du sol, en raison de la chaleur, de la friction ou même de l'incorporation d'un composé provenant de la route (Adachi and Tainosho, 2004). Cependant, certains composés ont été reconnus comme de bons indicateurs.

Les pneus sont constitués traditionnellement d'un mélange de caoutchouc naturel ou synthétique et de matériaux permettant d'améliorer leur résistance. Le plus connu est la silice. Michelin a été l'un des premiers constructeurs à ajouter de la silice dans les pneus au début des années 1990 (Boulter et al., 2007). Parmi les composés organiques, les

thiazoles, et plus particulièrement le benzothiazole, sont reconnus comme des traceurs de pneus (Di Tullio et al., 2008; Kumata Hidetoshi et al., 1997; Rogge et al., 1993a). Cependant, l'analyse des thiazoles est assez complexe dans les échantillons atmosphériques. Les alcanes appartenant à la gamme C₁₉ à C₄₁ se retrouvent également dans les pneus, les freins et même la route. Le profil chimique des alcanes pour les pneus (>C₃₅) pourrait être utilisé comme traceur des pneus (Rogge et al., 1993a). Les HAP entrent également en compte dans la fabrication des pneus, mais il n'y a pas de traceurs spécifiques. Les profils chimiques sont difficiles à établir car ils dépendent de plusieurs facteurs (Kreider et al., 2010). De plus, les HAP contenus dans les débris des pneus ne sont pas prédominants par rapport à ceux trouvés dans les particules provenant de l'usure de la route (Luhana et al., 2004).

La présence de composés organiques spécifiques augmentant la résistance des freins à la pression thermique et mécanique, aussi bien qu'aux attaques des solvants en cas de fuite du liquide de freins est parfois nécessaire (Thorpe and Harrison, 2008a). Les principaux composés organiques sont les acides alcanoïques (Hildemann et al., 1991). Les éthylèneglycols ont également été retrouvés comme composés majoritaires, mais étant émis par les fluides hydrauliques, ils témoigneraient plutôt d'un défaut mécanique. Ils ne peuvent donc pas être utilisés comme traceurs spécifiques (Luhana et al., 2004; Rogge et al., 1993b). La recherche de traceur spécifique se fera donc plutôt dans l'identification des métaux.

L'identification de marqueurs spécifiques concernant l'usure de la surface des routes s'avère très difficile. En effet, la composition chimique de celle-ci peut varier d'un pays à l'autre, car il existe une large gamme de matériaux possibles. De plus, il existe très peu d'informations dans la littérature concernant la composition chimique précise des matériaux utilisés dans la fabrication des routes. En outre, la présence des métaux détectés sur la surface des routes provient souvent de multiples sources (Thorpe and Harrison, 2008b).

Les poussières trouvées sur les routes sont elles aussi issues de multiples sources, telles que les particules issues des émissions à l'échappement, le sel et le sable utilisés en hiver pour empêcher la formation de glace, des particules biogéniques, crustales... Cependant, les poussières déposées sur la route sont en majorité constituées de poussières crustales. Leur composition dépend donc de l'endroit où la route concernée se situe. Le carbone organique est un composé important de ces particules, mais la signature des composés métalliques peut être une bonne source d'informations (Jj et al., 2006).

Les composés inorganiques sont donc, pour certains, de biens meilleurs traceurs des sources d'émission hors échappement. Pourtant, il n'est pas non plus possible de trouver des traceurs spécifiques à une seule source parmi les métaux, étant donné la multiplicité de ces sources "hors échappement" (tableau 4).

Plusieurs études d'estimation des sources hors échappement ont été effectuées. Querol et al ont montré que les sources hors échappement équivalaient aux sources à l'échappement, Lenschow et al rapportent qu'environ la moitié de l'enrichissement en PM₁₀ en bord de route provient des sources hors échappement et Harrison et al et thorpe et al ont montré que les sources hors échappement et des émissions à l'échappement ont à peu près la même contribution (Harrison et al., 2001; Lenschow et al., 2001; Querol et al., 2004;

Thorpe et al., 2007). Dans les pays scandinave, la contribution des émissions hors échappement peut contribuer jusqu'à 90% de la matière particulaire ambiante (Johansson et al., 2007; Omstedt et al., 2005).

Nous avons donc pu lister, d'après les études déjà faites dans la bibliographie, les traceurs des différentes sources véhiculaires, à l'échappement et émissions hors échappement. Cependant, cette dernière série de sources est encore mal connue, et l'information la concernant n'est pas encore aussi détaillée que pour les émissions à l'échappement, ni en ce qui concerne les profils chimiques des PM émises, ni en ce qui concerne ces contributions aux masses de PM atmosphériques. Nous allons maintenant nous intéresser aux études de discrimination des sources, et en particulier faire un état de l'art concernant l'étude de la source véhiculaire.

3. Méthodes de discrimination des sources

Les études en tunnel fournissent une caractérisation détaillée des émissions véhiculaires, mais restent cependant limitées. En général, la conduite en tunnel nécessite des restrictions au niveau de la vitesse par exemple. De fait, ces résultats ne peuvent pas forcément être applicables aux routes et autoroutes. De plus, les concentrations des polluants peuvent être influencées par les conditions météorologiques et environnementales. De nombreuses études sur des sites trafic (à proximité d'une route) ont été réalisées afin d'obtenir un profil chimique le plus spécifique possible des émissions véhiculaires directes et indirectes en air ambiant.

Par exemple, une étude à proximité de deux grandes routes à Los Angeles a été menée, avec des prélèvements sur filtres journaliers et seulement durant les jours ouvrés. Un CPC a été mis en place et la chimie des modes grossiers et d'accumulation a été déterminée avec plusieurs impacteurs. La spéciation chimique a été effectuée, avec la détermination d'EC, OC, sulfates, alcanes, HAP et hopanes pour les $PM_{2.5}$ et également quelques métaux (Ning et al., 2008). On peut citer d'autres études, concernant par exemple les émissions de poids lourds en EC et OC à Los Angeles (Ntziachristos et al., 2007), la caractérisation chimique des $PM_{2.5}$ et PM_{10} (ions, métaux, EC et OC) dans plusieurs villes suisses (Hueglin et al., 2005), ou encore l'évolution des $PM_{2.5}$ et PM_{10} les jours ouvrés, en fonction des conditions météorologiques et des saisons en Suisse (Barmpadimos et al., 2011). Les résultats de ces études seront discutés relativement aux nôtres dans la suite de ce travail.

En parallèle de ces études qui ont permis l'estimation des facteurs d'émissions d'un grand nombre d'espèces issues des sources véhiculaires, de nombreuses autres ont été effectuées afin de déconvoluer les sources de polluants atmosphériques présents dans l'air ambiant et tenter de quantifier les parts liées aux émissions dues au trafic. On peut pour cela utiliser plusieurs modèles statistiques. Nous nous intéresserons ici au « Chemical Mass Balance » (CMB) et au « Positive Matrix Factorization » (PMF).

3.1. Le Chemical Mass Balance (CMB)

Ce modèle décrit la concentration d'un composé i mesuré au temps t , comme étant la somme linéaire des contributions des sources (Chow et al., 2007):

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot S_{jk} \quad (1) \quad (\text{Schauer et al., 1996a})$$

avec :

- S_{jk} est la concentration observée sur le site k et originaire d'une source j (s_{jk}/OC représente la contribution relative de la source j à l'OC mesurée sur le site k) ;
- a_{ij} est la concentration relative du composé i dans les émissions de la source j ;

f_{ijk} est le coefficient de fractionnement qui caractérise les modifications de a_{ij} au cours du transport de la source j au site récepteur k . Il prend en compte l'appauvrissement du constituant i engendré par des processus tels que les transformations chimiques ou l'équilibre gaz/particules. Il peut également être utilisé pour expliciter l'enrichissement en constituant i dû à des processus de formation ou de condensation. En pratique, les f_{ijk} ne sont pas connus. Le système d'équations (1) doit alors être résolu à l'aide de composés très faiblement réactifs et présents essentiellement en phase particulaire pour lesquels $f_{ijk} = 1$ (Sheesley et al., 2007). En résumé, connaissant les a_i et les C_{ik} , l'équation est résolue pour trouver les S_{jk} .

Le CMB nécessite l'utilisation de profils chimiques déterminés pour les sources principales dont on pense qu'elles impactent majoritairement le site récepteur. Pour les sources véhiculaires, on peut utiliser des profils déterminés par les études sur banc à rouleau ou en environnement fortement impacté comme les autoroutes et les tunnels, Ceci peut être la plus grande source d'erreurs dans les résultats obtenus avec cette méthode ; en effet, les profils de sources doivent être nécessairement bien adaptés au site où les mesures sont faites pour obtenir des réponses correctes.

Constats

Concernant les sources des émissions véhiculaires, plusieurs constats peuvent être faits. Le premier concerne les émissions à l'échappement. Dans le monde et en particulier aux Etats-Unis, un grand nombre de profils chimiques ont été établis sur banc à rouleau, banc moteur ou en chambre d'émission (Schauer et al., 2002b, 1999), et en tunnels ou en proximité d'autoroutes (Chellam et al., 2005; Fraser et al., 1999, 1998; Phuleria et al., 2007, 2006). Cependant, l'établissement de profils spécifiques discernant les véhicules essences et les véhicules diesel est très complexe et induit de grandes incertitudes. En effet, aucun traceur vraiment spécifique n'a pu être observé, et la différence repose souvent sur le profil chimique d'HAP (Haddad, 2011). Or, ceux-ci sont émis par de nombreuses autres sources.

En Europe, très peu de profils chimiques caractéristiques de la source véhiculaire à l'échappement ont été établis. Beaucoup d'études réalisées jusqu'à présent n'ont en effet pas inclus de spéciation chimique assez poussée, incluant par exemple à la fois spéciation organique et métallique, et détermination de EC et OC. Habituellement, ce sont donc les profils de sources véhiculaires américains qui ont été utilisés dans les études de discrimination des sources en Europe. Rappelons que le parc automobile américain est

constitué de véhicules légers essence et les véhicules diesel sont les poids lourds, ce qui ne ressemble pas du tout au parc français. Compte tenu des incertitudes et de l'absence de données exploitables par CMB sur les émissions véhiculaires moyennes du parc automobile en Europe et donc en France, une étude a été menée dans un tunnel de l'agglomération spécifique marseillaise (El Haddad et al., 2009). Cette étude a permis d'établir des profils véhiculaires spécifiques du parc roulant à Marseille.

Concernant la source des émissions véhiculaires hors échappement, les données sont encore plus rares. Quelques profils ont été établis, concernant les routes pavées et non pavées, par exemple aux Etats-Unis (Chow et al., 2004; Rogge et al., 1993a). En Europe et en France, aucun profil chimique détaillé n'a pour l'instant été publié à notre connaissance. De plus, concernant la discrimination des sources par méthode CMB, très peu d'études séparent les émissions à l'échappement et les émissions hors échappement des émissions véhiculaires.

En France, les premiers calculs de contributions relatives des sources en sites récepteurs (El Haddad et al., 2010; Favez et al., 2010; Piot, 2011) indiquent des contributions des émissions véhiculaires primaires en $PM_{2.5}$ de l'ordre de 15 à 20%, cette proportion ne prenant pas en compte les émissions hors échappement et les processus de formation secondaires. Ces fractions peuvent être très importantes et atteindre 50% pour des sites directement influencés par les émissions de trafic et lorsque la fraction hors échappement est considérée (Charron and Harrison, 2005), mais aucune étude en France n'a été faite à ce sujet.

Concernant la phase gaz, plusieurs études ont été réalisées pour la discrimination des sources, notamment avec le CMB (Fujita et al., 1994; Hellén et al., 2006; Na and Pyo Kim, 2007; Niedojadlo et al., 2007). Les profils chimiques utilisés pour le trafic ne distinguent en général pas les émissions diesel et essence, mais rassemblent les émissions véhiculaires en une seule source. Ainsi, un nombre limité de sources est étudié en raison des profils chimiques manquants, ce qui peut entraîner une surestimation de certaines sources par le modèle.

3.2. La Positive Matrix Factorization (PMF)

Etant donnée la difficulté d'obtenir des profils d'émissions pour la source véhiculaire bien adapté pour le site de mesure, une autre approche de déconvolution des sources est envisageable: la PMF. Une version de ce logiciel développé par US EPA est disponible (EPA PMF 3.0). Ce modèle statistique ne nécessite pas la connaissance de profils chimiques de sources comme le CMB. Il est basé sur la détermination de facteurs, relatifs à des profils de sources. La PMF résout l'équation suivante (Paatero and Tapper, 1994), basé sur le principe de conservation de la masse (Hopke, 2003):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

avec:

- x_{ij} la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
- g_{ik} la contribution de la source k à l'échantillon i
- f_{kj} la concentration de l'espèce j dans la source k

- e_{ij} le résiduel, permettant de reconstituer la masse totale. Il est défini comme la somme des différences entre les concentrations observées et les concentrations modélisées

La PMF prend en compte l'évolution de la concentration de chaque espèce mesurée et rassemble dans un même facteur les espèces évoluant de manière similaire. De plus, une matrice d'incertitudes pour chaque espèce est également rentrée dans le modèle, ce qui permet de préciser les solutions données par les facteurs en attribuant un "poids" à chaque espèce, permettant de sous-estimer sa contribution au facteur le cas échéant.

La difficulté de la compréhension des facteurs réside dans leur attribution à une source bien définie. En effet, il est nécessaire de bien connaître les éventuels traceurs des sources présentes sur le site, afin d'attribuer correctement les profils chimiques des facteurs donnés par le modèle. De plus, contrairement au CMB, la PMF nécessite l'utilisation d'un nombre d'échantillons relativement élevé afin de minimiser les incertitudes en apportant un jeu de contraintes élevées. La méthode est décrite plus complètement au chapitre 6.

Constats

La figure 9 présente les sites urbains où la déconvolution des sources a été appliquée en Europe pour les $PM_{2.5}$. Nous remarquons qu'en France, elle n'a été appliquée que sur deux sites, à Marseille et à Grenoble utilisant le CMB (El Haddad et al., 2009; Favez et al., 2010; Piot, 2011) et un autre à Paris utilisant la PMF (AIRPARIF and LSCE, 2011). La solution donnée par cette dernière étude PMF comprend 6 facteurs dont un correspondant à la source trafic. Ce facteur ne décompose pas les émissions hors échappement et les émissions la source à l'échappement. De plus, seuls 3 métaux sont intégrés au modèle. Concernant la déconvolution des sources en sites urbains pour les PM_{10} , aucune étude n'a été faite en France (Belis et al., 2013). En Europe, plusieurs études de ce dernier type ont été menées, et elles présentent soit une solution comprenant un seul facteur trafic (échappement et hors échappement) (Mooibroek et al., 2011), soit deux facteurs trafic et resuspension des poussières du sol (Bernardoni et al., 2011; Gu et al., 2011; Karanasiou et al., 2011). Très peu d'études réussissent à déconvoluer le trafic en trois sources: émissions à l'échappement, poussières de la route, combustion des huiles lubrifiantes (Amato et al., 2009; Fabretti et al., 2009; Laupsa et al., 2009).

Concernant la déconvolution des sources des COV par PMF, là encore très peu d'études ont été effectuées en France. Sauvage et al (2009) ont trouvé une solution comprenant un seul facteur pour la source trafic, sur un site rural français (Sauvage et al., 2009) et Gaimoz et al. (2011) ont donné une solution avec deux facteurs concernant cette source trafic, un pour les émissions directes et un autre pour les émissions dues aux évaporations de carburant, pour une étude à Paris en 2007 (Gaimoz et al., 2011). Plusieurs études en Europe et dans le monde présentent des solutions à deux facteurs pour le trafic (Brown et al., 2007; Cai et al., 2010), ou un seul facteur (Kim et al., 2005). Les études PMF comprenant à la fois les gaz et les particules sont très rares et une étude de ce type a permis de séparer les émissions diesel des émissions essence pour des sites industriels (Pekey et al., 2012).

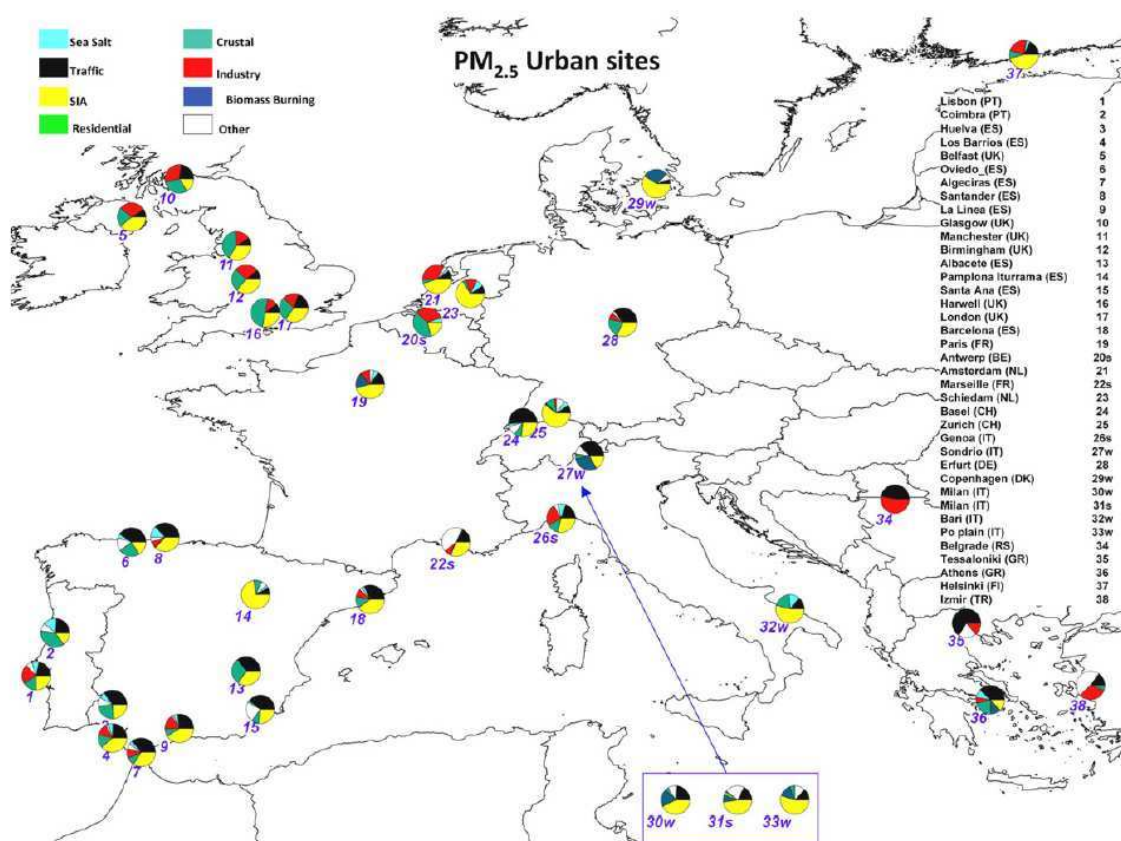


Figure 9: Localisation des sites urbains où le PMF a été appliqué (Belis et al., 2013)

En conclusion, des études de déconvolution des sources font pour l'instant particulièrement défaut en France, à la fois pour les particules et pour les COV. Cet état de fait amène un clair déficit de connaissance des impacts réels des différentes sources d'émission dans différents types d'environnement en France. Particulièrement en ce qui concerne les sources liées au trafic, il est clair que le développement de méthodes qui permettraient de séparer les sources trafic à l'échappement et trafic hors échappement, seraient du plus haut intérêt, car la contribution des sources hors échappement peuvent avoir une importance relativement élevée (Karanasiou et al., 2011).

4. Bilan et enjeux

Une synthèse est nécessaire pour établir un bilan de cette première partie, mettant en évidence les écueils et les manquements encore non résolus concernant les sources véhiculaires.

Nous avons vu que les sources véhiculaires sont perçues comme des sources majeures de particules et de COV, en particulier sur les sites urbains et de proximité automobile. Cela implique des enjeux climatiques et surtout sanitaires importants. La recherche sur la santé humaine a mis en avant l'urgent besoin d'approfondir les connaissances concernant ces émissions véhiculaires. Cette urgence entraîne une pression particulièrement importante sur les pouvoirs publics, impliquant des réglementations européennes de qualité de l'air à

respecter impérativement. La France, en particulier, est qualifiée de "mauvaise élève" en matière de qualité de l'air. Le respect des réglementations n'ayant pas été assez une priorité ces dernières années, elle se voit dans l'obligation d'agir notamment concernant la diminution des PM_{10} sous peine d'amende de plusieurs millions d'euros. Certaines régions comme la région Rhône-Alpes sont pointées du doigt quant à leurs fréquences de dépassement de la valeur limite en PM_{10} .

Afin de réduire efficacement les concentrations en PM_{10} dans l'air ambiant pour un site donné et ainsi atteindre les objectifs fixés par la Commission Européenne, il est nécessaire de comprendre quelles sont les sources majoritairement impliquées sur ce site. L'approfondissement des recherches concernant les sources véhiculaires implique donc la connaissance précise des compositions chimiques (phases gaz et particulaire) et de la contribution à la pollution urbaine. La source véhiculaire est globalement constituée de deux types d'émission: les émissions à l'échappement et les émissions hors échappement. Les études au niveau mondial ont particulièrement mis l'accent sur les émissions à l'échappement, car ce sont les émissions les plus "simples" à caractériser. Quelques études ont mis en évidence la contribution particulièrement importante des émissions hors échappement aux PM_{10} . Elle est ainsi classée parmi les sources majeures responsables du dépassement des valeurs de PM_{10} , notamment sur les sites trafic.

Plusieurs études, américaines en particulier, ont permis la caractérisation chimique des émissions véhiculaires à l'échappement, ainsi que l'établissement de profils chimiques détaillés, nécessaires aux modèles statistiques de déconvolution des sources, tels que le CMB. Ces études ont été faites sous tunnel ou sur banc à rouleau. Il est difficile d'adapter les résultats obtenus par des études américaines à d'autres pays, notamment à la France, car elles sont spécifiques d'un parc automobile. La composition du parc véhiculaire roulant en France n'est pas la même qu'aux USA: elle est actuellement constituée par environ 70% de véhicules diesel. De plus, la composition du parc évolue et augmente d'année en année. Jusqu'en 1995, la majorité des véhicules du parc roulant français était constituée par des véhicules essence. La tendance s'est largement inversée ces dernières années (figure 10). Les facteurs d'émissions évoluent donc rapidement, en fonction des normes européennes et des réglementations imposées aux constructeurs automobile. A titre d'exemple, entre 1997 et 2004, les émissions de $PM_{2.5}$ pour les véhicules légers essence ont chuté de 37% et celles des poids lourds diesel de 60%, selon une étude réalisée dans un tunnel californien (Geller et al., 2005). De même pour l'étude réalisée dans un tunnel de San Francisco en 2006, on montre des baisses de 36% et de 48% des émissions concernant les véhicules légers et poids lourds respectivement entre 1997 et 2006 (Ban-Weiss et al., 2008b).

Finalement, le parc automobile a beaucoup évolué ces dernières années, rendant les résultats obtenus il y a une dizaine d'années relativement obsolètes. En effet, l'évolution des normes européennes concernant les moteurs automobiles implique de fortes diminutions du rejet des particules (>90 %) notamment grâce à l'installation du filtre à particules sur les moteurs diesel (Biswas et al., 2008). Ainsi, les facteurs d'émissions du parc automobile roulant obtenus il y a 10 ans ne sont plus représentatifs de ceux que l'on obtiendrait avec le parc roulant actuel.

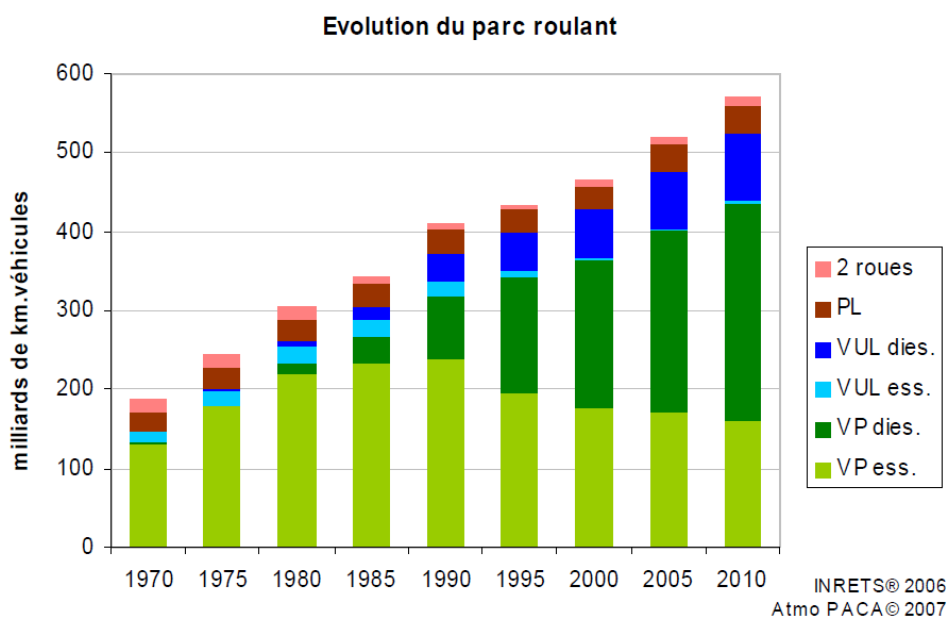


Figure 10: Evolution du parc roulant en France métropolitaine (Rapport 2007, Atmopaca)

Une seule étude en France, dans un tunnel à Marseille, a permis d'établir un profil chimique détaillé des émissions véhiculaires (attribuées d'ailleurs aux véhicules légers, les Poids Lourds étant interdits dans ce tunnel), en séparant à la fois les sources diesel et essence. Cependant, cette étude n'a pas permis de caractériser la source véhiculaire hors échappement. Concernant la phase gaz, plusieurs études en Europe et dans le monde ont permis de la caractériser, mais la même remarque concernant l'évolution du parc automobile ainsi que sa composition, différente selon les pays, est également valable.

En ce qui concerne la déconvolution des sources, nous avons mis en avant que le modèle statistique CMB nécessite l'utilisation de profils chimiques de sources bien adaptés au site de mesure. En France, un seul profil chimique pour la source véhiculaire à l'échappement, fait dans des conditions bien spécifiques d'un tunnel de Marseille, pourrait être utilisé. Notons cependant que le trafic n'était constitué que de véhicules légers et que du fait des fortes concentrations dans le tunnel, les partitions gaz-particules peuvent être différentes. De plus, les profils chimiques concernant la source d'émissions hors échappement sont encore moins fréquents (inexistants en France), et sont de toutes façons quasiment spécifiques au site de mesure. De ce fait, un autre modèle statistique de déconvolution des sources peut sans doute être utilisé préférentiellement : le PMF. Ce modèle ne nécessite pas l'utilisation a priori de profils chimiques de sources, ce qui est particulièrement intéressant dans notre cas. Nous avons vu par contre que très peu d'études utilisant le PMF ont été réalisées en France, une seule par AirParif sur un site urbain à Paris, et aucune sur des sites trafic. De plus, peu d'études en sites trafic spécifiques ont été réalisées en Europe, ce qui met sans doute en évidence la difficulté à séparer les sources d'émissions à l'échappement et hors échappement.

Un autre point peut être soulevé concernant la spéciation chimique des espèces prélevées sur filtres. Les études PMF réalisées jusqu'à présent utilisent très majoritairement certaines espèces chimiques telles que quelques métaux, les ions majeurs, parfois EC, OC et le lévoglucosan. Au début de ce travail, aucune étude PMF n'avait été réalisée avec une

spéciation chimique organique introduisant les HAP, les alcanes, les hopanes et les stéranes, dont on a pourtant vu qu'ils étaient caractéristiques des sources véhiculaires.

Un dernier besoin peut être également mis en évidence concernant le lien entre trafic et espèces chimiques. La plupart des études sur des sites trafic, pour ne pas dire la totalité, utilise des préleveurs haut-débit, avec des prélèvements de 24h ou 12h sur filtres. Il peut donc être particulièrement difficile d'évaluer l'impact du trafic sur les profils chimiques d'espèces lorsque des moyennes de concentrations sur 24h ou 12h sont produites, puisque le trafic évolue de manière considérable au cours de la journée. Il serait donc intéressant d'évaluer l'impact du trafic sur l'évolution des espèces chimiques, ainsi que sur leurs profils, en mettant en place des prélèvements pour des pas de temps plus courts. Des périodes comportant des pics de trafic et des périodes plus "creuses" au cours d'une journée pourraient ainsi être mises en évidence, avec des profils chimiques associés.

En conclusion, ce travail a pour objectif de répondre autant que faire se peut aux besoins soulevés dans cette première partie concernant une meilleure connaissance des sources véhiculaires en France, à savoir:

- Une caractérisation chimique fine, à la fois pour les espèces organiques et inorganiques des émissions véhiculaires à l'échappement et hors échappement,
- Si possible, une séparation des profils chimiques de ces deux types de sources, mais également, si possible, des profils diesel/essence et véhicules légers/véhicules lourds,
- Une estimation de la contribution de chacune de ces sources aux concentrations ambiantes (en particules et en gaz),
- La mise en évidence de liens entre évolution du trafic et évolution des profils chimiques des espèces étudiées, en tentant d'utiliser des pas de temps de prélèvements inférieurs à 12h.

5. Objectifs généraux de ce travail (PM-Drive)

Pour répondre aux questions soulevées précédemment, le programme PM-Drive (Particulate Matter, Direct and Indirect On-Road Vehicular Emissions) a vu le jour, dans lequel ce travail de recherche s'insère parfaitement. PM-Drive est un projet d'une durée de 33 mois, financé par l'ADEME dans le cadre de l'appel à projet CORTEA (CONnaissances, Réduction à la source et Traitement des Emissions dans l'Air). Le principal objectif de PM-Drive est de développer les connaissances relatives aux émissions particulières et nanoparticulaires des véhicules motorisés ainsi que de leurs contributions aux concentrations atmosphériques en particules en milieu urbain. Les objectifs de PM-Drive se déclinent en trois points :

- La quantification des émissions particulières et nanoparticulaires primaires des transports routiers, dont celles qui sont le plus difficile à évaluer, les émissions hors échappement,

- Le développement des connaissances sur les évolutions physico-chimiques des émissions véhiculaires en champs proche (fraction correspondant à l'aérosol organique secondaire en atmosphère contrôlée et en atmosphère réelle),
- La détermination et la modélisation des mécanismes de formation des particules à l'échappement automobile en rassemblant les connaissances sur les propriétés physico-chimiques de ces particules.

Une partie concernant l'étude des gaz y a été ajoutée, de manière à caractériser complètement l'aérosol troposphérique.

Parmi ces objectifs, mon travail de recherche se focalise sur la caractérisation chimique des émissions véhiculaires des aérosols (particules (PM₁₀) et gaz). Ce travail de recherche se focalise notamment sur la détermination d'espèces spécifiques organiques et inorganiques aux émissions véhiculaires à l'échappement et hors échappement. De plus, un travail de déconvolution des sources relatives au trafic dans la phase particulaire ambiante est également détaillé dans ce travail. Concernant la phase gaz, le travail effectué concerne essentiellement la caractérisation chimique des possibles espèces indicatrices du trafic. La recherche correspondant aux nanoparticules ainsi qu'à la fraction de l'aérosol organique secondaire, la modélisation des mécanismes de formation des particules à l'échappement ne sont pas traitées dans ce travail.

6. Stratégie et méthodologie apportées

Le projet PM-Drive rassemble plusieurs acteurs tels que le LTE-IFSTTAR (Lyon), LCE-IRA (Marseille), LCME (Chambéry), CEREAS (Paris) et enfin le LGGE (Grenoble). Divers types d'expérimentations ont été mis en place, à savoir les mesures sur banc à rouleau, des expériences de vieillissement des émissions en laboratoire (non décrites dans ce travail) et enfin des mesures in situ en champs proches et en fond urbain.

Les expérimentations sur banc à rouleau permettent d'obtenir une caractérisation précise des espèces chimiques présentes dans les émissions véhiculaires à l'échappement, puisque les caractéristiques du véhicule étudié sont parfaitement connues (âge du véhicule, type de motorisation, carburant utilisé...). Les véhicules sélectionnés sont choisis de façon à être bien représentés dans le parc automobile roulant français. A la fois la phase particulaire et la phase gazeuse peuvent être déterminées simultanément, ce qui permet une étude plaçant l'évolution des deux phases en parallèle. De plus, l'impact météorologique ne perturbe pas la caractérisation des émissions. Les véhicules étudiés se limitent aux véhicules légers.

Les expérimentations en bord de route permettent d'obtenir des facteurs d'émissions moyens, complétant ainsi ceux obtenus sur le banc à rouleau: en effet, le nombre de véhicules n'est plus limité et le trafic est constitué à la fois de véhicules légers, de poids lourds, de bus, de véhicules utilitaires et de deux roues. De plus, on mesure non plus uniquement les émissions à l'échappement mais également les émissions hors échappement. Les mesures en atmosphère réelle mettent également en jeu les effets de dilution, l'influence de la météo, etc. Le trafic n'étant pas toujours constant, le lien entre

mesures chimiques et variations du trafic peut être mis en évidence. Afin d'observer l'incrément sur les concentrations d'espèces chimiques mesurées, il est nécessaire d'avoir un site de référence, pour lequel aucune source n'influence le site de façon prépondérante sur les autres sources. C'est pour cela qu'un site de "fond urbain" a été choisi à environ 2 km du site trafic. Notre connaissance chimique actuelle, grâce à plusieurs études précédentes (FORMES) opérant sur le bassin grenoblois, nous permet de nous appuyer sur l'homogénéité de celui-ci pour choisir un site de fond relativement proche du site trafic.

La détermination des mesures des émissions hors échappement constitue donc un « pont » entre les données récoltées sur le banc à rouleau qui concerne uniquement les mesures d'émissions à l'échappement, et celles récoltées en air ambiant, concernant à la fois les mesures à l'échappement et celles hors échappement.

Enfin, des prélèvements de 4h sur le site trafic nous permettent de suivre l'évolution du trafic en fonction de ses pics et de ses périodes creuses. Le lien trafic-évolution des espèces chimiques est renforcé par la mise en place d'instruments on-line de prélèvement, permettant de suivre en temps réel l'évolution de certaines espèces en fonction de celle du trafic.

Les résultats présentés dans la suite de la thèse sont le fruit des expérimentations sur banc à rouleau et des mesures in situ à la fois sur un site trafic, la rocade sud de Grenoble et sur un site de fond urbain, Les Frênes (Grenoble). Une partie des mesures in-situ de la rocade sud fait partie intégrante du projet MOCOPo financé par le PREDIT, détaillé dans la suite de ce travail, ce qui a permis de travailler en étroite collaboration avec Air Rhône-Alpes et le LICIT-IFSTTAR/ENTPE. Une seconde campagne au bord de la rocade sud a été effectuée en hiver, de manière à quantifier les sources hors échappements dues aux conditions de salage/sablage sur cette route. Cette étude s'inscrit directement dans la démarche adoptée concernant l'étude spécifique des émissions hors échappements. Cette campagne est également le fruit d'une collaboration entre Air Rhône-Alpes et le LGGE, impliquant fortement l'INERIS et le LCME. Le prochain chapitre décrit la mise en œuvre des trois campagnes réalisées en 2011-2012 dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 2 : Cadre des études menées

Cette partie présente le contexte global du projet mené durant ces trois années, s'inscrivant dans le programme PM-Drive (Particulate Direct and Indirect On-Road Vehicular Emissions). Il se décompose en plusieurs campagnes.

La première se déroule dans des conditions contrôlées: il s'agit de l'étude sur banc à rouleau. Après avoir détaillé les objectifs spécifiques dans cette première partie, nous décrivons le contexte technique de cette étude concernant le choix des véhicules et carburants utilisés et les techniques de prélèvements, puis le contexte analytique concernant les instruments analytiques employés selon les espèces chimiques étudiées.

La seconde se déroule cette fois en air ambiant au bord de la rocade sud de Grenoble. Cette deuxième étude s'inscrit dans les projets MOCOPo et PM-Drive visant à approfondir les connaissances de la relation entre trafic et pollution de l'air sur une voie rapide. Le travail présenté ici est une partie de ce projet, détaillant l'aspect chimie atmosphérique uniquement. Les objectifs généraux sont présentés ainsi que nos objectifs plus spécifiques. De même que dans la première partie, différents points de vue sur cette étude, technique et analytiques sont exposés. Le contexte technique présente les détails concernant les lieux de prélèvements, le trafic ainsi que les différents instruments utilisés. Le contexte analytique reprend celui qui est détaillé dans la première étude.

Une troisième partie est consacrée à une étude effectuée en air ambiant également, mais beaucoup plus spécifique. Il s'agit d'une étude faite lors d'épisodes de salage sur les routes en hiver.

Table des matières du chapitre 2

Chapitre 2 : Cadre des études menées	60
1. Cadre des travaux de recherche : PM-Drive	62
2. Description de la campagne en condition contrôlées: Banc à rouleau.....	62
2.1. Objectifs spécifiques.....	63
2.2. Aspects techniques	63
2.2.1. Description du banc à rouleau	63
2.2.2. Description des cycles de conduite utilisés	65
2.2.3. Sélection des véhicules.....	67
2.2.4. Sélection des carburants	68
2.3. Mesure des polluants.....	68
2.3.1. Description du système d'échantillonnage.....	68
2.3.2. Conditionnement des échantillons et blancs des expériences.....	72
2.4. Partie analytique.....	73
3. Description de l'étude conditions en atmosphère réelle : MOCOPo.....	76
3.1. Contexte et objectifs généraux de MOCOPo	76
3.2. Implications et objectifs spécifiques dans le cadre de la thèse.....	77
3.3. Regards sur les techniques et les analyses	78
3.3.1. Sites de mesure.....	78
3.3.2. Instruments utilisés	79
3.3.3. Protocole d'échantillonnage.....	81
3.3.4. Analyses	83
4. Impact du salage des routes en Rhône-Alpes.....	83
5. Bilan récapitulatif	84

1. Cadre des travaux de recherche : PM-Drive



Figure 11: Photos d'une voiture sur banc à rouleau (à gauche) et d'un site trafic (à droite)

Le contexte du projet PM-Drive dans lequel s'insère ce travail est expliqué dans le chapitre précédent. Les résultats présentés dans la suite de la thèse sont le fruit des expérimentations sur banc à rouleau (en conditions contrôlées) et des mesures in situ à la fois sur un site trafic, la rocade sud de Grenoble et sur un site de fond urbain, Les Frênes (Grenoble). Une partie des mesures in-situ de la rocade sud fait partie intégrante du projet MOCOPo financé par le PREDIT, détaillé dans la suite, ce qui a permis de travailler en étroite collaboration avec Air Rhône-Alpes et le LICIT-ENTPE-IFSTTAR. Le LICIT a installé autour de notre site de mesure un système instrumental important permettant l'identification et le comptage du trafic sur la rocade sud, détaillé en 3.3.2. La suite de ce chapitre est consacrée à la description détaillée des mesures sur banc à rouleau (2.) et en proximité automobile (3.), puis à celle d'une campagne effectuée dans des conditions spécifiques lors d'épisodes de salage/sablage en hiver, financée par la DREAL Rhône-Alpes et le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).

2. Description de la campagne en condition contrôlées: Banc à rouleau

Les campagnes de prélèvement et de mesures sur banc se sont déroulées en 3 temps :

- Une pré-campagne de deux semaines a été réalisée fin janvier-début février 2012. Cette pré-campagne était nécessaire à la définition exacte des conditions de prélèvement.
- Une campagne de prélèvement de matière particulaire sur filtres et de COV sur cartouches de 4 semaines a été réalisée en mars 2012 (une semaine par véhicule).
- La campagne de prélèvement avec la plateforme instrumentale MASSALYA a duré deux semaines en juin 2012. Cette plateforme comprend un large panel d'instruments on-line mis en place par le LCP-IRA (Marseille), décrit en 3.3.2.

2.1. Objectifs spécifiques

L'une des tâches du projet PM-Drive est la mesure sur banc à rouleau des émissions gazeuses et particulaires d'échappement automobile. Elle a pour principal objectif une meilleure connaissance de la physico-chimie des émissions à l'échappement de quelques véhicules particuliers. Pour cela, quelques véhicules légers essence et diesel bien représentés dans le parc automobile français roulant actuel ont été sélectionnés. La caractérisation chimique de leurs émissions primaires à l'échappement devrait donc être relativement proche de celle des émissions obtenues lors de prélèvements in-situ en proximité automobile, en excluant la contribution des émissions hors-échappement.

Grâce à la spéciation chimique fine, l'établissement des profils chimiques spécifiques au type de motorisation ou de carburant utilisé (essence/diesel) par exemple, permettrait d'approfondir les connaissances de discrimination des sources de sites influencés par le trafic. La spéciation chimique fine passe par l'analyse d'un grand nombre de composés organiques, inorganiques et métalliques, en phase particulaire et en phase gazeuse. La gamme particulièrement importante de composés analysés est l'une des forces de ces travaux. L'un des autres avantages des mesures sur banc est la possibilité d'avoir des informations très précises concernant les véhicules choisis. En effet, le type de motorisation et de carburant sont connus, de même que l'âge du véhicule, sa norme EURO ou encore l'utilisation du filtre à particules ou non. Ceci présente l'intérêt d'identifier des profils chimiques « types » pour différentes classes de véhicules. On émet l'hypothèse que chaque véhicule est représentatif d'un type de véhicule.

Cependant, le nombre limité de véhicules qu'il est possible de tester est un inconvénient majeur, de même que le petit nombre d'expériences réalisées donnant une répétabilité relativement faible. De plus, l'usage du véhicule se fait en atmosphère non réelle, sur des cycles de conduite prévus et déterminés, mais essayant d'être les plus représentatifs possible de la réalité.

Les objectifs de cette partie de l'étude peuvent être résumés en trois points :

- Améliorer les techniques actuelles de prélèvement et d'analyse à l'échappement sur banc à rouleau
- Déterminer les profils chimiques « types » pour différentes classes de véhicules
- Quantifier les facteurs d'émissions des espèces chimiques analysées

Nous examinons d'abord le domaine technique (description du banc à rouleau, des cycles...) puis le domaine analytique.

2.2. Aspects techniques

2.2.1. Description du banc à rouleau

Le banc à rouleau de l'IFSTTAR est constitué d'un seul rouleau, appelé banc mono-rouleau, conçu avec un moteur latéral (figure 12).

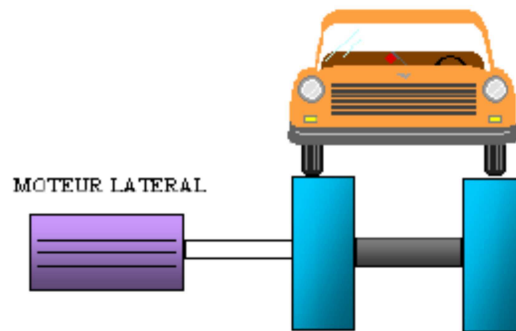


Figure 12: Schéma du banc mono-rouleau avec moteur latéral (Logiciel d'application de bancs d'essais Cyclabe, 2009)

Le banc mono-rouleau (Clemessy) est conçu pour simuler la conduite sur route réelle. Cela fait appel à la loi de route (1) décrivant un véhicule lancé sur une route droite et horizontale. Les roues roulent sans glisser sur le sol. Le véhicule est soumis à une combinaison d'efforts extérieurs qui sont son propre poids, l'action du sol et la résistance de l'air, selon l'équation suivante et le schéma explicatif (figure 13), inspiré du "Logiciel d'application de bancs d'essais":

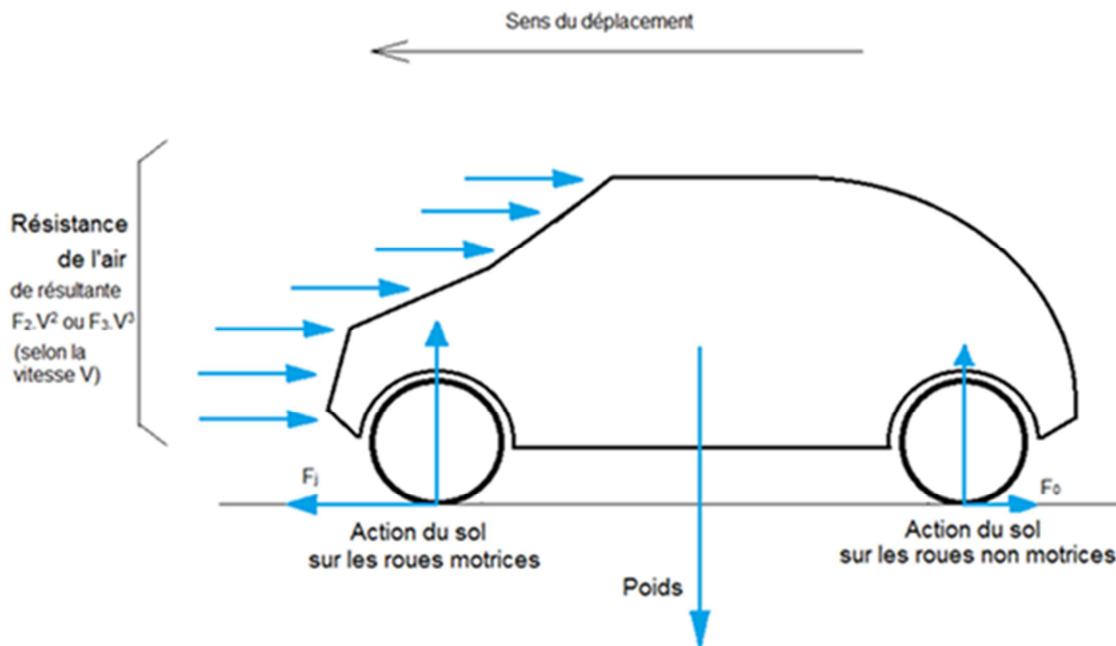


Figure 13: Schéma représentant les forces prises en compte dans l'étude sur le banc à rouleau pour un véhicule roulant à vitesse constante sur route horizontale

- F_j : composante tangentielle (ici, horizontale) de l'action du sol sur les roues motrices au point de contact sol / roue motrice. L'inertie du véhicule est prise en compte dans cette force, mais le terme correspondant est nul si le véhicule se déplace à vitesse constante.

- F_0 : essentiellement force de résistance au roulement des roues sur le sol ; c'est une action tangentielle au contact pneu / route. Sont incluses également dans F_0 les actions de frottement résiduel des freins et celles dues aux frottements divers dans les paliers des roues, etc. Cette force s'exerce sur chacune des roues, mais elle n'apparaît clairement sur le dessin qu'au niveau des roues non motrices, car elle y est prépondérante.
- F_1 : coefficient de frottement visqueux. L'effort correspondant s'obtient en multipliant F_1 par la vitesse. Ces forces apparaissent notamment au niveau des contacts lubrifiés (moyeux des roues, organes de transmission de puissance, etc.)
- F_2 et F_3 : coefficients relatifs aux efforts dus à la résistance de l'air.

D'autres termes s'ajoutent à l'équation si le véhicule roule sur une route en pente, et non sur une route horizontale. Le banc à rouleau reproduit électriquement la même loi d'effort agissant sur le moteur du véhicule, à partir des mesures de vitesse et d'accélération. Le refroidissement des moteurs des véhicules testés sur le banc à rouleau est assuré par un système de ventilation, pour lequel la vitesse de ventilation est asservie à la vitesse du rouleau. La ventilation du véhicule reproduit également la résistance de l'air en conduite réelle sur route.

2.2.2. Description des cycles de conduite utilisés

Les cycles de conduite utilisés dans le cadre de PM-Drive sont les cycles urbain et routier ARTEMIS (André, 2004; André et al., 2006). Afin de relier la campagne sur banc à rouleau et la campagne se déroulant sur la rocade sud de Grenoble, il convenait de choisir des cycles représentatifs de la conduite sur rocade, comprenant à la fois une conduite fluide s'approchant de la conduite sur route (Artémis Routier, dit ArtRoad) et une conduite en période congestionnée, s'approchant de la conduite urbaine (cycle Artémis urbain, dit ArtUrb). Le cycle ArtUrb a été effectué après un départ avec le moteur froid, puis après un départ avec le moteur chaud. Le cycle routier a été effectué avec un moteur chaud. En effet, 25 à 30% des trajets sont démarrés à froid, indépendamment de leur nature (urbain, rural, autoroutier), et 70% des trajets sont urbains (André, 2004). C'est donc essentiellement les trajets urbains qui sont démarrés à froid. L'influence du démarrage à chaud et à froid sur les espèces chimiques analysées et sur les facteurs d'émissions a pu ainsi être déterminée.

Le cycle urbain (figure 14) présente de nombreux arrêts et démarrages, impliquant accélérations et décélérations (représentant par exemple l'arrêt et le démarrage aux feux de signalisation ou devant un passage piéton), simulant une vitesse moyenne de moins de 40 km/h. Le cycle routier (figure 15) présente une vitesse moyenne d'environ 70 km/h, avec des pointes jusqu'à 110 km/h. Il représente une conduite fluide, sans arrêts et redémarrages constants. Afin de collecter suffisamment de matière, ces cycles ont été généralement effectués deux fois, excepté pour les voitures les plus polluantes (Euro 3 diesel).

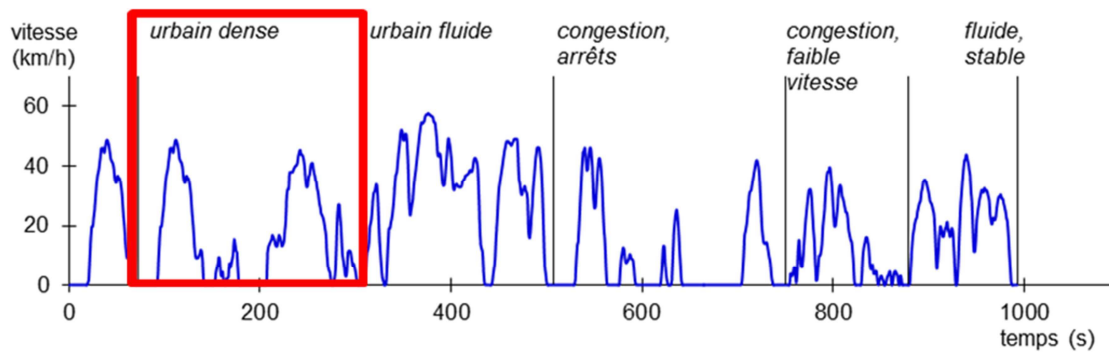


Figure 14: Cycle de conduite Artemis urbain – encadrée en rouge, la partie du cycle sélectionnée pour la campagne avec la plateforme instrumentale MASSALYA.

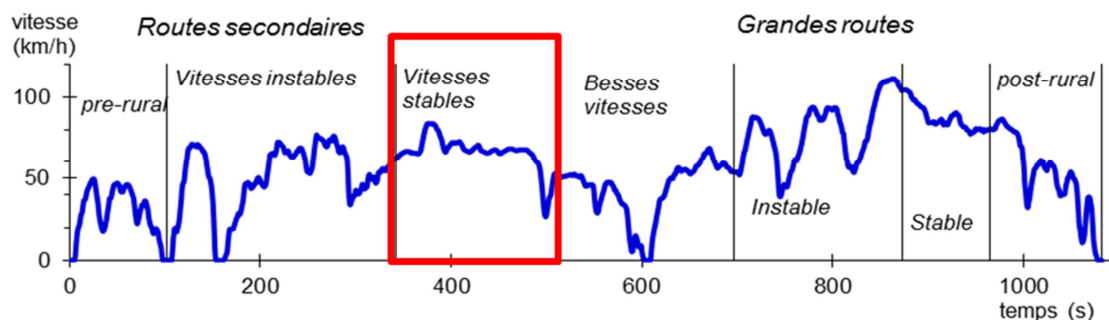


Figure 15: Cycle de conduite Artemis routier – encadrée en rouge, la partie du cycle sélectionnée pour la campagne avec la plateforme instrumentale MASSALYA.

Une campagne avec la plateforme MASSALYA (décrite en 3.3.2.) a été réalisée sur le banc. Les instruments effectuent des mesures en continu et ont un temps d'intégration qui ne permet pas de suivre la variabilité des cycles ARTEMIS présentés ci-dessus. Il est donc nécessaire que les cycles soient relativement stables sans pour autant avoir des vitesses constantes. C'est pourquoi des petites cinématiques urbaine et routière correspondant à une partie des cycles ARTEMIS ont été utilisées. Elles sont encadrées en rouge sur la figure ci-dessus. Cependant, la sélection de ces cinématiques a été faite de façon à conserver les vitesses moyennes en ville et sur les rocades et boulevards périphériques. Elles ont été préférées aux mesures à vitesse constante qui auraient été idéales pour de telles mesures mais absolument pas représentatives des conditions réelles de conduite qui impliquent des phases d'accélération et de décélération (des mesures à vitesse constante vont de façon évidente fortement sous-estimer les émissions réelles). Néanmoins, une série de tests portant sur l'influence de la dilution sur la taille des particules a été réalisée à vitesse constante en raison du temps d'intégration du SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) d'une distribution en taille. Le SMPS est constitué d'un DMA (Differential Mobility Analyser) et d'un CPC (Condensation Particle Counter). Le DMA sépare les particules par classes de tailles et le CPC compte les particules présentes dans chaque classe de tailles. Le temps d'intégration de ce dernier est de 7 min pour chaque classe de tailles de particules. De plus, il intègre ces classes les unes après les autres, ce qui nécessite donc d'avoir exactement les mêmes conditions d'analyse (à vitesse constante) durant 7 min.

2.2.3. Sélection des véhicules

En 2011, le parc automobile roulant français se décompose en presque 70% de véhicules diesel et environ 30 % de véhicules essence. Les véhicules Euro 2-3-4 (cf. chapitre 1) représentent l'essentiel du parc roulant tandis que les véhicules Euro 5 dépassent 10% (tableau 5). Les véhicules diesel de cylindrée intermédiaire représentent plus de 50% du parc roulant et les petits véhicules essence représentent près de 20%. Par conséquent, nous avons choisi de tester 3 véhicules diesel et un véhicule essence. Parmi ces classes, les 4 véhicules choisis sont bien représentés dans le parc urbain roulant français:

- Essence Injection Directe Euro 4 (> 2006) ou Essence Euro 2 de petite cylindrée (<1,4 l),
- Diesel Euro 3 (2001-2006) de cylindrée intermédiaire (1,4-2 l),
- Diesel Euro 4 (2006-2011) de cylindrée intermédiaire (1,4-2 l),
- Diesel Euro 5 (avec filtre à particules)

Catégorie	Cylindrée	Pré-Euro	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Total
Diesel	VP < 1.4L	0.1	0.1	0.0	2.5	3.4	0.9	7.0
	VP 1.4-2L	1.2	2.8	5.9	16.5	21.3	5.9	53.7
	VP > 2L	0.4	0.6	1.1	1.8	3.2	0.9	7.9
	Total	1.7	3.5	7.0	20.8	27.8	7.8	68.5
Essence	VP < 1.4L	1.9	2.6	4.4	3.4	5.8	1.5	19.5
	VP 1.4-2L	0.8	1.0	2.8	2.1	3.4	0.9	11.1
	VP > 2L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	Total	2.7	3.7	7.3	5.5	9.6	2.5	31.5
Total		4.5	7.2	14.4	26.3	37.4	10.3	100

Tableau 5: Pourcentage des différentes classes de véhicules dans le parc roulant français (% des véhicules x km en zone urbaine).

Les véhicules que nous avons sélectionnés pour notre étude sont rassemblés dans le tableau suivant. Un véhicule Euro 4 diesel avec filtre à particules a été choisi à la place du véhicule Euro 5. En effet, nous n'avons pas pu trouver de véhicule Euro 5.

Les niveaux de concentrations des gaz réglementés provenant des émissions de chacun des véhicules choisis par rapport à la législation ont été systématiquement vérifiés à l'aide de cycles NEDC (New Emission Driving Cycles), en particulier en ce qui concerne les concentrations en soufre.

Catégorie	Modèle (année)	Caractéristiques	Kilométrage	Pré-campagne	Campagne PM/COV	Campagne MASSALYA
Essence Euro 4 (<1,4 l)	Renault Clio 3 (2006)	1.4L (98 Ch)	82000 km	X		
Essence Euro 2 (<1,4 l),	Ford K (1999)	1.3dCi	72000 km		X	X
Diesel Euro 3 (1,4-2 l)	Xsara Picasso HDI (2003)	catalyseur : 25000km	140000 km	X	X	
Diesel Euro 4 (1,4-2 l)	Renault Kangoo (2005)	1.5dCi	146000 km		X	X
Diesel Euro 4-FAP (1,4-2 l)	Audi TDI (2009)	1.9dCi (105Ch)	73800 km		X	X

Tableau 6: Tableau récapitulatif des véhicules sélectionnés pour les campagnes PM-Drive

2.2.4. Sélection des carburants

Afin que les émissions des véhicules sélectionnés soient le plus proche possible des émissions des véhicules du parc roulant français, il a été décidé de ne pas utiliser de carburant de référence, trop éloigné des carburants du commerce. Les carburants utilisés étaient donc des carburants du commerce pour lesquels nous avons fait analyser la teneur en soufre. Seuls les carburants des véhicules correspondant aux tests avec la plateforme MASSALYA ont été analysés. Notons que la teneur en soufre des échantillons correspondant aux deux premiers véhicules est supérieure à la spécification de 10 ppm imposée par la réglementation européenne.

Carburant/véhicule concerné	Date de prélèvement	Quantité de soufre en mg/kg
Gasoi/Audi TDI	05/06/12	10.4
Essence SP98/Ford K	06/06/12	13.2
Gasoi/Renault Kangoo	10/06/12	9.7

Tableau 7: Résultats des analyses réalisées par chimiluminescence UV suivant l'ISO 20846 et sous-traitées à TERA Environnement

2.3. Mesure des polluants

2.3.1. Description du système d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage est schématisé à la figure 18. Il est équipé d'un CVS (Constant Volume Sampling), constitué de deux tunnels prévus, l'un pour les échappements des véhicules essence et l'autre pour ceux des véhicules diesel. Le CVS permet la dilution des échappements automobiles avec de l'air filtré, à volume constant. Le tunnel « diesel » a été utilisé pendant la campagne de PM-Drive, car c'est le seul qui permette le prélèvement

Chapitre 2 : Cadre des études menées

de la matière particulaire. En effet, la réglementation de la mesure gravimétrique ne concernant que les émissions diesel, aucun dispositif de mesure de masse n'a été installé pour les émissions essence. La mesure des polluants réglementés tels que NO_x , CO , CO_2 et les hydrocarbures totaux méthaniques et non méthaniques a été réalisée pour l'ensemble des cycles (baie de mesure HORIBA). Les prélèvements des polluants non réglementés (matière particulaire et des composés organiques volatiles (COV)) ont été réalisés avec une baie de prélèvement conçue par Serv'Instrument pour le projet (figure 16). Cette baie est entièrement asservie au banc, ce qui permet d'associer les prélèvements à l'activité du véhicule.



Figure 16: Baie d'analyse (HORIBA) des polluants réglementés (à gauche) et baie de prélèvement (Serv'Instrument) des polluants non réglementés (à droite)

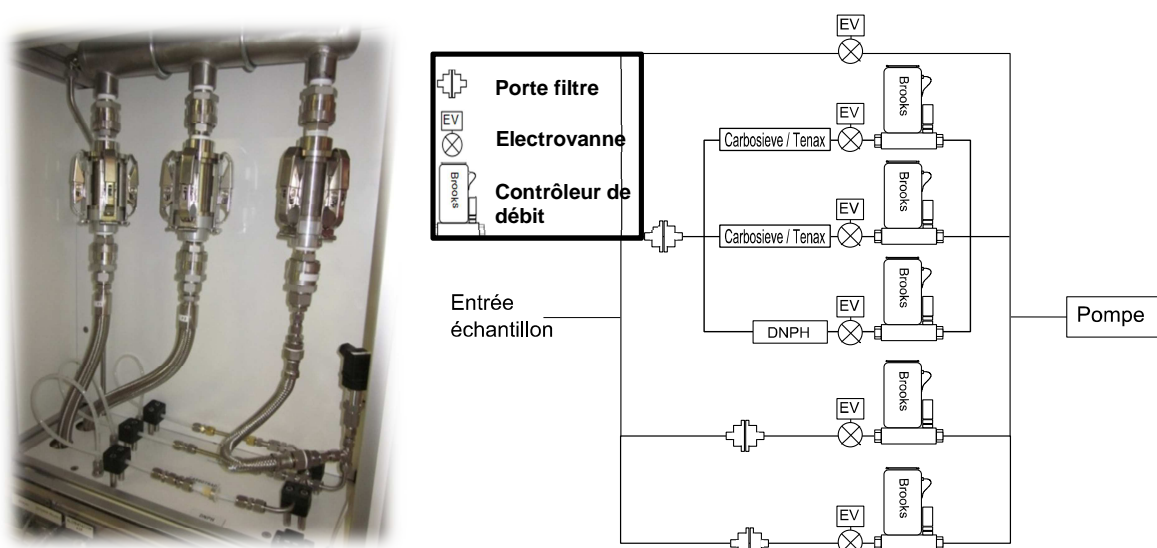


Figure 17: Photo des porte-filtres et cartouches (à gauche) et schéma du système d'échantillonnage (à droite) de la baie de prélèvement Serv'Instrument

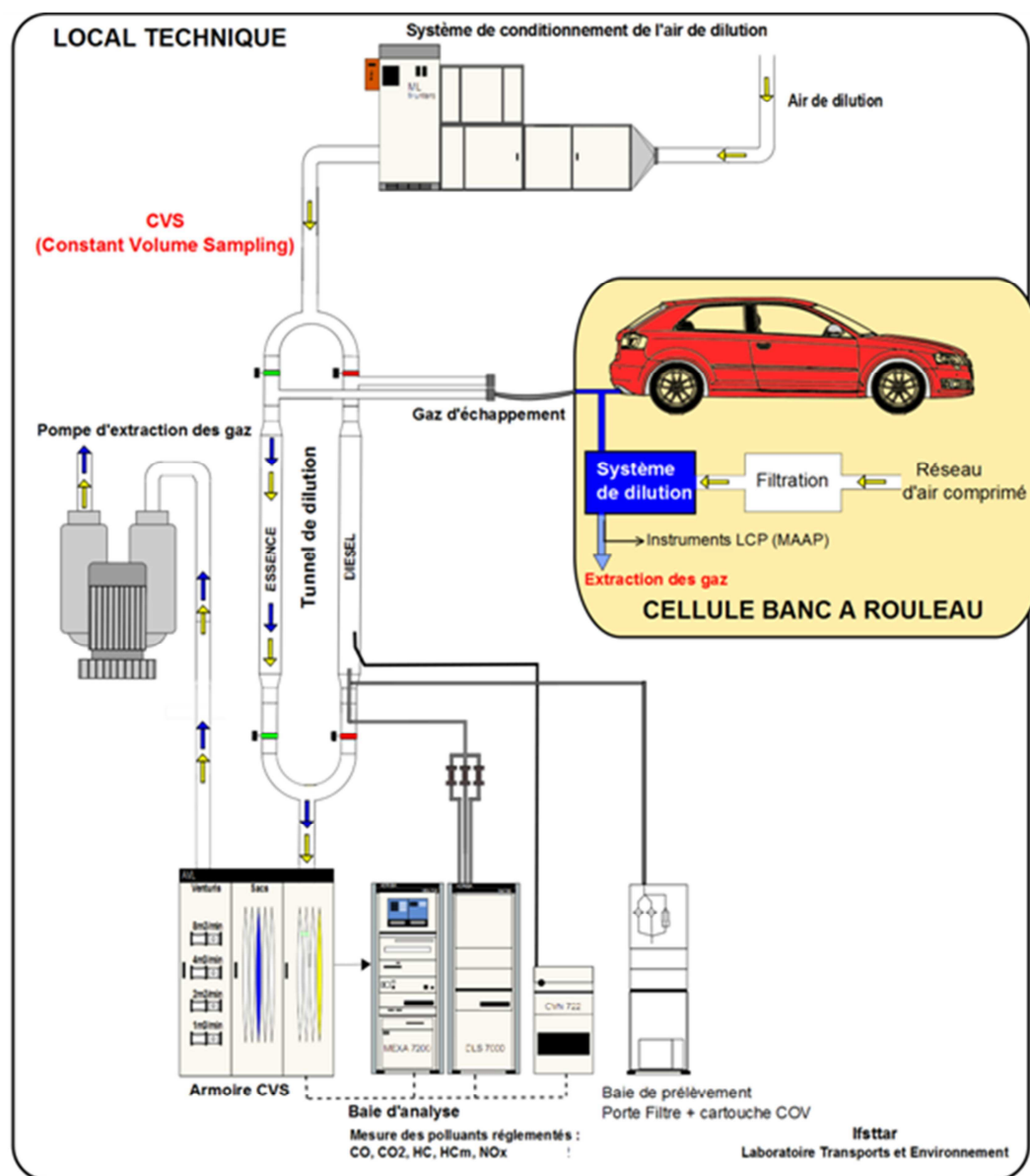


Figure 18: Description schématique du système d'échantillonnage du banc à rouleau de l'IFSTTAR

La figure 17 présente le système de prélèvement de la phase particulaire, avec 3 porte-filtres reliés au CVS. Deux des porte-filtres servent à collecter la matière particulaire, opérant à des débits différents selon l'analyse souhaitée. En effet, l'analyse EC/OC nécessite beaucoup moins de matière que celle de la matière organique (filtre 2). En aval du filtre utilisé (filtre 1) pour la matière organique, une mousse de PUF est adaptée, permettant la collecte de la fraction volatile. Le troisième porte-filtre est destiné à retenir les particules en amont des cartouches prévues pour la collecte des gaz. Les filtres utilisés sont des filtres en quartz de 47 mm de diamètre. Les débits utilisés sont différents pour chaque porte-filtre, mais également pour chaque véhicule. Le tableau 8 rassemble les différents débits utilisés pour chaque filtre.

	Classe véhicules	Débits (L/min)	
		Filtre 1	Filtre 2
Diesel	Euro 3	40	5
	Euro 4	30 ou 40	5 ou 10
	Euro 4 FAP	50	30
Essence	Euro 2	50	30
	Euro 4	50	-

Tableau 8: Débits appliqués lors des prélèvements de la matière particulaire sur filtres

Trois emplacements sont prévus pour des cartouches de prélèvement de la phase gazeuse, un pour les cartouches DNPH (débit de 1.2 L/min) et deux autres pour les cartouches Tenax/Carbosieve SIII. La plupart du temps, un seul emplacement suffisait pour les cartouches Tenax/Carbosieve SIII (débit de 150 mL/min), mais parfois les deux emplacements ont été utilisés avec des débits différents dans le but d'observer ou non un facteur de proportionnalité entre les concentrations des COV (débits de 150 et 75 mL/min). Le système n'a pas été conçu pour placer deux cartouches à la suite, afin d'observer ou non un perçage des cartouches. Cependant, en se référant à la notice d'utilisation des cartouches DNPH (Care and use manual) (figure 19), nous nous sommes assurés que la matière récoltée sur la cartouche se trouvait bien dans la gamme d'efficacité de collecte donnée par le fabricant.

Avec un débit de 1.2 L/min (recommandé <2L) et un cycle d'une durée de 16 min, le volume total prélevé était d'environ 20L. Les traits rouges sur le graphique (figure 9) délimitent la gamme d'efficacité de collection pour un volume prélevé de 20 L. D'après le graphique, la concentration totale des carbonylés doit se situer entre 20 et 2000 ppbv. Cependant, il est difficile de calculer la concentration totale de composés carbonylés en ppbv car les mesures ne sont pas faites en air ambiant, mais à l'aide d'un CVS. Nous avons donc converti ces valeurs en masse sur cartouche afin d'être le plus proche possible de la réalité. Si on prend l'exemple d'un composé moyen avec une masse moyenne de 80 g/mol (calculé par rapport aux composés quantifiés), la relation ci-après nous donne une gamme d'efficacité de collection comprise entre 1600 ng et 160 µg pour la masse théorique m_i^{Th} sur cartouche du composé i.

$$m_i^{Th} = \frac{\text{Concentration analyte (ppbv)} \times \text{Poids moléculaire du carbonylé} \times \text{volume prélevé}}{\text{Volume molaire à 1atm et 25°C}}$$

Il est nécessaire de connaître la somme totale (S) des composés carbonylés analysés en masse sur cartouche. En prenant les émissions véhiculaires les plus « chargées », la somme totale des masses (m_i^R) ne dépasse pas 41 µg. On peut donc en conclure que la masse totale des composés carbonylés se trouve bien dans la gamme d'efficacité de collecte.

Contrairement aux prélèvements de particules et de COV qui ont été réalisés avec le CVS (permettant de garder un volume total constant), les mesures on-line avec les instruments de la plateforme instrumentale MASSALYA (LCE-IRA) se sont faites à dilution constante à l'aide d'un système de dilution Fine Particle Sampler (FPS, Dekati). Les instruments de MASSALYA sont décrits plus précisément dans la partie 3.3.2.

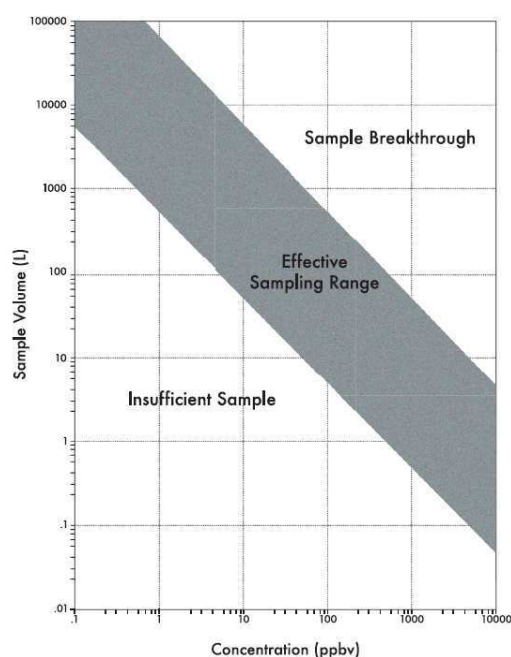


Figure 19: Efficacité de collection vs volume d'échantillonnage (Care and Use Manual DNPH, Waters)

2.3.2. Conditionnement des échantillons et blancs des expériences

Les particules ont été collectées sur des filtres en quartz préalablement conditionnés à 500°C pendant 10h (Pallflex™, diamètre 47 mm) pour chaque cycle, avec des volumes de l'ordre de 1.5 m³ par filtre. Suite aux prélèvements, les échantillons ont été conservés dans des enveloppes de papier d'aluminium puis des boîtes de pétri en plastique hermétiquement fermées. Ils ont ensuite été placés au congélateur à -18°C.

Les composés carbonylés sont retenus par dérivatisation sur les cartouches Sep-pack DNPH-Silica (Waters). La 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) réagit avec les aldéhydes et les transforme en hydrazones par la perte d'une molécule d'eau. L'échantillonnage des COV est réalisé sur des cartouches adsorbantes de type Tenax TA (200mg)/Carbosieve SIII (150mg) pour les composés aromatiques, terpéniques et alcanes. Ces cartouches sont préalablement conditionnées thermiquement à 300°C sous un flux contrôlé d'azote haute pureté pendant trois heures minimum. La conservation des échantillons est réalisée en obturant hermétiquement les cartouches à l'aide de bouchons Swagelock et en les plaçant au congélateur à -18°C. Les cartouches DNPH sont également placées au congélateur une fois l'échantillonnage terminé.

Des blancs de manipulation ont été prélevés. Une cartouche a été « ouverte » en enlevant les bouchons Swagelock, le temps d'installer les autres cartouches destinées à l'échantillonnage dans les systèmes de prélèvements, de manière à avoir une idée de la contamination ambiante. De même un filtre a été laissé à l'air ambiant durant la même période. De plus, des « blancs transport » ont été effectués. Une cartouche et un filtre ont été emportés à Lyon (IFSTTAR) au départ de Grenoble (LGGE où les analyses sont effectuées), et ont été ramenés de Lyon à Grenoble, afin de vérifier la contamination

possible pendant le transport. Les résultats ont montré que ces blancs étaient propres avec des valeurs pour le formaldéhyde ne dépassant pas 1.6 ng/support pour les cartouches et ne dépassant pas 1 à 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour le TC du filtre.

Des blancs du CVS ont été prélevés plusieurs fois par jour durant la période d'échantillonnage. Il s'agit de prélever uniquement l'air filtré utilisé pour la dilution des gaz d'échappement lors de leur passage dans le CVS. Les blancs sont prélevés dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des échantillonnages. Les résultats des blancs sont explicités dans le chapitre 3.

2.4. Partie analytique

Le bilan des prélèvements et analyses est présenté dans le tableau 10. Les instruments de la plateforme MASSALYA sont détaillés plus précisément dans la partie 3.3.2. Une photo illustre le montage utilisé lors des expérimentations sur banc (figure 20).



Figure 20: Montage expérimental mis en place pour les mesures à l'émission avec l'instrumentation de la plateforme MASSALYA.

Les émissions sont diluées à la sortie de l'échappement par l'intermédiaire de diluteurs (FPS) Dekati et Palas. Le facteur de dilution est compris entre 10 et 1200 selon les niveaux de concentrations et est adapté pour travailler à des concentrations en particules représentatives de milieu ambiant (i.e. : entre 10 et 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ces dernières dépendent à la fois du type de véhicule et du type de cycle testé. Une fois diluées, les émissions sont dirigées vers l'instrumentation comprenant :

- Un SMPS (10-1000nm) fonctionnant en mode CPC (i.e. comptage total de particules de diamètre supérieur à 10 nm) pour l'ensemble des mesures dynamiques. La résolution temporelle du SMPS (7 min) ne permettrait pas de capturer des distributions granulométriques représentatives des différentes étapes des cycles
- Un MAAP3092 pour la mesure du « black carbon » (rés. temporelle 30 sec)
- Un HR-ToF-AMS pour l'analyse de la fraction non réfractaire de l'aérosol submicronique (résolution temporelle 2 min)
- Un PTR-ToF-MS pour l'analyse des COV (résolution temporelle 2 sec)

Les instruments utilisés pour l'analyse des échantillons prélevés sur filtres et cartouches durant cette campagne sont présentés dans le tableau 9. La description de la partie analytique est détaillée dans le chapitre 3.

	Familles d'espèces	Techniques analytiques
MIP	OC/EC	Analyseur thermo-optique
	Ions	Chromatographie ionique
	Métaux	ICP-MS
MOP	Alcanes	GC-MS
	Hopanes	
	Sucres	
	HAP	HPLC-UV
Gaz	COV	GC-MS
	Aldéhydes	HPLC-MS

Tableau 9: Analyses effectuées pour la campagne sur banc à rouleau. MIP: Matière Inorganique Particulaire, MOP: Matière Organique Particulaire.

Le tableau 10 présente un résumé des prélèvements effectués durant la campagne, avec le nombre de prélèvements et de blancs, les données disponibles et les différentes analyses pour chaque cycle de conduite et par véhicule testé.

Véhicule	cycles de conduite	Nombre de tests	Blancs	PR	Analyses chimiques						
					COV	Aldéhydes	EC/OC	MOP	COSV	Métaux	Ions majeurs
Essence Euro 4 (<1,4 l)	urbain à froid	1	1	x	o	x	x	x	x	o	x
	urbain à chaud	3	o	x	o	x	x	x	x	o	x
	Routier	1	o	x	o	x	x	x	x	o	x
Essence Euro 2 (<1,4 l),	urbain à froid	2	3	x	x	x	x	x	x	x	x
	urbain à chaud	1	4	x	x	x	x	x	x	x	x
	Routier	2	2	x	x	x	x	x	x	x	x
Diesel Euro 3 (1,4-2 l)	urbain à froid	2	1	x	x	x	x	x	x	x	x
	urbain à chaud	1	1	x	x	x	x	x	x	x	x
	Routier	1	1	x	x	x	x	x	x	x	x
Diesel Euro 4 (1,4-2 l)	urbain à froid	2	1	x	x	x	x	x	x	x	x
	urbain à chaud	2	1	x	x	x	x	x	x	x	x
	Routier	2	2	x	x	x	x	x	x	x	x
Diesel Euro 4- FAP (1,4-2 l)	urbain à froid	2	2	x	x	x	x	x	x	x	x
	urbain à chaud	2	1	x	x	x	x	x	x	x	x
	Routier	1	1	x	x	x	x	x	x	x	x

Tableau 10: Bilan des prélèvements réalisés pendant PM-Drive et analyses effectuées. "o" : aucune manipulation n'a été faite /les données sont indisponibles et "x" : les données sont disponibles. PR: Polluants Réglementés. MOP: Matière Organique Particulaire.

3. Description de l'étude conditions en atmosphère réelle : MOCOPo

3.1. Contexte et objectifs généraux de MOCOPo

La majorité de la congestion du trafic (85%) en France concerne les déplacements de courtes distances (zone urbaine et péri-urbaine) (Chapulut, 2004). Les voies rapides urbaines sont les plus touchées. La propagation de la congestion et sa disparition sont des phénomènes bien prédits par les modèles. Cependant, la formation ainsi que le comportement du trafic à l'intérieur de la congestion sont nettement moins connus à l'heure actuelle. C'est pourquoi l'objectif premier de MOCOPo (**M**esure et **m**Odélisation de la **C**ongestion et de la **P**ollution) est de comprendre et d'appréhender la formation de « bouchons » et le comportement interne du trafic sur une autoroute urbaine. Le lien entre la pollution et le trafic est également une thématique importante du projet, se déclinant entre l'obtention de facteurs d'émissions et la modélisation permettant d'étudier le comportement des espèces chimiques et leur vieillissement dans l'atmosphère. L'objectif principal de MOCOPo est donc le suivant : "Mieux comprendre la congestion et ses impacts sur la pollution urbaine". La rocade sud de Grenoble a été choisie comme étant très représentative des phénomènes de congestion du trafic (cf Annexe technique du projet MOCOPo, Buisson C., mocopo.ifsttar.fr).

Le projet MOCOPo a été proposé en réponse à l'appel à projet « gestion du trafic et des mobilités », financé par le PREDIT. Il est mené par 11 partenaires : LICIT, LTE, LEPSIS, Air Rhône-Alpes, CEREAS, CERTU, DIR-CE, INRIA- NeCS, LRPC-A, MI et le CETE. De nombreuses collaborations avec le LCPC, LGGE, LCE et le LCME ont été également établies, grâce au financement obtenu également pour cette étude par le projet PM-Drive. La durée du projet MOCOPo est de 36 mois s'étalant de janvier 2011 à fin décembre 2013.

La réalisation de ce projet a nécessité un recueil de données concernant le trafic très important sur une voie rapide simple et souvent congestionnée. A cet effet, plusieurs sites de mesures ont été localisés, à savoir 3 sites (Meylan, Eybens et Le Rondeau) de collecte de données de trajectoires (données vidéo effectuées par un hélicoptère durant une heure sur chacun des sites), ainsi que 3 sites de mesures du trafic (figure 21) par boucles électromagnétiques. Un seul site de mesures de trafic, Echirolles (également choisi pour l'installation de la plateforme Massalya et des préleveurs qui nous concernent directement), est doté de caméras de lecture de plaques minéralogiques. De plus, 3 sites de mesures de polluants ont été mis en place dont l'un, Echirolles, retenu pour l'analyse fine de composés chimiques à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. Un site de fond urbain, Les Frênes, a été également choisi dans le cadre de PM-Drive afin de comparer l'influence des sources pour les sites trafic et de fond urbain. La section suivante présente les objectifs spécifiques de ce travail dans le cadre du projet MOCOPo.

Plusieurs campagnes de deux semaines chacune ont été effectuées (hiver, printemps, été et automne) sur 3 sites de mesure en bord de route et un site en fond urbain. Chaque site est doté d'un laboratoire mobile (Air Rhône Alpes) permettant l'analyse de polluants atmosphériques (NO, NO₂, PM₁₀ et CO). Cependant, le dispositif complet de collecte des données concernant le trafic (avec caméras, boucles électromagnétiques et hélicoptère) n'a été mise en place uniquement que pour la campagne d'automne. Notre implication a également eu lieu lors de cette campagne concernant l'analyse d'une large gamme de composés chimiques en phases particulaire et gazeuse à l'aide de plusieurs systèmes de prélèvements on-line et off-line (3.3.2).

3.3. Regards sur les techniques et les analyses

3.3.1. Sites de mesure

Lors de la campagne d'automne de MOCOPO, deux sites particuliers ont été retenus pour la campagne de PM-Drive: Echirolles (site trafic) et Les Frênes (site de fond urbain) (figure 22). Le site trafic est représentatif du niveau d'exposition maximum auquel la population située en proximité d'une infrastructure routière est susceptible d'être soumise. Le site de fond urbain est représentatif du niveau d'exposition moyen de la population aux phénomènes de pollution atmosphérique dits de "fonds" dans les centres urbains.



Figure 22: Site de mesures d'Echirolles (à gauche) et la station Les Frênes (source : Air Rhône-Alpes) (à droite)

Le site d'Echirolles est placé à une dizaine de mètres du bord de la rocade sud de Grenoble. La rocade sud contourne Grenoble du sud-ouest au nord-est, reliant l'A80 en direction de Lyon ou Marseille et l'A41 en direction de Chambéry. En semaine, environ 95 000 véhicules/jour y circulent dans les deux sens, contre 65 000 véhicules le dimanche. Le trafic circulant sur cette route est donc particulièrement dense.

La station des Frênes est placée à « l'intérieur » de la ville, sur le toit d'une école maternelle située dans un parc. Cette station est qualifiée de site de « fond urbain » par Air Rhône-Alpes, car l'air qui y est prélevé est représentatif de celui respiré par les habitants dans la ville : il est supposé être contaminé de façon plus ou moins homogène par les sources internes à la ville, ne présentant pas de source prédominante. Les deux sites sont éloignés de 2.5 km l'un de l'autre à vol d'oiseau (figure 21).

3.3.2. Instruments utilisés

Aux mesures des polluants réglementés faites par Air Rhône-Alpes, trois autres laboratoires (LGGE, LCP, LCME) ont ajouté d'autres instruments concernant les polluants non réglementés. Le tableau 11 liste les instruments utilisés durant cette campagne, sur chacun des deux sites. Air Rhône-Alpes a placé des instruments de mesure de polluants réglementés (O₃, oxydes d'azote (NO+NO₂), CO, PM₁₀, SO₂) sur les deux sites (cf. 3.3.2), qui fonctionnent en continu. Sur le site des Frênes, seuls les analyseurs et DA80 d'Air Rhône-Alpes, ainsi qu'un préleveur automatique de gaz (LGGE) pour les COV et les aldéhydes (Sass TERA) ont été mis en place. Sur le site d'Echirolles, le même préleveur automatique de gaz (LGGE) pour COV et aldéhydes a été mis en place, ainsi que les analyseurs et DA80 d'Air Rhône-Alpes. La plateforme MASSALYA a été mise en œuvre par le LCP (Marseille), contenant des instruments tels que HR-TOF-AMS, MAAP, SMPS, PTR-TOF-MS. Le LGGE et le LCME ont mis en place des impacteurs haut débit, et un OPC-Grimm. Ces instruments ont été placés sur le site trafic afin d'évaluer la variabilité des polluants réglementés et non réglementés en fonction du trafic. Sur ce même site, des caméras et des boucles électromagnétiques étaient donc également disponibles, afin d'obtenir le maximum d'informations sur le trafic.

	Instruments	Espèces mesurées	Tailles de particules	Durée de prélèvement	Nombre d'échantillons	Echirolles	Les Frênes
Air Rhône-Alpes	Analyseur par chimiluminescence	NO ₂	-	15 min (TU)	1723-1917	x	x
	Analyseur par chimiluminescence	NO	-	15 min (TU)	1723-1917	x	x
	Analyseur par absorption d'UV	O ₃	-	15 min (TU)	1723-1917		x
	Analyseur Infrarouge	CO	-	15 min (TU)	1723-1917	x	x
	Analyseur Fluorescence UV	SO ₂	-	15 min (TU)	1723-1917		x
	FDMS	Phase particulaire	PM _{2,5}	15 min (TU)	1723-1917		x
	FDMS	Phase particulaire	PM ₁₀	15 min (TU)	1723-1917		x
	TEOM 50°C	Phase particulaire	PM _{2,5}	15 min (TU)	1723-1917	x	
	TEOM 50°C	Phase particulaire	PM ₁₀	15 min (TU)	1723-1917	x	
	DA80	Phase particulaire (EC/OC, Ions, métaux, Organiques)	PM ₁₀	4h (locale)	177	x	x
Météo	Température, HR, vitesse et direction du vent	-	15 min (TU)	1723-1917	x	x	
LCE (plateforme MASSALYA)	HR-TOF-AMS	Aérosol non réfractaire (sulfates, nitrates, ammonium, fraction organique) (masse)	70-1000nm	4min	~20000	x	
	MAAP	BC (réfractaire) (masse)	PM ₁	2min	~10000	x	
	SMPS	Aérosol submicronique (nombre/classe de tailles)	10-1013nm	7min	~2530	x	
	PTR-TOF-MS	COV	-	25sec (moyennes sur 2min)	~39700	x	
LGGE/LCME	Automate de prélèvement	Aldéhydes, COV	-	4h (locale)	400	x	x
	AIM	espèces ioniques (particules et gaz)	-	60min	3920	x	
	OPC Grimm	Phase particulaire (nombre/classe de tailles, 0.5- >20µm)	300-20000nm	1 min	15640	x	
	Impacteur	Phase particulaire	PM _{0,1}	24h (locale)	14	x	
	DA80 manuel	Phase particulaire (mesure C14, carbone fossile/moderne)	PM ₁₀	24h (locale)	12	x	
	DA80	Phase particulaire	PM ₁₀	24h (locale)	6	x	
LICIT	Hélicoptère	Trafic		1h pdt 5 jours consécutifs	8h40 de données analysables		
LTE DIR-CE	Caméras	Trafic		6min		x	
	Boucles électromagnétiques	Trafic		6min		x	

Tableau 11: Instruments mis en place sur les deux sites de mesures

Les instruments concernant les polluants non réglementés permettent une caractérisation physique et chimique des aérosols et des composés organiques volatils précurseurs. La phase gaz a donc été prélevée et analysée par plusieurs dispositifs:

PTR-ToF-MS (<http://www.lc-provence.fr>) : il permet l'analyse d'un grand nombre de COVs précurseurs en temps réel (25 s), avec une sensibilité de l'ordre de quelques ppt. Cependant, la difficulté réside dans la séparation des isomères et dans l'attribution des masses aux composés. La technique de caractérisation chimique off-line est donc nécessaire pour avoir une plus large gamme de composés identifiés.

Sass off-line (TERA environnement) : Il est composé de deux rangées de 12 cartouches. Les gaz sont prélevés sur des cartouches Sep-pack DNPH-silica (Waters) ou TENAX/CarbosieveIII (cf 3.3.3) sur des pas de temps de 4h avec des débits de 1L/min. Les cartouches DNPH sont utilisées pour le prélèvement des composés carbonylés, dont 16 aldéhydes analysés dans notre étude (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléïne, acétone, propanal, crotonaldéhyde, butanal, benzaldéhyde, isovaléraldéhyde, valéraldéhyde, o,m,p-tolualdéhydes (3 distincts), hexaldéhyde, 2,5-diméthylbenzaldéhyde). Les cartouches Tenax TA (200mg)/Carbosieve SIII (150mg) sont utilisées pour le prélèvement d'une quarantaine de COV (une dizaine d'aromatiques, 13 alcanes (C₆-C₁₆) dont deux isomères, terpènes, composés chlorés) sur les mêmes pas de temps, avec des débits de 200 mL/min.

La phase particulaire a été prélevée et analysée par les instruments décrits ci-dessous :

HR-ToF-AMS (<http://www.lc-provence.fr>) : il s'agit d'un spectromètre de masse, permettant l'analyse en temps réel des principales composantes chimiques de l'aérosol submicronique (<1 µm). Les composés quantifiés et analysés sont les sulfates, nitrates, ammonium et la fraction organique non réfractaire. Les informations obtenues sur l'aérosol sont données par rapport à la masse et non par rapport au nombre de particules.

MAAP (Multi-Angle Absorption Photometer) (<http://www.lc-provence.fr>): Il permet la mesure du "Black Carbon" ou carbone suie en temps réel. Cette fraction de l'aérosol ne peut être analysée par l'AMS car elle est réfractaire: son point de fusion est trop élevé. Le MAAP est basé sur la réflectométrie et la transmissométrie, ce qui permet la mesure du rayonnement transmis et diffusé par l'aérosol. Celui-ci est collecté sur un filtre déroulant. Tout comme l'AMS, l'instrument fournit une information en masse et non en nombre de particules.

SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) (<http://www.lc-provence.fr>): il mesure le nombre total de particules submicronique (10nm<Dp<1000nm) et leur distribution granulométrique quasiment en temps réel. Contrairement aux deux précédents, le SMPS donne une information en nombre de particules et non en masse.

AIM (URG-9000B Ambient Ion Monitor) : il permet la mesure horaire du nitrate, sulfate, nitrite, phosphate, chlorure, ammonium, sodium, calcium, potassium et magnésium pour les PM_{2.5}.

DA80 : Echantillonneur haut volume (High Volume Aerosol Sampler) équipé d'une tête PM₁₀. Les particules PM₁₀ sont collectées sur des filtres en quartz (Pallflex™, diamètre 150 mm) sur des périodes de 4h en parallèle avec les cartouches pour la phase gaz. Le DA80 a un débit de 30m³/h. L'intérêt d'effectuer des mesures off-line est d'obtenir une spéciation

chimique plus complète que celle des instruments on-line. En effet, il est possible d'avoir des informations (en masse) pour une centaine de composés identifiés (Piot, 2011).

Impacteur en cascade haut volume BGI® (2008 BGI Incorporated, Waltham, USA) : Il permet la séparation des particules en fonction de leur taille, sur différents étages en accélérant l'air pour donner des quantités de mouvement de plus en plus élevées aux particules de l'air aspiré. Les particules Ultra-Fines ont été collectées sur des filtres de 170 mm de diamètre (Whatman, Quartz microfibre filters). Cette partie ne sera pas développée dans le cadre de ce travail.

Le trafic a été identifié à l'aide de plusieurs dispositifs sans fil à Echirrolles:

Quatre caméras (une par file pour chacun des deux sens de circulation) : Elles étaient situées sur le portique enjambant la rocade sud, à proximité immédiate des mesures chimiques. Un croisement avec le fichier des immatriculations a déterminé avec une précision satisfaisante la composition du parc, notamment les distributions technologiques des véhicules circulants (véhicules légers (VL)/Poids Lourds (PL)/Bus, Essence/diesel, norme Euro...). Le parc a été construit sur 44% des immatriculations relevées.

Des boucles électromagnétiques : Les données individuelles des véhicules sont recueillies par un réseau de magnétomètres sans fil fourni par la société Sensys Networks et permettent d'avoir les caractéristiques comme la date de passage des véhicules, la vitesse et la masse de chaque véhicule, en continu pendant toute la campagne.

Les données utilisées dans ce travail sont des données obtenues toutes les 6 min, données horaire, ou sur pas de temps de 4h. Elles sont le résultat d'une compilation de plusieurs paramètres comme les informations données par la lecture des plaques ou le comptage des véhicules.

3.3.3. Protocole d'échantillonnage

La campagne d'automne de MOCOpo a eu lieu du vendredi 9 septembre 2011 à 19h30 jusqu'au vendredi 23 septembre 2011 à 15h30. De cette manière, 2 weekends ont pu être pris en compte, ce qui était important pour l'étude des polluants en fonction du trafic. En effet, celui-ci diffère considérablement entre le weekend et les jours ouvrés. Les pas de temps choisis sont de 4h, découpant ainsi la journée en 6 créneaux horaires. Ceux-ci sont déterminés de la manière suivante, jugés les plus pertinents pour obtenir des périodes les plus homogènes possibles :

Créneaux horaires	Evolution du trafic
07h30 - 11h30	Période supposée "chargée" en véhicules sur la rocade sud compte tenu des trajets domicile-travail des particuliers
11h30 - 15h30	Période moins "chargée" que la précédente
15h30 - 19h30	Reprise du trafic et pics du soir, compte tenu des trajets travail-domicile des particuliers
19h30 - 23h30	Période moins "chargée" que la précédente
23h30 - 03h30	Période "creuse" de la nuit
03h30 - 07h30	Reprise progressive

Tous les deux jours, les préleveurs automatiques pour les COV et aldéhydes ainsi que les DA80, placés à Echirolles et aux Frênes, étaient alimentés par une nouvelle série de 12 filtres et 12 cartouches. Un filtre destiné à être le « blanc » était placé dans le DA80 dans les mêmes conditions que les autres filtres destinés à l'échantillonnage. Un protocole rigoureux de préparation des porte-filtres et filtres a été mis en place. Chaque porte-filtre était nettoyé à l'eau milliQ ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C , $\text{COT} \leq 4 \text{ ppb}$) puis séché à l'air libre pendant une nuit. Les filtres, conditionnés au préalable dans un four à 500°C pendant 10h, étaient ensuite chargés sur les porte-filtres. Ceux-ci étaient ensuite conservés dans des enveloppes en aluminium puis sous gaine plastique, avant d'être transportés directement sur le site de prélèvement. Les porte-filtres étaient ensuite installés sur le préleveur, par douzaine, après avoir récupéré les porte-filtres et filtres déjà prélevés. Ces derniers étaient à leur tour placés sous enveloppe d'aluminium puis sous gaine plastique avant de retourner au laboratoire pour l'analyse.

Les cartouches Sep-pack DNPH-silica (Waters) (figure 24) ont été achetées sous gaine et conservées au frais à l'abri de toute contamination avant échantillonnage. Elles ont été placées dans des gaines plastiques hermétiquement fermées après échantillonnage et conservées dans la chambre froide (6°C) en attendant l'analyse. La 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) imprègne un support solide en silice et permet de convertir les composés carbonylés en hydrazones (figure 23) par chimisorption par la perte d'une molécule d' H_2O . Ces composés sont ainsi plus stables et donc plus facilement séparables et détectables par HPLC. Il faut noter que la réactivité des composés piégés par la cartouche avec l'ozone a été prouvée (Sirju and Shepson, 1995), entraînant ainsi une perte des hydrazones. Le dosage des aldéhydes étant fondé sur celui des dérivés hydrazoniques, une sous-estimation de la concentration en hydrazones induit une minoration de la concentration en aldéhydes (LCSQA, 2006). Lors des prélèvements en air ambiant, un piège d'ozone a donc été mis en place, juste avant la cartouche.

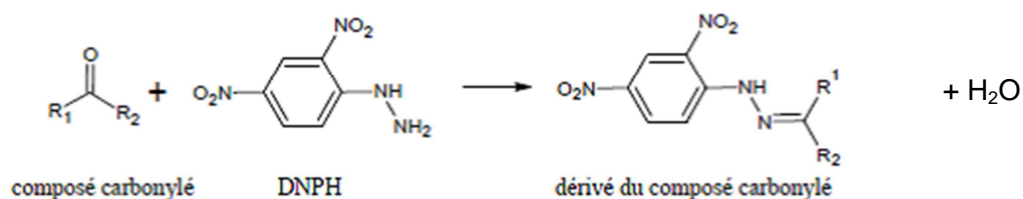


Figure 23: Réaction de dérivation des composés carbonylés (Dong and Moldoveanu, 2004)

Les cartouches Tenax ont été fabriquées au laboratoire avec 200mg de Tenax et 150 mg de Carbosieve SIII chacune dans un corps d'innox. Le Tenax est un adsorbant polymère poreux, facilitant ainsi l'adsorption aussi bien que la désorption. Il est utilisé pour adsorber les composés organiques les plus lourds (supérieurs à C_6). Le Carbosieve est un adsorbant à base de carbone qui retient les composés organiques les plus légers ($<\text{C}_6$). Ces cartouches sont conditionnées thermiquement à 300°C sous un flux contrôlé d'azote haute pureté pendant trois heures minimum. Elles étaient ensuite hermétiquement fermées par des bouchons Swagelock, placées individuellement dans des tubes en plastiques, puis sous gaine hermétiquement fermée.

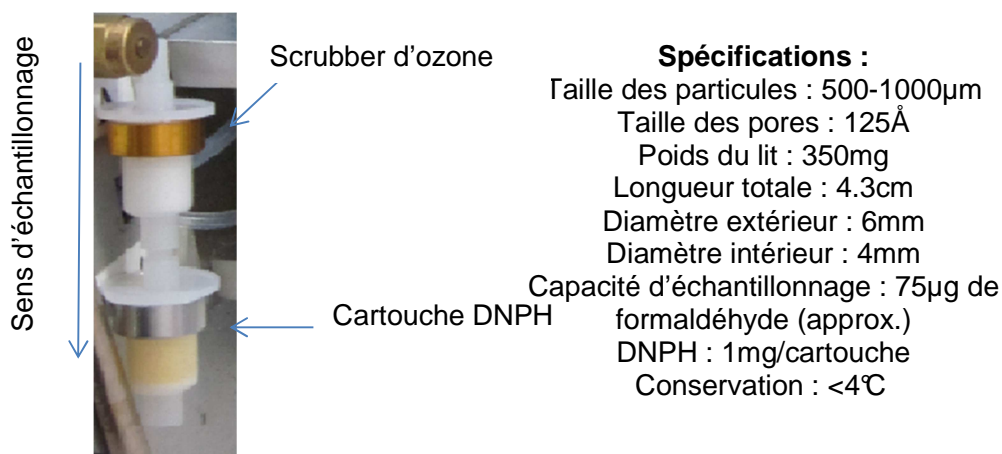


Figure 24: Caractéristiques d'une cartouche DNPH

Une membrane nafion a été placée en amont sur la ligne de prélèvement, de manière à « piéger » l'eau pour éviter toute contamination sur les cartouches. Après échantillonnage, les cartouches de COV sont obturées à l'aide de bouchons Swagelock. La totalité des échantillons est placée au congélateur à -18°C ou en chambre froide (6°C).

3.3.4. Analyses

Les analyses effectuées sont les mêmes que celles effectuées pour les échantillons du banc à rouleau. Les techniques analytiques de la matière inorganique (MIP), organique (MOP) et des gaz sont détaillées dans le chapitre 3.

4. Impact du salage des routes en Rhône-Alpes

L'un des objectifs de nos travaux de recherche concernant la campagne en bord de route est de caractériser et de quantifier la source des émissions hors échappements. Dans le but d'approfondir nos connaissances dans ce domaine, une autre campagne a été mise en place en hiver, une fois de plus au bord de la rocade sud sur un site appelé "Le Rondeau".

Cette campagne est le fruit d'une collaboration entre Air Rhône-Alpes, l'INERIS, le LGGE et le LCME sur la base d'un programme coordonné par Air Rhône-Alpes et soutenu par le LCSQA et financée par la DREAL Rhône-Alpes. Les objectifs de cette étude sont de mieux comprendre, mesurer et quantifier les impacts des salages (et sablages) des routes sur les concentrations atmosphériques en particules PM₁₀ dans la région.

Cette campagne a été mise en place du 31 janvier au 31 mars 2012 en parallèle sur trois sites: Grenoble-Le Rondeau, Grenoble-Les Frênes et Les Bossons (site trafic dans la vallée de chamonix). Nous nous concentrerons principalement sur le site du Rondeau dans la suite de ce travail, afin de le comparer à notre premier site trafic Grenoble-Echirolles.

Contrairement à Echirolles, des prélèvements journaliers (minuit à minuit) ont été réalisés, également par DA80 sur des filtres Tissuquartz. Des blancs ont été collectés sur chacun des sites. De plus, des mesures en continu de PM₁₀ (FDMS-TEOM) ont également été effectuées en parallèle des prélèvements. Les analyses des ions, de la matière

carbonée (EC et OC) et des métaux en trace, et des organiques ont été effectuées sur l'ensemble des filtres du Rondeau, de la même manière que ceux d'Echirolles. Le rapport des résultats de l'étude sont visibles dans le rapport d'Air Rhône-Alpes (Air Rhône-Alpes, 2012). Cette série de données fait l'objet d'une étude plus approfondie dans le cadre du programme INACS (Isotopie du nitrate d'ammonium: compréhension des sources) d'une durée de 30 mois, soutenu par l'ADEME.

Les résultats des prélèvements au Rondeau seront essentiellement discutés dans le chapitre 6, en parallèle avec ceux obtenus à Echirolles.

5. Bilan récapitulatif

Ce chapitre présente le cadre général des études menées dans ce projet. Ces études sont au nombre de deux, une faite sur le banc à rouleau et l'autre sur un site trafic en comparaison avec un site de fond urbain. De plus, une comparaison avec un site trafic influencé par les émissions hors échappements est faite à la fin de ce travail. Le bilan des dispositifs mis en place sont résumés dans la figure 25.

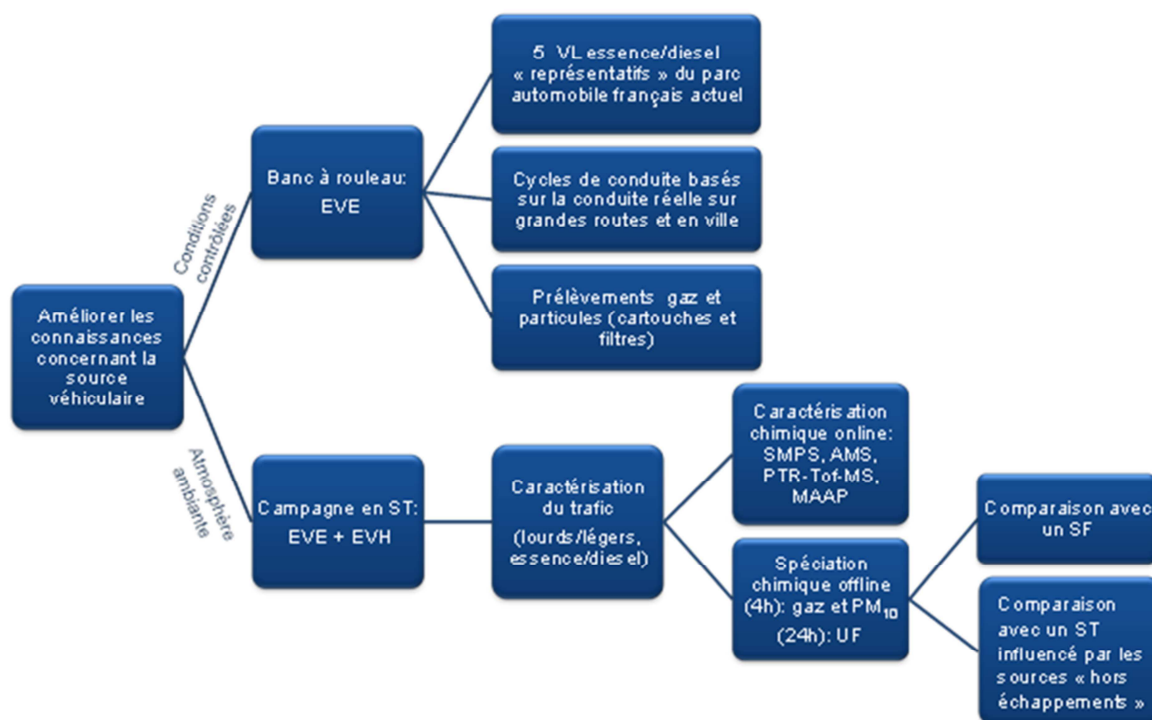


Figure 25: Dispositifs mis en place dans mon travail de recherche. EVE et EVH: respectivement Emissions Véhiculaires à l'Echappement et Hors échappements. SF et ST: sites de fond urbain et de proximité automobile. VL: Véhicules Légers.

Allier à la fois les instruments on-line avec les prélèvements sur filtres et cartouches, simultanément en phase gaz et particulaire est un projet ambitieux. Ce type d'étude d'une telle envergure n'a jamais été fait en France. Un grand nombre de données ainsi que des comptages du trafic ont été générés, ce qui nécessite de différencier les études menées au

cours de cette thèse par mes propres soins et les autres études évoluant en parallèle. Ce travail regroupe donc les résultats obtenus principalement sur les filtres et les cartouches pour des périodes de 4h. Les mesures on-line ne sont pas exploitées en détail dans ce travail, mais sont utilisées pour étayer certaines parties et apporter des informations complémentaires au travail présenté, afin de satisfaire au mieux les objectifs de la thèse. Le chapitre suivant apporte les informations nécessaires concernant l'analyse des filtres et cartouches prélevés sur les sites. Les techniques d'analyses, protocoles et une étude plus spécifique des blancs faits pendant ces campagnes y sont présent.

Chapitre 3: Méthodes analytiques et base de données

Ce chapitre est consacré à la description des diverses méthodes analytiques utilisées pour ce travail, concernant la phase gaz et la phase particulaire. La figure 26 ci-dessous résume les différentes analyses effectuées. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des méthodes analytiques pour la phase gaz, la seconde à celle de la phase particulaire. Après une étude des blancs obtenus dans les deux campagnes, la troisième partie établit un bilan des données disponibles, à la fois des mesures à l'émission et des mesures en site de proximité automobile. Je me suis principalement occupée de l'analyse de la phase gaz, COV et aldéhydes.

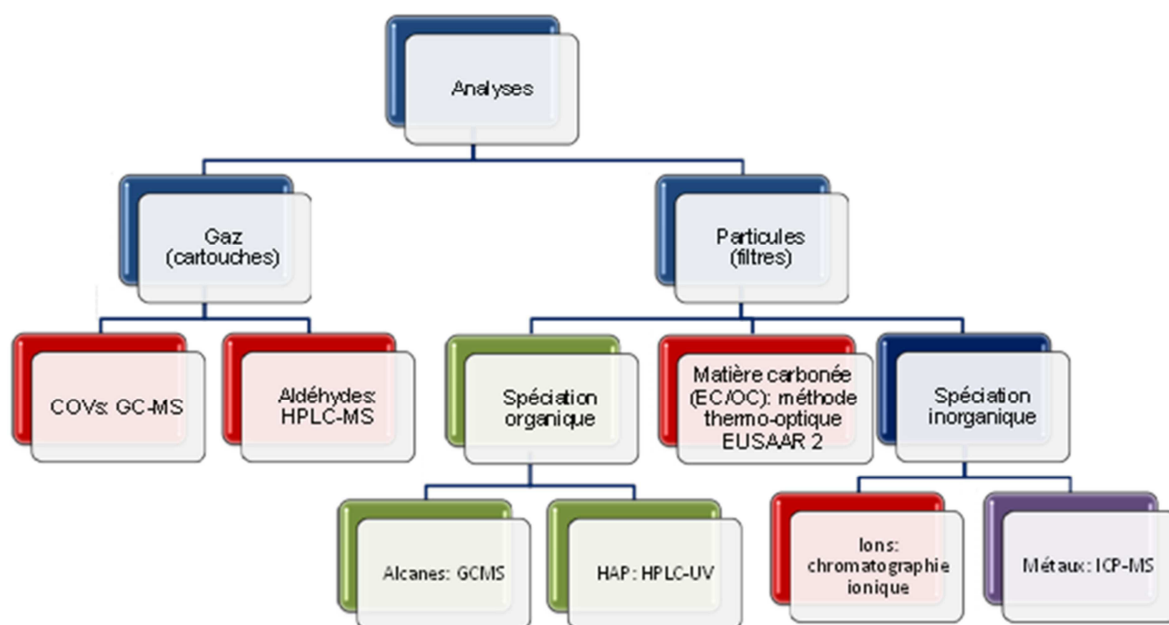


Figure 26: Analyses effectuées sur les filtres et les cartouches. En rouge, les analyses effectuées au LGGE, en vert celles effectuées par le LCME et en violet celles effectuées par TERA environnement.

Table des matières du chapitre 3

Chapitre 3: Méthodes analytiques et base de données	86
1. Méthodes analytiques de la phase gaz	88
1.1. Les composés organiques volatils (COV)	88
1.2. Les aldéhydes	89
1.2.1. Extraction des cartouches.....	89
1.2.2. Méthode analytique par HPLC/ESI-MS.....	90
2. Méthodes analytiques de la phase particulaire	92
2.1. EC/OC	93
2.2. Les ions	94
2.2.1. Extraction liquide	94
2.2.2. Chromatographie ionique.....	94
2.3. Les métaux.....	95
2.4. La matière organique.....	95
3. Base de données disponible.....	97
3.1. Données du banc à rouleau.....	97
3.1.1. Blancs.....	97
3.1.2. Bilan.....	101
3.1.3. Base de données disponible	102
3.2. Données MOCOPo	102
3.2.1. Blancs.....	102
3.2.2. Bilan des données disponibles.....	103
4. Conclusions.....	107

1. Méthodes analytiques de la phase gaz

1.1. Les composés organiques volatils (COV)

Les COV collectés sur cartouches adsorbantes sont analysés par GC-MS avec désorption thermique. Cette technique de désorption permet de récupérer la quasi-totalité de l'échantillon et donc d'en injecter une très grande fraction dans la GC-MS, ce qui amène une sensibilité bien meilleure qu'avec une technique d'extraction par solvant.

Les cartouches Tenax/Carbosieve sont donc désorbées grâce à un thermodésorbeur automatique (ATD). Leur désorption se fait grâce à un flux d'hélium qui les traverse avec un débit de 25 mL/min. L'échantillon, chauffé à 300°C pendant 10 min, est ensuite recondensé à -25°C sur un piège secondaire constitué de Tenax. Le piège secondaire est ensuite chauffé à raison de 40°C/s jusqu'à atteindre 300°C, puis se stabilise pendant 5 min de manière à désorber l'échantillon. Celui-ci est dans le même temps transféré à la colonne du GC-MS avec un débit de 3 mL/min.

L'échantillon est ensuite analysé par GC-MS. Il s'agit d'une technique qui combine la puissance de séparation de la chromatographie en phase gazeuse avec la puissance de détection de la spectrométrie de masse (figure 27). Cette dernière regroupe un ensemble de techniques qui met en jeu une production, une séparation d'espèces chargées selon leur rapport masse/charge (m/z) et enfin leur détection. L'ionisation des molécules se fait par impact électronique.

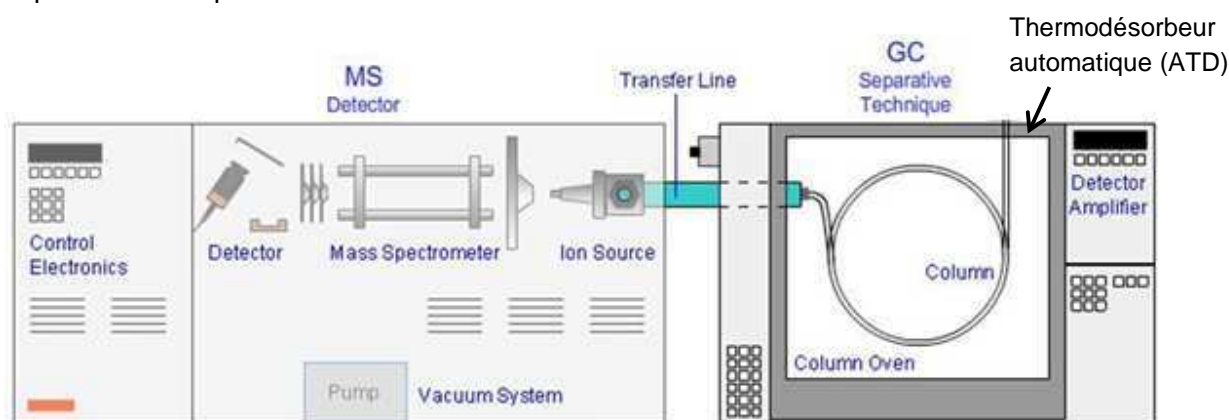


Figure 27: Schéma descriptif d'un GC-MS

La colonne du GC-MS (Phénomenex phase zebron™ 5 MZ, 60m-0,25mm-0,25 μ m) est parcourue par un flux d'hélium avec un débit de 1mL/min, et soumise à une programmation en température. Celle-ci comprend une première phase de stabilisation de la température à 40°C pendant 5 min, puis une phase d'élévation de la température jusqu'à 300°C à raison de 5°C/min. La température est maintenue à 300°C pendant 5 min puis redescend à 40°C pour l'analyse suivante. Les composés sont séparés grâce à leur affinité plus ou moins élevée avec la phase stationnaire et en fonction de leur tension de vapeur. L'analyse dure 92 min en totalité, comprenant 30 min de désorption.

Les molécules provenant de la colonne chromatographique pénètrent ensuite dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse (figure 28). Elles sont soumises à un flux

d'électrons ayant une énergie de 70 eV provenant d'un filament chauffé, ce qui provoque leur ionisation. Les lentilles de focalisation, placées en sortie de la chambre assurent la focalisation du faisceau d'ions à l'entrée du quadripôle par lequel ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

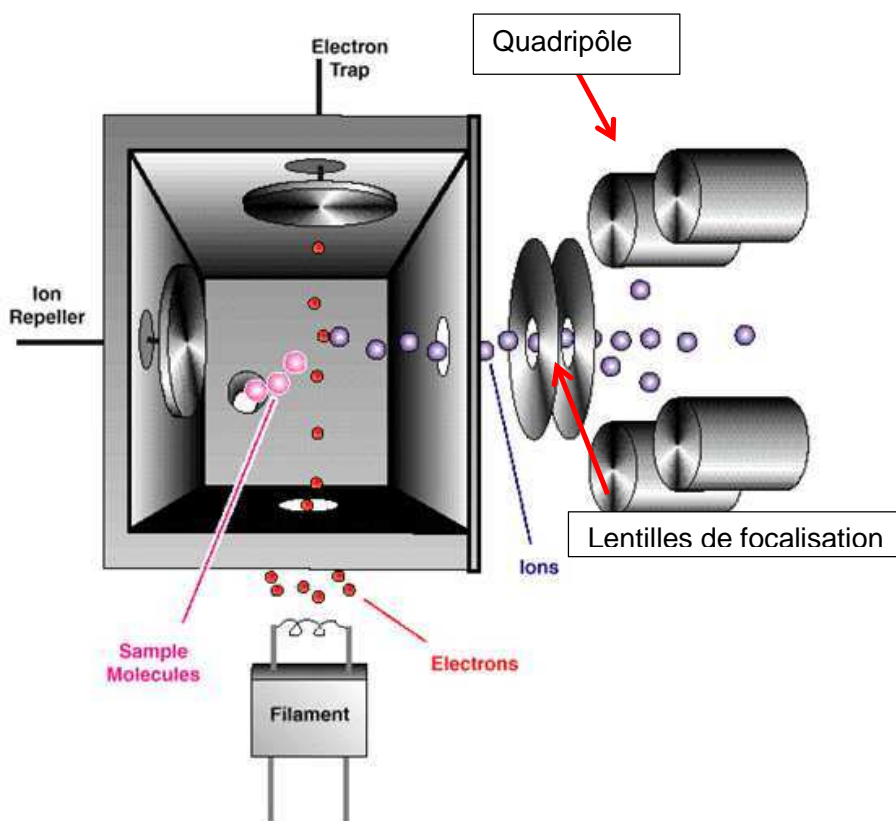


Figure 28: Schéma de la chambre d'ionisation et du quadripôle, à l'intérieur du spectromètre de masse

Les composés analysés pour les deux campagnes sont au nombre de 36 (alcane, aromatiques, terpènes et chlorés) et sont donnés en annexe A, avec les temps de rétention, la méthode d'analyse et la gamme de standards utilisée avec le GC-MS.

1.2. Les aldéhydes

1.2.1. Extraction des cartouches

Les cartouches sont éluées avec 3mL d'acétonitrile (LC-MS Chromasolv, Fluka (sigma-aldrich), $\geq 99.9\%$) à l'aide d'une seringue rincée avec le même solvant. Les solutions sont filtrées (filtres à seringues ECO-PTFE (Dominique Dutscher), 0.2 μ L, 25 mm) lors de l'élution avant d'être introduites dans des vials. Ceux-ci sont préalablement pesés à vide. La différence de masse est utilisée pour connaître le volume exact d'acétonitrile utilisé lors de l'élution de la cartouche. Ces solutions sont ensuite conservées au réfrigérateur, avant d'être analysées dans les jours suivants.

1.2.2. Méthode analytique par HPLC/ESI-MS

a) Choix de la technique d'analyse

L'analyse des composés carbonylés peut se faire par plusieurs méthodes bien décrites dans la littérature, soit en phase gaz (GC-MS) ou en phase liquide (HPLC). La plus courante et la plus connue est celle utilisant l'HPLC avec un détecteur ultraviolet (HPLC-UV) pour les analyses en air ambiant, développée par Grosjean et ses collaborateurs en 1981 (Fung and Grosjean, 1981; Grosjean et al., 1999). En effet, compte tenu de la sélectivité nécessaire pour l'analyse des composés carbonylés en air ambiant, la méthode de l'HPLC-UV paraît être la plus adaptée (Lawrence, 1987).

Cependant, cette technique ne permet pas d'identifier les composés de l'échantillon: il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des composés que l'on cherche à analyser, notamment connaître leur longueur d'onde d'absorption et de fluorescence. Nous avons utilisé au LGGE une autre technique utilisant une HPLC-MS, moins connue et moins utilisée pour ce genre d'analyses. Il n'y a quasiment aucune étude récente (Yasuhara et al., 2011) et peu d'études plus anciennes (Grosjean et al., 1999; Kölliker et al., 1998; Possanzini et al., 1996) ont été proposées avec cette méthode. L'analyseur de notre HPLC-MS est une trappe d'ions, permettant notamment d'accumuler les ions et donc de les concentrer ainsi que de sélectionner et d'isoler les ions choisis, contrairement à un quadripôle. L'intérêt de l'HPLC-MS est non seulement de quantifier les composés, mais également de les identifier de manière plus absolue que l'HPLC-UV.

b) Principe de l'HPLC-MS utilisée dans notre étude

Lors d'une analyse en LC-MS, une partie du système, LC (chromatographie en phase liquide), sépare un mélange en composants chimiques qui sont ensuite détectés et identifiés par le spectromètre de masse (MS). La pompe de la LC produit un flux de solvant (phase mobile), qui passe à travers la colonne, qui contient la phase stationnaire, sous une haute pression. Le passeur automatique introduit alors une quantité mesurée d'échantillon dans la phase mobile. Alors que la phase mobile passe à travers la colonne, les composés chimiques sont séparés et élués selon des vitesses différentes. Ces vitesses dépendent de leurs affinités avec la phase stationnaire de la colonne et avec la phase mobile. Une fois sortis de la colonne, les composés chimiques passent dans le spectromètre de masse où ils sont ionisés puis analysés. Le détecteur de masse analyse les composés ionisés en déterminant leur rapport masse sur charge.

L'instrument utilisé dans notre méthode est la LCQ Fleet MS (Thermo Scientific), constitué d'une source d'ionisation à pression atmosphérique (API), de lentilles optiques, d'une trappe d'ions comme analyseur, et d'un système de détection ionique. La technique d'ionisation que nous avons utilisée est la technique ESI (electrospray ionisation ou ionisation par électro nébuliseur). C'est une technique d'ionisation « douce » puisqu'elle n'arrache qu'un seul proton à la molécule. Un schéma explicatif de ce mode de fonctionnement est présenté à la figure 29.

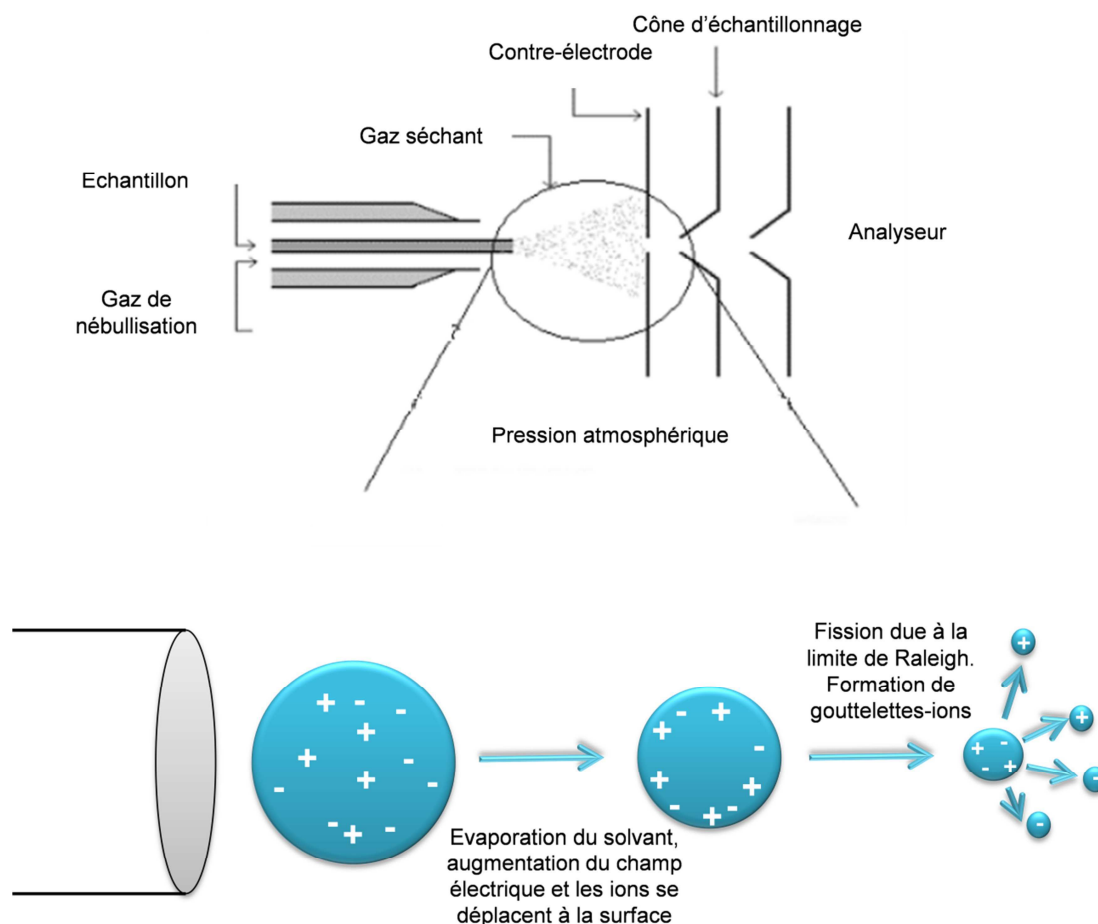


Figure 29: Schéma de l'ionisation (ionisation positive ici) produite dans l'HPLC-mass

L'échantillon liquide passant à travers un tube capillaire est soumis à un champ électrique à pression atmosphérique. Celui-ci est formé en appliquant une différence de potentiel d'environ 3 à 5 kV. L'accumulation de charges à la surface du liquide situé à l'extrémité du capillaire se rompt pour former un électrospray constitué de gouttelettes hautement chargées. L'excès de charges électriques à l'intérieur de chaque gouttelette, combiné à l'évaporation progressive des solvants conduit au point où les répulsions coulombiennes excèdent les forces de cohésion des gouttelettes. Ce phénomène, appelé fission de Rayleigh, provoque l'explosion des gouttelettes et la formation de microgouttelettes, permettant ainsi la désorption de molécules multichargées. L'ionisation peut être de deux types: l'ionisation positive ou l'ionisation négative. L'ionisation positive est le mode utilisé dans notre étude. Les charges des ions sont données par les protons. Les ions analysés et recherchés ont des m/z spécifiques des hydrazones, c'est-à-dire des composés carbonyles ayant réagi avec la DNPH.

c) Conditions analytiques

Le tableau 12 suivant rassemble toutes les conditions analytiques adoptées pour l'analyse des cartouches DNPH (pour les deux études).

Cartouches	Xposure DNPH Waters Sep-pack ozone scrubber Waters Volume d'élution: 3mL d'acétonitrile																																				
Appareillage	Passeur automatique : Jasco AS-950 DéTECTEUR : spectromètre de masse LCQ Fleet MS Identification de 50 à 500 u.m.a																																				
Colonne chromatographique	Waters C18 5µm Dimensions : 4.6*150mm Phase stationnaire : 5µm																																				
Conditions opératoires	Volume d'injection : 15µL Température : 30 ou 35°C Débit : 1ml/min																																				
Gradients d'élution	<p>Première partie (composés quantifiés) :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>Acétonitrile (%)</th> <th>Eau (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>40</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>35</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> </tbody> </table> <p>Seconde partie (composés détectés sur l'échantillon) :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>Acétonitrile (%)</th> <th>Eau (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>45</td> <td>75</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>55</td> <td>75</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>65</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>80</td> <td>40</td> <td>60</td> </tr> </tbody> </table>	Temps (min)	Acétonitrile (%)	Eau (%)	0	40	60	5	50	50	15	50	50	20	60	40	35	60	40	Temps (min)	Acétonitrile (%)	Eau (%)	45	75	25	55	75	25	65	95	5	75	95	5	80	40	60
Temps (min)	Acétonitrile (%)	Eau (%)																																			
0	40	60																																			
5	50	50																																			
15	50	50																																			
20	60	40																																			
35	60	40																																			
Temps (min)	Acétonitrile (%)	Eau (%)																																			
45	75	25																																			
55	75	25																																			
65	95	5																																			
75	95	5																																			
80	40	60																																			

Tableau 12: Conditions analytiques utilisées pour les deux études

La séparation des hydrazones a été effectuée par une colonne Waters C18 (en phase inverse). Plusieurs gradients d'élution ont été nécessaires afin d'optimiser au mieux la résolution (plus détaillée dans la suite). La phase mobile constituée d'eau et d'acétonitrile est produite par la GP40 Gradient Pump (Dionex). La durée de l'analyse est de 35 min. Le détail des gammes de standards utilisées et les temps de rétention des composés analysés sont présentés en annexe B.

2. Méthodes analytiques de la phase particulaire

Les filtres arrivant au laboratoire (LGGE) sont découpés en poinçons pour l'analyse des espèces carbonées (EC et OC), pour l'analyse des espèces ionique et pour l'analyse des métaux et des éléments en trace (figure 30). Le reste du filtre est envoyé au LCME à Chambéry, pour l'analyse détaillé des espèces organiques, dont alcanes, hopanes, HAP et sucres.

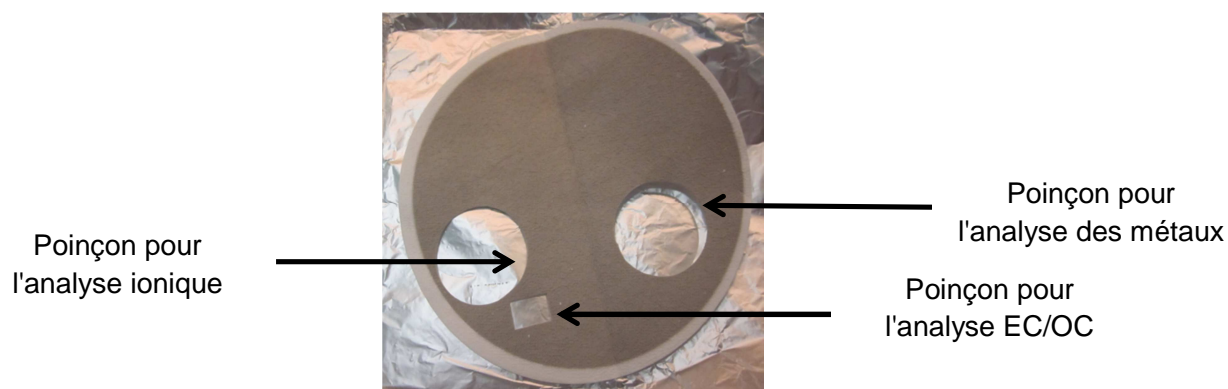


Figure 30: Filtre prélevé à Echirolles. Découpe des différents poinçons utilisés pour les analyses. 2 poinçons ronds (\varnothing 38 mm) et un poinçon rectangulaire de 1 ou 1.5cm²

2.1. EC/OC

La taille des poinçons utilisés dépend de la matière accumulée sur les filtres. En effet, pour un filtre peu "chargé" (figure 31), comme ceux obtenus pour l'étude sur banc à rouleau concernant les véhicules essence par exemple, un poinçon de 1.5 cm² a été utilisé. Par contre, pour les véhicules Euro 3 diesel et Euro 4 diesel, un poinçon de 1 cm² était choisi. Pour la campagne en bord de route, un poinçon de 1.5 cm² a été utilisé, de même pour le site de fond urbain.



Figure 31: Comparaison d'un filtre obtenu après prélèvement des échappements directs d'un véhicule Euro 3 diesel (à gauche) et d'un véhicule Euro 2 essence (à droite)

L'analyse est basée sur une méthode thermo optique, où la matière carbonée est brûlée et le méthane issu de la réduction du CO₂ produit est quantifié par un détecteur FID. Une fois le poinçon découpé, il est introduit dans le four de l'instrument, un analyseur thermo-optique Sunset Lab. Le protocole de température EUSAAR2 permet la détermination des concentrations en carbone sur filtre, distinguant la fraction organique (Organic Carbon, OC) de la fraction élémentaire (Elemental Carbon, EC, ou "carbone suie") (Cavalli et al., 2010; Jaffrezo et al., 2005), alors que le suivi de la transmittance du filtre permet la correction de la pyrolyse. La méthode analytique est décrite en annexe C.

Pour les filtres très "chargés" comme ceux des véhicules Euro 3 diesel et Euro 4 diesel, il était nécessaire de passer deux fois l'échantillon dans le four, de manière à vaporiser la totalité du carbone élémentaire (EC) accumulé sur le filtre. Dans ce cas, on fait la somme des concentrations obtenues pour les deux passages pour déterminer la concentration totale de l'EC. En effet, un seul passage ne suffisait pas, la totalité de l'EC n'ayant pas été vaporisée dans le four. Concernant tous les autres filtres de cette campagne, de même que ceux obtenus à Echirolles ou aux Frênes, un seul passage a été nécessaire.

2.2. Les ions

L'analyse de la fraction ionique particulaire se fait par chromatographie ionique en phase aqueuse. Il est donc nécessaire de pratiquer une extraction liquide des filtres afin d'obtenir une solution aqueuse de la matière présente à leur surface.

2.2.1. Extraction liquide

L'analyse EC/OC se faisant systématiquement avant l'analyse ionique, les résultats obtenus pour les concentrations en EC et OC ont été utiles pour déterminer la taille du poinçon à utiliser pour l'extraction liquide, ainsi que le volume d'eau milliQ ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C , $\text{COT} \leq 4 \text{ ppb}$) nécessaire pour la solution en phase aqueuse, destinée à la chromatographie en phase liquide. Concernant la campagne sur banc à rouleau, un poinçon de 1 cm^2 extrait dans 6 mL d'eau suffisait pour les filtres les plus "chargés", alors que pour les moins "chargés", un poinçon de 1.5 cm^2 extrait dans 6 mL d'eau était plus adapté. Concernant la campagne de MOCOPO en bord de route, un poinçon de 38 mm de diamètre extrait dans un volume de 10 mL d'eau a été utilisé, de même que pour les filtres prélevés sur le site de fond urbain.

Une fois le poinçon placé dans un tube à essai avec son volume d'eau milliQ correspondant, une agitation mécanique de 20 min est effectuée. L'échantillon est ensuite filtré (Acrodisk $0,22\mu\text{m}$), puis stocké dans un tube à essai en polyéthylène conservé sous gaine au réfrigérateur ou au congélateur en attendant l'analyse.

2.2.2. Chromatographie ionique

L'analyse de la fraction ionique des aérosols est ensuite réalisée par des chromatographes Dionex DX100 pour l'analyse des cations, et DX500 pour l'analyse des anions (Jaffrezo et al. 1998). Le dispositif est présenté à la figure 32.



Figure 32: Chromatographe ionique du LGGE

Le Dionex DX100 (cations) est équipé d'une colonne CS12 fonctionnant en mode isocratique. La durée d'analyse chromatographique de la méthode mise au point pour l'étude des cations est de 15 min. L'éluant est l'acide méthane-sulfonique (MSA) de concentration 15 mM. La colonne de suppression est une CSRS (Cation Self Regeneration System) fonctionnant sur le principe d'une neutralisation électrochimique de l'éluant. Des

calibrations des chaînes analytiques sont réalisées de manière journalière à l'aide de solutions standards certifiées.

Le Dionex 500 (anions) est équipé d'une colonne AS11. L'éluant utilisé est un mélange quaternaire de solution de soude à faible (2,5 mM) et forte (100 mM) concentrations, de méthanol à 10 % d'eau et d'eau ultra pure, en utilisant un gradient d'éluant. L'intérêt du méthanol pour ce type d'analyse réside dans sa capacité (par adsorption sur la résine) à faire varier les volumes respectifs des phases mobiles et fixes. Il est utilisé en mélange avec 10% d'eau afin d'éviter les réactions exothermiques produisant des dégazages directement dans la colonne lors de l'analyse. La neutralisation de l'éluant est réalisée avec une solution d'acide sulfurique. Le temps d'acquisition chromatographique de cette méthode est de 22 min.

Les anions et cations analysés pour nos deux études sont mentionnés dans le tableau 13 ci-dessous.

Chlore	Cl⁻
Nitrate	NO₃⁻
Nitrite	NO₂⁻
Sulfate	SO₄²⁻
Oxalate	C₂O₄²⁻
Sodium	Na⁺
Ammonium	NH₄⁺
Potassium	K⁺
Magnesium	Mg²⁺
Calcium	Ca²⁺

Tableau 13: Cations (en bleu) et anions (en rouge) analysés dans les deux campagnes

2.3. Les métaux

L'analyse des métaux et éléments traces a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Elan 6100 DRC) par le laboratoire TERA Environnement, avec un protocole permettant la détection d'une large gamme d'éléments (Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr). Pour chaque échantillon, la digestion d'un poinçon de 38 mm est effectuée dans un chauffage sec à 120 °C, en quatre étapes durant 6 h, avec un mélange d'acide nitrique et fluorhydrique (3 mL de HNO₃ à 70 % et 1 mL de HF à 49 %, plus 3 ajouts de 1 mL de HNO₃ à 70 %). Un ajout d'acide nitrique à 3% et de Rhodium est ensuite fait avant analyse. La calibration a été réalisée avec des standards synthétiques et une calibration interne (Rhodium à 10 ppb).

2.4. La matière organique

La spéciation chimique fine de la matière organique des PM est effectuée sur le reste du filtre par le LCME. L'extraction est effectuée à l'aide de solvants organiques (mélange acétone/dichlorométhane 1:1 v/v) par Accelerated Solvent Extractor (ASE 200 – Dionex) à 100 °C et 100 bars. L'extrait ainsi obtenu est concentré grâce à un évaporateur (TurboVap II

– Zimark), filtré à 0,1 µm (Anotop 10 – Whatman) et divisé en trois fractions. Une fraction est analysée directement en GC-MS selon le programme de température suivant : 2 min à 65 °C, puis rampe de 6,5 °C/min jusqu'à 340 °C et main tien 20 min à cette température. Cette analyse permet l'identification des composés apolaires (alcanes linéaire C₁₀ à C₄₀ et hopanes) par acquisition en mode scan entre 35 et 350 uma (Piot, 2011).

Une deuxième fraction d'extrait est dérivée par le N,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) + Trimethylchlorosilane (TMCS) (99:1) en proportion 1:1 v/v sous agitation 2 h à 50 °C et analysée en GC-MS selon le programme de température suivant : 5 min à 60 °C, puis rampe de 10 °C/min jusqu'à 340 °C et maintien à cette température pendant 20 min. Cette analyse permet l'identification des composés polaires (lévoglucosan, mannosan et galactosan) par acquisition en mode scan entre 35 à 470 uma. Les analyses GC-MS ont été réalisées à l'aide d'une GC Clarus 500 associée à un MS 560 (Perkin Elmer) en mode d'injection splitless. La colonne chromatographique utilisée est de modèle Optima 5 30m×0.25mm×0.25µm (Macherey-Nagel) (Piot, 2011).

Enfin, une troisième fraction d'extrait est analysée par HPLC-Fluorescence (modèle 200a Perkin Elmer) équipée d'une colonne de séparation de type phase inverse C18 (Nucleosil 100-5 C18 PAH, 25cm x 4,6cm). L'échantillon est élué avec une phase mobile formée d'un mélange méthanol/eau en mode gradient, suivant le programme d'élution suivant : 15 min avec un mélange méthanol/eau dans les proportions 83/17 v/v à 1 mL.min⁻¹, 5 min avec un mélange méthanol/eau dans les proportions 90/10 v/v à 1 mL.min⁻¹, 10 min à 100 % de méthanol à 1 mL.min⁻¹ et 45 min à 100 % de méthanol à 1,6 mL.min⁻¹. Cette méthode a permis l'analyse des 12 HAPs classés prioritaires par l'US-EPA ainsi que celle du benzo[e]pyrène (BeP), du rétène (Ret) et du coronène (Cor), référencés dans le tableau 14. Les HAP étant des composés naturellement fluorescents, la détection est faite par un détecteur de fluorescence.

Les quantifications sont réalisées à partir de solutions standards authentiques des composés étudiés, par calibration interne en GC-MS en utilisant comme étalons internes le n-dodecane-d12 pour les composés apolaires et le lévoglucosan-d7 pour les composés polaires, et par calibration externe pour l'HPLC-Fluorescence (Piot et al., 2012).

Espèces chimiques	Méthode analytique utilisée
Alcanes (C₁₀-C₄₀) Hopanes: Trisnorneohopane, 17 α -Trisnorneohopane, 17 α ,21 β -Norhopane, 17 α ,21 β -Hopane, 17 α ,21 β -22S-Homohopane, 17 α ,21 β -22R-Homohopane, 17 α ,21 β -22R-Bishomohopane, 17 α ,21 β -22S-Bishomohopane, 17 α ,21 β -22S-Trishomohopane, 17 α ,21 β -22R-Trishomohopane	Composés apolaires-GC-MS
HAP: Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Rétène, Benzo[a]anthracène, Chrysène Benzo[e]pyrène Benzo[b]fluoranthène Benzo[k]fluoranthène Benzo[a]pyrène Benzo[ghi]pérylène Dibenzo(a,h)anthracène Indéno(1,2,3-cd)pyrène Coronène	HPLC-UV
Monosaccharide anhydres: Lévo-glucosan Mannosan Galactosan	Composés polaires-dérivatisation- GC-MS

Tableau 14: Récapitulatif des composés organiques identifiés et des méthodes analytiques utilisées

3. Base de données disponible

Cette partie présente la base de données acquise au cours des deux études, ainsi que les problèmes rencontrés entraînant certaines données non-valides.

3.1. Données du banc à rouleau

3.1.1. Blancs

Lors de la campagne sur banc à rouleau, un nombre très important de blancs de manipulation a été prélevé pour s'assurer de la validité des résultats (cf. Chap 2 (2.4)). Ces blancs sont prélevés avec l'air de dilution filtré dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'échantillonnage. La filtration de cet air est très grossière car elle permet de filtrer efficacement les particules de diamètre supérieur à 4.5 μm et elle a une fiabilité

inférieure à 50% pour les particules de diamètre inférieur à 1 µm. L'air "filtré" est donc relativement proche de l'air ambiant. Cet air passe par le système de dilution CVS utilisé pour obtenir des conditions de collecte comparables à celles de l'atmosphère réelle.

La variabilité des blancs suivant le type de véhicule est marquée et dépend des espèces considérées : les blancs les plus élevés ont été obtenus pour le véhicule diesel Euro 3 lors de l'analyse EC/OC (figure 33), alors que pour les alcanes, les blancs les plus élevés sont pour l'euro 2 essence et l'euro 4 diesel FAP (figure 34). Les valeurs d'EC sont toutes inférieures à 60 µg, ce qui est négligeable par rapport à l'OC.

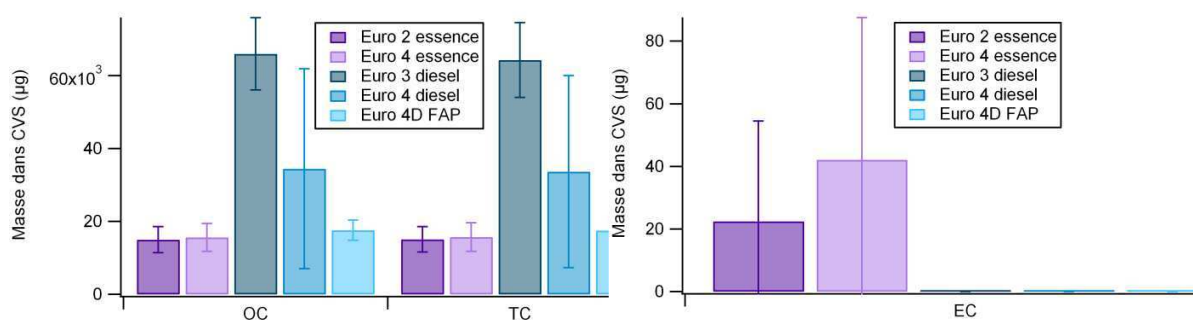


Figure 33: Blancs obtenus pour les différents véhicules testés pour EC, OC et TC (Carbone Total)

La figure 34 présente les blancs des alcanes et des aromatiques avec les valeurs moyennes des échantillons obtenus pendant la campagne. En globalité, les valeurs des blancs sont apparues trop élevées par rapport aux échantillons. De plus, les véhicules Euro 4 essence pour les alcanes et Euro 2 essence pour les aromatiques ont des valeurs des blancs supérieures aux valeurs des échantillons, excepté pour les HAP légers.

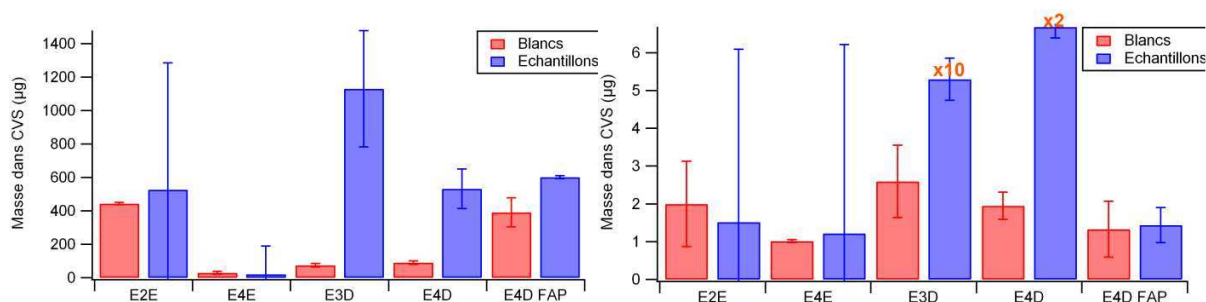


Figure 34: Comparaisons des blancs avec les échantillons: Alcanes (droite) et HAP (gauche)

Une grande partie des blancs obtenue pour les espèces élémentaires et métalliques ont des valeurs supérieures à celles des échantillons. La figure 35 présente un exemple de résultats des ratios de concentration échantillons / blanc pour le véhicule Euro 3 diesel, qui a les émissions les plus « chargées ».

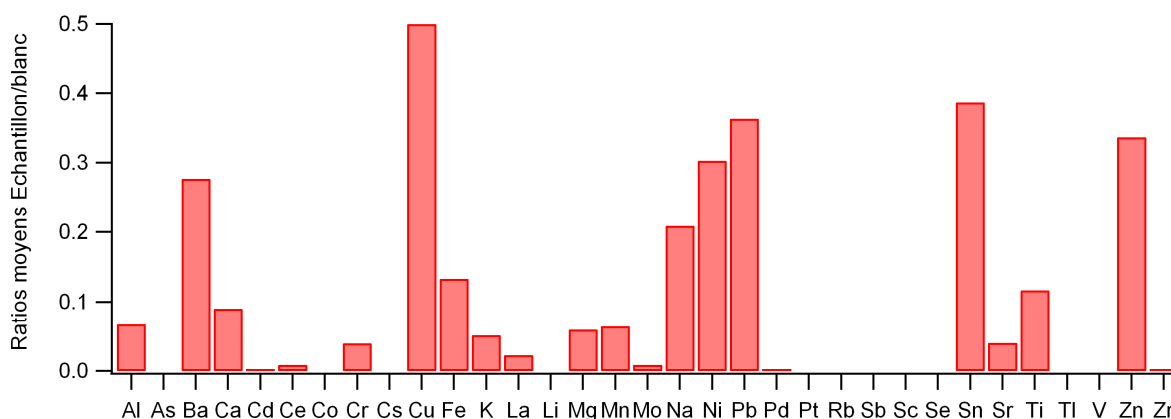


Figure 35: Ratio moyens Echantillon/blanc pour l'Euro 3 diesel concernant les métaux

Les valeurs des échantillons sont toutes inférieures à la limite de quantification (LQ) (incluant les erreurs analytiques, de prélèvements, de contamination des blancs...), calculée EC et OC, excepté pour l'euro 3 diesel et l'euro 4 diesel. La LQ a été calculée selon la formule (1) ci-dessous, employée par le laboratoire:

$$LQ = \text{Moyenne des blancs} + 2 \times \text{écart type des blancs} \quad (1)$$

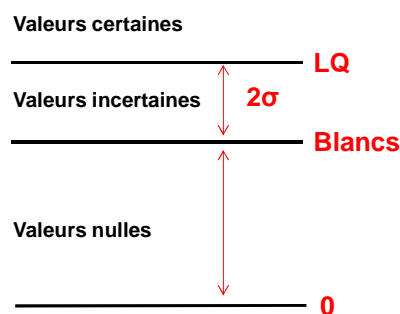


Figure 36: Schéma explicatif du calcul de la LQ et de la position des valeurs de concentrations des espèces chimiques analysées

Le schéma explicatif (figure 36) présente une description visuelle de la "fiabilité" accordée aux résultats analytiques au laboratoire. Si les valeurs de concentrations des espèces se trouvent au-dessus de la LQ, alors ces valeurs sont jugées certaines et très fiables. Si, par contre, elles sont entre la valeur obtenue avec les blancs et la LQ calculée, elles sont jugées moins fiables, car la marge de sécurité adoptée n'est pas respectée. Dans ce cas, elles sont normalement éliminées du jeu de données et notées "<LQ". Si les valeurs des concentrations sont inférieures à la valeur obtenue par les blancs, alors elles sont considérées comme nulles.

Les calculs des LQ des ions et HAP montrent que la totalité des valeurs des échantillons pour les véhicules essences est entre la LQ et la valeur obtenue par les blancs, et la quasi-totalité des valeurs des échantillons des véhicules diesel également. Concernant les métaux, une grande partie des valeurs des concentrations des composés est négative si on leur soustrait la valeur moyenne des blancs effectués pour chaque véhicule. Nous avons donc décidé de soustraire uniquement la valeur basse des blancs pour chaque cycle

(toujours correspondant à chaque véhicule). La totalité des valeurs des composés est inférieure à la LQ. Cependant, concernant les alcanes, les valeurs des véhicules diesel sont en grande partie très fiables, car au-dessus de la LQ. Les valeurs des hopanes ne sont pas exploitables, car ils sont présents en trop faibles quantités quels que soient les véhicules (<DL). (cf. Chap 4 concernant les résultats d'échantillonnage).

Les véhicules Euro 3 diesel et Euro 2 essence sont les seuls à avoir la quasi-totalité de leurs échantillons supérieurs à cette LQ pour les aldéhydes. Concernant les COV, la plupart des valeurs des échantillons sont supérieures à la LQ, excepté pour quelques composés. De plus, les blancs concernant les aldéhydes et COV ont des valeurs bien inférieures aux valeurs moyennes des échantillons, donc n'ont pas posé de problèmes particuliers. Cependant, en raison de leurs variabilités selon les passages des véhicules précédents, on peut également remarquer une certaine contamination du CVS par les émissions véhiculaires, conduisant à un « relargage » de composés chimiques en particulier pour les véhicules les plus polluants.

Ainsi, les résultats des blancs ont montré une contamination évidente du CVS, principalement pour beaucoup d'espèces dans la phase particulaire dues à la rémanence de la contamination du CVS par les émissions véhiculaires au fil des expérimentations. On retiendra que des périodes de purge (sans introduction d'émissions) ont été réalisées lors du passage du véhicule Euro 2 essence pendant des périodes de 20 min, avec des débits dans le CVS de 15 m³/min (donc bien supérieurs à ceux des prélèvements) et en chauffant légèrement (35°C); mais qu'elles n'ont pas suffi à nettoyer le système.

Une grande variation entre les blancs faits après les véhicules ayant les émissions les plus chargées (Euro 3 et 4 diesel) et ceux faits après le véhicule essence et diesel avec FAP est observée, ce qui va dans le sens de l'importance de la contamination du CVS selon les expérimentations passées. Ceci est démontré avec la figure ci-dessous qui présente les valeurs moyennes, sur deux ou trois cycles (afin d'accumuler plus de matière), des blancs obtenus pour les espèces élémentaires et métalliques dans ces deux cas de figure (figure 37). Les valeurs pour Al n'ont pas été reportées pour les véhicules euro 3 et euro 4 diesel, car elles sont particulièrement élevées, approchant 3×10^7 ng sur filtre. Ce fait a de plus été vérifié avec un prélèvement d'air filtré effectué avant passage dans le tunnel du CVS (après le système de traitement d'air) et après passage dans le CVS (figure 38). Les résultats ont montré une contamination évidente du CVS pour OC notamment. Ainsi, les valeurs relativement faibles des composés particuliers des émissions des véhicules essence et diesel avec FAP posent un vrai problème par rapport aux valeurs trop élevées des blancs. Une procédure rigoureuse de prélèvement des blancs après chaque échantillonnage a donc été mise en place, suite aux résultats obtenus dans la première série de tests, ce qui a limité par la suite le nombre d'échantillonnages prévus au départ du projet.

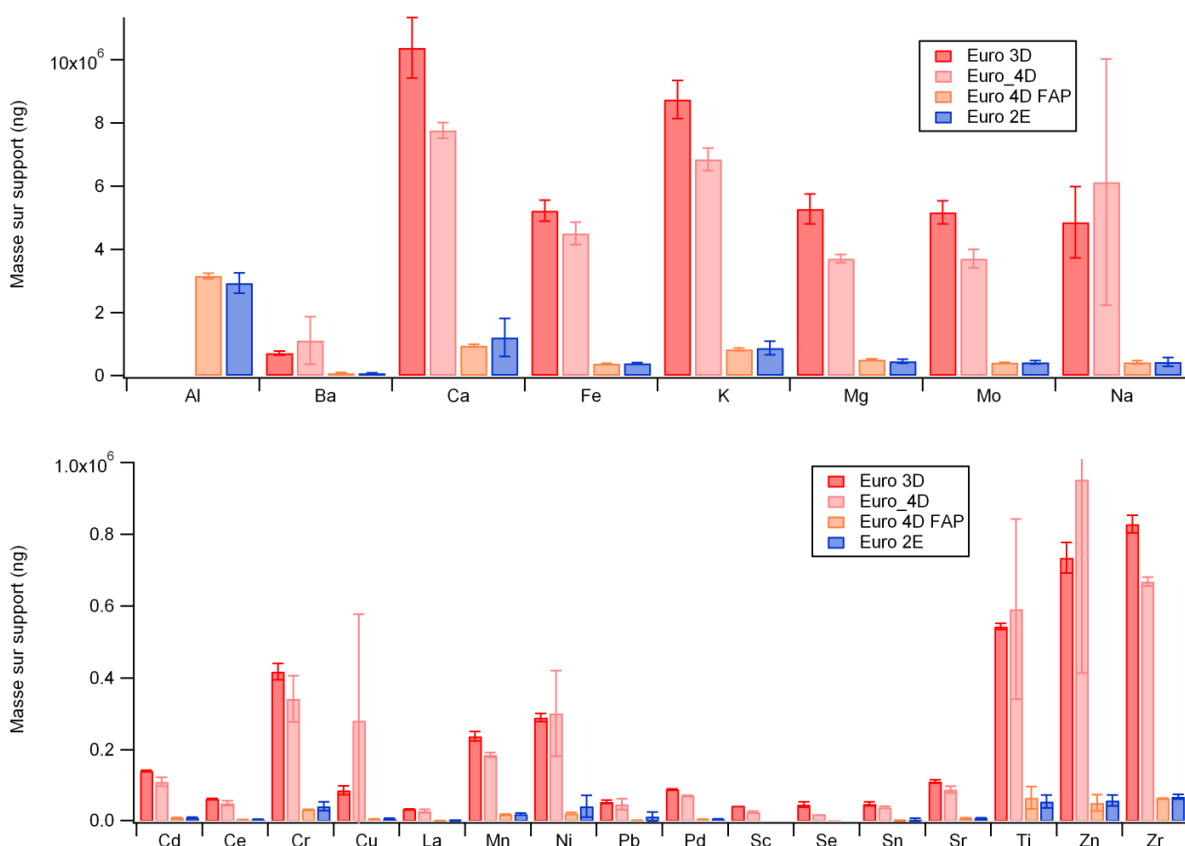


Figure 37: Valeurs moyennes des blancs prélevés après les passages des véhicules Euro 3 diesel, Euro 4 diesel, Euro 4 diesel avec FAP et Euro 2 Essence

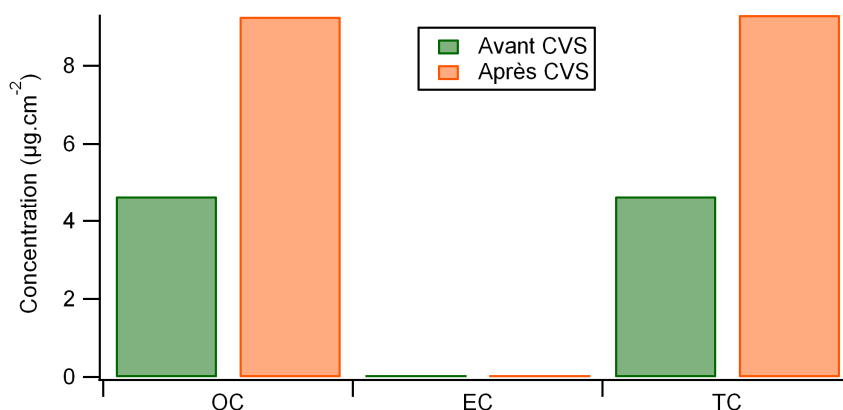


Figure 38: Comparaison de blancs faits avant passage dans le CVS et après passage dans le CVS pour le véhicule Euro 2 essence

3.1.2. Bilan

Nous avons vu qu'une grande partie des concentrations mesurées sont inférieures à la limite de quantification. Cette valeur atteste normalement la validité des résultats. Cependant, au vu d'une contamination évidente des blancs due au précédent passage des échappements dans le CVS d'un véhicule étudié, il a été décidé de ne pas tenir compte de la limite de quantification. Les prélèvements étant contaminés par les émissions, nous

avons retranché le blanc aux échantillons, sans éliminer les valeurs inférieures à la limite de quantification que ce soit pour la phase particulaire ou pour la phase gazeuse. Seules les valeurs inférieures aux blancs ont ainsi été éliminées. Pour la suite de l'étude, nous avons décidé de soustraire le blanc qui suivait ou précédait immédiatement l'échantillonnage. Ainsi, chaque échantillon avait un blanc qui représentait au mieux la contamination du CVS.

Concernant les métaux, les blancs des deux véhicules diesel étant particulièrement élevés par rapport à ceux effectués avec les véhicules essence, nous avons choisi de retirer la valeur du blanc la plus basse. Rappelons simplement que l'objectif de l'étude n'est pas d'obtenir des facteurs d'émissions précis mais plutôt des profils chimiques des émissions.

Une discussion critique est proposée dans le chapitre 4 sur les prélèvements faits sur banc à rouleau.

3.1.3. Base de données disponible

Le tableau 15 ci-dessous résume les données disponibles pour cette partie de mesures en conditions contrôlées sur banc. Pour la plupart des cycles, un ou deux prélèvements ont été réalisés, ce qui entraîne une seule ou deux analyses maximum. Les incertitudes ne sont donc pas toujours possibles à calculer, ce qui explique leur présentation non-systématique.

	Analyses	Euro 2 essence			Euro 4 essence			Euro 3 diesel			Euro 4 diesel			Euro 4 diesel FAP		
		Arturb Froid	Arturb Chaud	Art road	Arturb Froid	Arturb Chaud	Art road	Arturb Froid	Arturb Chaud	Art road	Arturb Froid	Arturb Chaud	Art road	Arturb Froid	Arturb Chaud	Art road
Gaz	COV		1	2				2	2	2				2	2	
	Aldéhydes	2	1	1	1	2	1	2	1	1	2	1	2	2	2	1
	HAP	2	1	2	1	3	1	2	1	1	1	2		2	2	1
	Alcanes	2	1	2		2		1	1	1	1	1		2	2	1
Particules	EC/OC	2	1	3	1	3	1	2	1	1	2	1	3	2	2	1
	Ions															
	Alcanes/hopanes	2	1	2	1	3	1	1	2	1	2	1	2	2	2	1
	HAP	2	1	2	1	3	1	1	2	1	2	1	2	2	2	1
	Métaux	1	1	2				1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau 15: Résumé du nombre d'analyses disponibles pour la campagne sur banc à rouleau. Le nombre de filtres analysés est inscrit dans chaque case. Les cases grises correspondent aux analyses "non-fiables" et en noir les données manquantes (pas de prélèvements).

3.2. Données MOCOPo

3.2.1. Blancs

Les résultats obtenus concernant les blancs de cette étude sont donnés dans cette section. Pour le site véhiculaire (Echirrolles) comme pour le site de fond urbain (Les Frênes), la quasi-totalité des échantillons ont des valeurs supérieures à la LQ.

Concernant les alcanes, les valeurs des échantillons sont en grande majorité au-dessus de la LQ. Cependant, pour les alcanes légers (C₁₀-C₁₅), il n'a pas toujours été possible de calculer la limite de quantification, car les valeurs des blancs étaient inférieures à la détection limite de l'instrument. De même pour les HAP, les valeurs des blancs étaient la plupart du temps en dessous de la détection limite de l'instrument (DL), entraînant une impossibilité de calculer une LQ. Cependant, les limites de détection de l'instrument sont inférieures à 0.001 ng/m³ (valeur minimale obtenue pour mes composés). Pour la plupart

des hopanes, excepté le 17 α 21 β -Norhopane et le 17 α 21 β -Hopane, toutes les valeurs sont inférieures à la LQ, sur les deux sites.

Concernant les espèces élémentaires et métalliques, la plupart ont des valeurs de blancs moyens bien inférieures aux valeurs moyennes des échantillons (figure 39). De même pour les aldéhydes et COV, les blancs étaient bien inférieurs aux valeurs des échantillons.

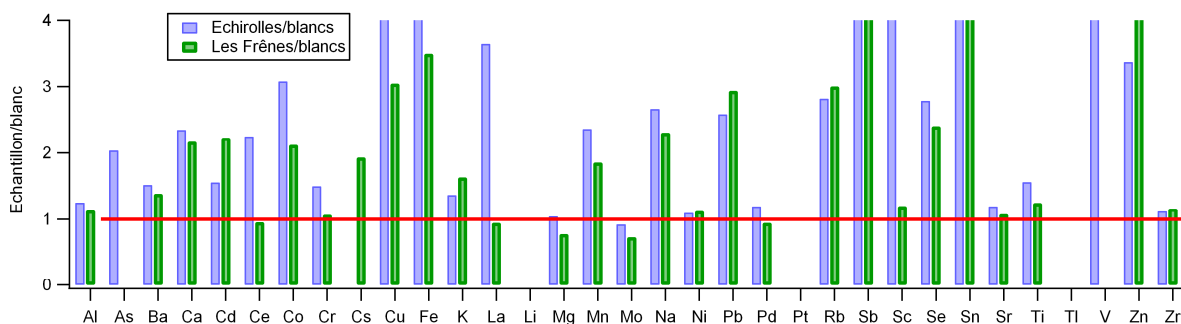


Figure 39: Ratio Echantillon/blanc pour les métaux à Echirolles et Les Frênes

3.2.2. Bilan des données disponibles

De même que dans la première étude, les blancs ont été retirés des valeurs des échantillons. Nous n'avons pas éliminé les valeurs inférieures à la limite de quantification, excepté pour EC, OC et les ions, composés pour lesquels elles ont été retirées. En effet, la matière organique particulaire (alcanes, HAP, hopanes, sucres) et les métaux présentent toujours des concentrations relativement faibles. De plus, il n'est pas toujours possible de calculer la LQ, car les blancs sont souvent en dessous de la détection limite de l'instrument. Ces valeurs sont alors considérées comme "nulles".

Nous avons rencontré un problème concernant les valeurs de concentration des COV qui ont montré un déficit systématique d'un facteur d'environ 10 des concentrations obtenues, que ce soit à Echirolles et aux Frênes, par rapport à des études antérieures, et également par rapport aux valeurs comparables avec les mesures obtenues par PTR-Tof-MS installé à Echirolles (N Marchand, communication personnelle).. Cette différence d'un facteur 10 reste à ce jour inexplicée. Ces valeurs ne sont donc pas considérées comme fiables. Cependant, les profils chimiques obtenus pour ces COV ne semblent pas totalement en désaccord avec ce qui est observé dans la littérature et avec les mesures PTR-Tof-MS. Une quantification est donc à proscrire, mais l'étude des profils chimiques peut être envisagée. Une comparaison plus détaillée est proposée au chapitre 5.

L'ensemble des prélèvements réalisés étant très important, nous avons été amenés à faire certains choix pour les analyses à faire (entre autre pour des questions de coût) et en particulier à préciser les périodes les plus intéressantes compte tenu des objectifs de l'étude. Au final, sur le site trafic à Echirolles, une série complète de filtres a été analysée à partir du 14/09/11 jusqu'au 23/09/11, comprenant la spéciation chimique de tous les composés chimiques déterminables avec notre système d'analyse. Cela représente une série d'une soixantaine de filtres, analysés pour les métaux, les ions, EC/OC, et la spéciation de la matière organique particulaire. Cette série a été sélectionnée afin d'avoir un jeu de données important sur le site trafic pour la modélisation statistique comme le PMF. Il n'a pas été possible d'analyser la totalité de la série symétrique pour le site des Frênes,

mais la série choisie et analysée pour ce site est largement suffisante pour effectuer une comparaison efficace et fiable avec le site trafic. En revanche, la totalité des cartouches DNPH et Tenax/Carbosieve a été analysée pour les deux sites. Cela représente environ 190 cartouches et un travail analytique considérable. Le tableau 16 résume toutes les données disponibles. En rouge se trouvent les données de COV, disponibles car analysées, mais présentant un problème de niveau de concentration.

Les données des gaz réglementés, des PM₁₀, ainsi que les données météorologiques sont disponibles pour l'ensemble de la campagne, et ont donc été mises à disposition par Air Rhône Alpes. Les données trafic sont également disponibles, excepté durant quelques jours comportant des "trous" dus à un dysfonctionnement des caméras. Dans ce cas, nous avons reconstruit les périodes manquantes à l'aide des données disponibles sur d'autres jours, afin d'avoir des semaines complètes.

Chapitre 3: Méthodes analytiques et base de données

Filtres/cartouches	Phase particulaire									Phase gaz	
	Blancs	OC/EC		MOP		Métaux		Ions majeurs		COVs/aldéhydes	
		E	LF	E	LF	E	LF	E	LF	E	LF
090911-23h30										XX	XX
100911-03h30										XX	XX
100911-07h30										XX	XX
100911-11h30										XX	
100911-15h30										XX	XX
100911-19h30										XX	XX
100911-23h30										XX	XX
110911-03h30										XX	XX
110911-07h30										XX	XX
0909-110911-B	x									XX	XX
110911-11h30										XX	XX
110911-15h30										XX	XX
110911-19h30		x				x		x		XX	XX
110911-23h30		x				x		x		XX	XX
120911-03h30		x				x		x		XX	XX
120911-07h30										XX	XX
120911-11h30										XX	XX
120911-15h30										XX	XX
120911-19h30										XX	XX
120911-23h30										XX	XX
130911-3h30										XX	XX
130911-7h30										XX	XX
130911-11h30										XX	XX
130911-15h30										XX	XX
130911-19h30										XX	XX
130911-23h30										XX	XX
12-1309-B										XX	XX
140911-3h30										XX	XX
140911-7h30										XX	XX
140911-11h30										XX	XX
140911-15h30		x	x			x		x		XX	XX
140911-19h30		x	x			x		x		XX	XX
140911-23h30		x	x			x		x		XX	XX
150911-03h30		x	x			x		x		XX	XX
150911-07h30		x	x			x		x		XX	XX
1409-150911-B	x	x	x			x		x		XX	XX
150911-11h30		x	x			x		x		XX	XX
150911-15h30		x	x			x		x		XX	XX
150911-19h30		x	x			x		x		XX	XX
150911-23h30		x	x			x		x		XX	XX
160911-03h30		x	x			x		x	x	XX	XX
160911-07h30		x	x			x		x	x	XX	XX
160911-11h30		x	x			x	x	x	x	XX	XX
160911-15h30		x	x			x		x	x	XX	XX
160911-19h30		x	x			x		x	x	XX	XX
160911-23h30		x	x			x		x	x	XX	XX
170911-03h30		x	x			x		x	x	XX	XX
170911-07h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
1509-170911-B	x	x	x			x		x	x	XX	XX
170911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
170911-15h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
170911-19h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
170911-23h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX

180911-03h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
180911-07h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
180911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
180911-15h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
180911-19h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
180911-23h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
190911-03h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
190911-07h30		x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
1709-190911-B	x	x	x	x	x	x		x	x	XX	XX
190911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
190911-15h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
190911-19h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
190911-23h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
200911-03h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
200911-07h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
200911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
200911-15h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
200911-19h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
200911-23h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
210911-03h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
210911-07h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
1909-210911-B		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
210911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
210911-15h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
210911-19h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
210911-23h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
220911-03h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
220911-07h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
220911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
220911-15h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
220911-19h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
220911-23h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
230911-03h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
230911-07h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
2109-230911-B	x	x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
230911-11h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
230911-15h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
230911-19h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
230911-23h30		x	x	x	x	x	x	x	x	XX	XX
240911-03h30										XX	XX
240911-07h30										XX	XX
240911-11h30										XX	XX
240911-15h30										XX	XX
240911-23h30											
250911-03h30											
250911-7h30											
250911-11h30											
250911-15h30											

Tableau 16: Résumé des données disponibles pour la campagne de MOCOPo à Echirolles (E) et aux Frênes (LF). En orange, aucun filtre n'a été prélevé, à cause de problèmes techniques.

4. Conclusions

Ce chapitre a présenté une description des techniques d'analyses utilisées sur les échantillons obtenus lors des deux campagnes de PM-Drive. Plusieurs techniques ont été utilisées lors de ce projet pour l'analyse d'un grand nombre de composés chimiques prélevés en phase particulaire ou gazeuse.

Ce chapitre a également mis en évidence les problèmes d'échantillonnage rencontrés lors de l'étude sur banc à rouleau. En effet, les résultats des blancs obtenus en phase particulaire notamment ont mis en évidence une contamination marquée du tunnel de dilution par lequel passent les émissions véhiculaires (CVS). Les concentrations sont donc à prendre avec précaution, et nous avons tenté de bien définir les données validées et celles qui ne sont qu'indicatives.

Concernant les données obtenues pour l'étude en bord de route, la très grande majorité des filtres collectés et la totalité des cartouches ont été analysés, de façon très satisfaisante. Cependant, il reste une indétermination concernant les concentrations des COV. Nous avons donc décidé de ne pas donner de résultats "quantifiés" concernant cette famille de composés chimiques dans la suite de ce travail.

Le chapitre suivant est consacré à l'exposition des résultats obtenus pour l'étude sur banc à rouleau.

Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau

Les résultats des travaux de recherche concernant les expérimentations sur banc à rouleau sont présentés dans ce chapitre. En première partie, un rapide survol du déroulement des expérimentations est exposé, puis les résultats concernant les polluants réglementés et leur positionnement par rapport à la réglementation sont présentés, suivis des résultats concernant les mesures en particules et en nombre de chaque véhicule. En quatrième partie et cinquième partie, les comparaisons des profils chimiques des espèces analysés (particules et gaz) sont faites en fonction des cycles de conduites. Enfin, ces résultats sont discutés et critiqués en dernière partie, et quelques propositions d'améliorations des expérimentations sont exposées.

Table des matières du chapitre 4

Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau	108
1. Déroulement des expériences	110
2. Gamme d'émissions des véhicules étudiés par rapport à la réglementation	111
2.1. Comparaison avec la réglementation européenne	111
2.2. Valeurs obtenues pour les trois cycles étudiés	112
3. Profils d'émissions: phase particulaire et espèces semi-volatiles	114
3.1. EC/OC	114
3.1.1. Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine	114
3.1.2. Influence de la conduite routière	116
3.2. Alcanes	118
3.2.1. Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine	118
3.2.2. Comparaison avec des profils d'autres sources de combustion	122
3.2.3. Influence des différents cycles de conduite	123
3.3. Hopanes	128
3.4. HAP	128
3.4.1. Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine	128
3.4.2. Comparaison avec des profils d'autres types de combustions	133
3.4.3. Influence de la conduite routière	134
3.5. Métaux	138
3.5.1. Facteurs d'émission	138
3.5.2. Comparaison avec la bibliographie	142
3.6. Bilan de masse	143
3.6.1. Contribution des espèces à la somme totale des éléments analysées	143
3.6.2. Contributions des espèces à la masse totale mesurée (PM)	145
3.6.3. Résumé des observations faites sur la phase particulaire	147
4. Profils d'émissions: phase gazeuse	148
4.1. COV	148
4.2. Composés carbonylés	151
4.3. Bilan de masse	153
5. Discussion/perspectives/améliorations	156

1. Déroulement des expériences

Les travaux effectués sur le banc à rouleau se sont déroulés en trois phases. La première est la préparation, destinée à optimiser les conditions d'échantillonnages concernant les deux phases suivantes. Pour cela, deux véhicules ont été sélectionnés, à savoir le véhicule Euro 3 diesel et le véhicule Euro 4 essence, supposés représenter à eux deux les extrêmes de la gamme en matière d'émissions. De cette façon, les conditions de prélèvements devaient être optimisées du véhicule le plus polluant (Euro 3 diesel) au moins polluant (Euro 4 essence).

Le tableau 17 rassemble les diverses caractéristiques des véhicules étudiés, ainsi que les campagnes pour lesquelles ils ont été utilisés. Lors de la pré-campagne, nous nous sommes aperçu que les émissions du véhicule essence Euro 4 étaient trop faibles pour pouvoir être quantifiées. Ce véhicule n'a donc pas été retenu pour la suite des expériences. Un véhicule Euro 2 essence a été choisi en remplacement, sachant que ce type de véhicule représente une part importante du parc automobile roulant français (cf. Chap 2). Seules les analyses en métaux n'ont pas été effectuées lors de cette pré-campagne.

La seconde campagne a été réalisée pour le prélèvement de la matière particulaire et gazeuse pour tous les véhicules (excepté le véhicule Euro 4 essence éliminé). La troisième et dernière campagne a été effectuée pour trois véhicules avec la mise en place de la plateforme MASSALYA (LCE). Les instruments utilisés étaient le HR-ToF-AMS, le PTR-ToF-MS, le MAAP et le CPC. Quelques cartouches de gaz ont été prélevées également.

Catégorie	Modèle (année)	Caractéristiques	Kilométrage	Pré-campagne	Campagne PM/COV	Campagne MASSALYA
Essence Euro 4 (<1,4 l)	Renault Clio 3 (2006)	1.4 dCi	82000 km	X		
Essence Euro 2 (<1,4 l),	Ford K (1999)	1.3 dCi	72000 km		X	X
Diesel Euro 3 (1,4-2 l)	Xsara Picasso HDI (2003)	1.6 dCi	140000 km catalyseur : 25000km	X	X	
Diesel Euro 4 (1,4-2 l)	Renault Kangoo (2005)	1.5dCi	146000 km		X	X
Diesel Euro 4-FAP (1,4-2 l)	Audi A4 TDI (2009)	1.9 dCi (105ch)	73800 km		X	X

Tableau 17: Modèles et caractéristiques des véhicules testés lors des trois campagnes sur banc à rouleau de PM-DRIVE

Pour être représentatifs du parc roulant en ville ou sur route, les véhicules sélectionnés ont été empruntés à des particuliers. Ces véhicules ne sont donc pas neufs et ont tous plus de 70 000 km au compteur.

Les cycles ARTEMIS décrits au chapitre 3 ont été utilisés pour les deux premières campagnes, mais n'ont pas pu l'être pour la dernière. En effet, en raison des temps d'intégration des différents instruments de mesure et de l'absence totale de représentativité

des régimes stabilisés, de nouveaux cycles de conduite ont été préparés spécifiquement pour ces expérimentations. Ces cycles sont construits à partir des cinématiques urbaine et routière représentant des conditions de conduite réelles mesurées lors du projet Artémis. Ces nouveaux cycles urbain et routier sont constitués d'une petite cinématique urbaine répétée 8 fois (env. 32 min) pour le premier (vitesse moyenne en zones urbaines conservée) et d'une petite cinématique routière répétée 8 fois (env. 30 min) pour le second afin de représenter les conditions de conduite sur rocades et périphériques non congestionnés. Néanmoins, les variabilités de ces cycles ne permettent l'utilisation du SMPS ni en mode normal (7 min) pour une distribution granulométrique ni en mode fast (env. 3 min). Nous avons donc choisi de n'utiliser que le CPC. Les prélèvements ont été faits directement à l'émission (sans passer par le CVS) à l'aide d'un système de dilution FPS DEKATI éventuellement complété par des diluteurs PALLAS pour les véhicules les plus polluants. Ce système assure une dilution avec de l'air plus propre que l'air ambiant tout en excluant les éventuelles contaminations du CVS. Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus concernant les deux dernières expérimentations sont exposés, ainsi que les divers problèmes rencontrés.

2. Gamme d'émissions des véhicules étudiés par rapport à la réglementation

Cette partie et la partie suivante (3.) présentent les valeurs d'émissions des véhicules sélectionnés concernant les gaz réglementés mesurés sur le banc ainsi que le nombre de particules émises par chaque véhicule. Ceci permettra de vérifier que les véhicules choisis respectent bien les normes européennes imposées dans la réglementation.

2.1. Comparaison avec la réglementation européenne

Le positionnement des véhicules choisis par rapport à la norme a été systématiquement vérifié à l'aide de cycles NEDC (New Emission Driving Cycle) pour la mesure des polluants réglementés (figure 40). Les émissions des véhicules sélectionnés sont globalement inférieures à la réglementation, à quelques exceptions près. Les émissions de CO du véhicule Euro 2 essence sont 10% plus élevées que la réglementation européenne, mais les émissions de NOx n'étant pas encore réglementées pour la norme Euro 2 essence, nous n'avons pas pu comparer nos valeurs à la réglementation. Concernant la limite de HC + NOx pour les véhicules diesel, le véhicule diesel Euro 4 la dépasse de 5% et le véhicule Euro 4 diesel avec FAP de 17%.

Cependant, nous considérons que ces quelques dépassements ne sont pas problématiques pour la suite de ces travaux, car ces véhicules sont empruntés à des particuliers et font donc partie intégrante du parc automobile. Dans le parc roulant français, il est fort probable que de nombreux véhicules "vieillissants" ou mal entretenus dépassent légèrement les limites d'émissions imposées par la réglementation européenne.

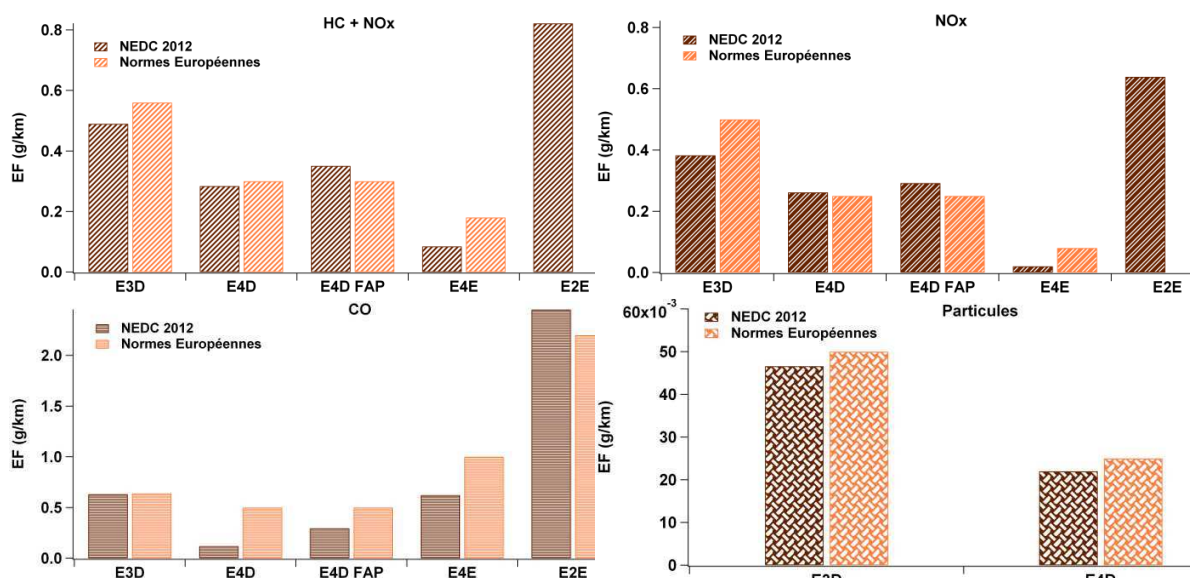


Figure 40: Comparaison des facteurs d'émission obtenus pour les cinq véhicules sélectionnés et le cycle NEDC avec la réglementation européenne concernant HC, NOx, CO et PM

2.2. Valeurs obtenues pour les trois cycles étudiés

Les polluants réglementés (PR) tels que CO, NOx, HC et PM ont été mesurés pour chacun des cinq véhicules. Les facteurs d'émissions (EF), présentés à la figure 41, sont des moyennes sur deux cycles. Les coefficients de variabilité obtenus se situent entre 2 et 20%. Le véhicule qui émet le plus d'hydrocarbures totaux (HC) au kilomètre est le véhicule Euro 2 essence, et celui qui en émet le moins (~30 fois moins pour le cycle urbain avec démarrage à froid, dit Arturb froid dans la figure) est le véhicule Euro 4 diesel. Concernant les NOx et les PM, le véhicule diesel Euro 3 est celui qui présente les facteurs d'émission les plus élevés. Les plus faibles émissions de NOx sont attribuées au véhicule Euro 4 essence et celles de CO au véhicule Euro 4 diesel.

Il est intéressant de constater qu'entre les véhicules diesel Euro 3 et Euro 4, une réduction d'environ 94% est observée pour les HC, mais seulement 32 % de réduction des émissions de NOx et aucune différence pour les PM. De plus, les émissions en HC du véhicule Euro 4 diesel FAP augmentent d'environ 80% et de 60% pour les cycles urbains avec démarrage à froid et à chaud respectivement, par rapport à celles du véhicule Euro 4 diesel. Si l'on compare les véhicules de même norme Euro 4, aucune différence n'est vraiment remarquable pour les émissions en HC. On pourrait donc supposer qu'à partir de la norme Euro 4, les émissions en HC sont similaires pour ces deux types de véhicules sélectionnés.

Les émissions de NOx des véhicules Euro 2 essence et Euro 4 diesel sont à peu près équivalentes. Cependant, on peut observer une décroissance d'environ 80% des émissions du véhicule Euro 4 essence par rapport au véhicule Euro 2 essence pour les cycles urbains et routier. De plus, une différence de 70-80% est observable entre les émissions de NOx des véhicules Euro 4 diesel et Euro 4 essence. Enfin, la décroissance des émissions diesel Euro 4 diesel avec FAP est également nettement observable par rapport à un véhicule Euro 4 diesel sans FAP.

Concernant le CO, les véhicules essence en règle générale émettent plus de CO que les véhicules diesel. En effet, la production de CO s'effectue lorsque les conditions de mélange riche sont réunies (ratio carburant/air > 1), ce qui est le cas des moteurs essence. Cela se vérifie pour le véhicule Euro 4 essence par rapport au véhicule Euro 4 diesel. Les facteurs d'émissions du véhicule Euro 2 essence sont également plus élevés que ceux des autres véhicules.

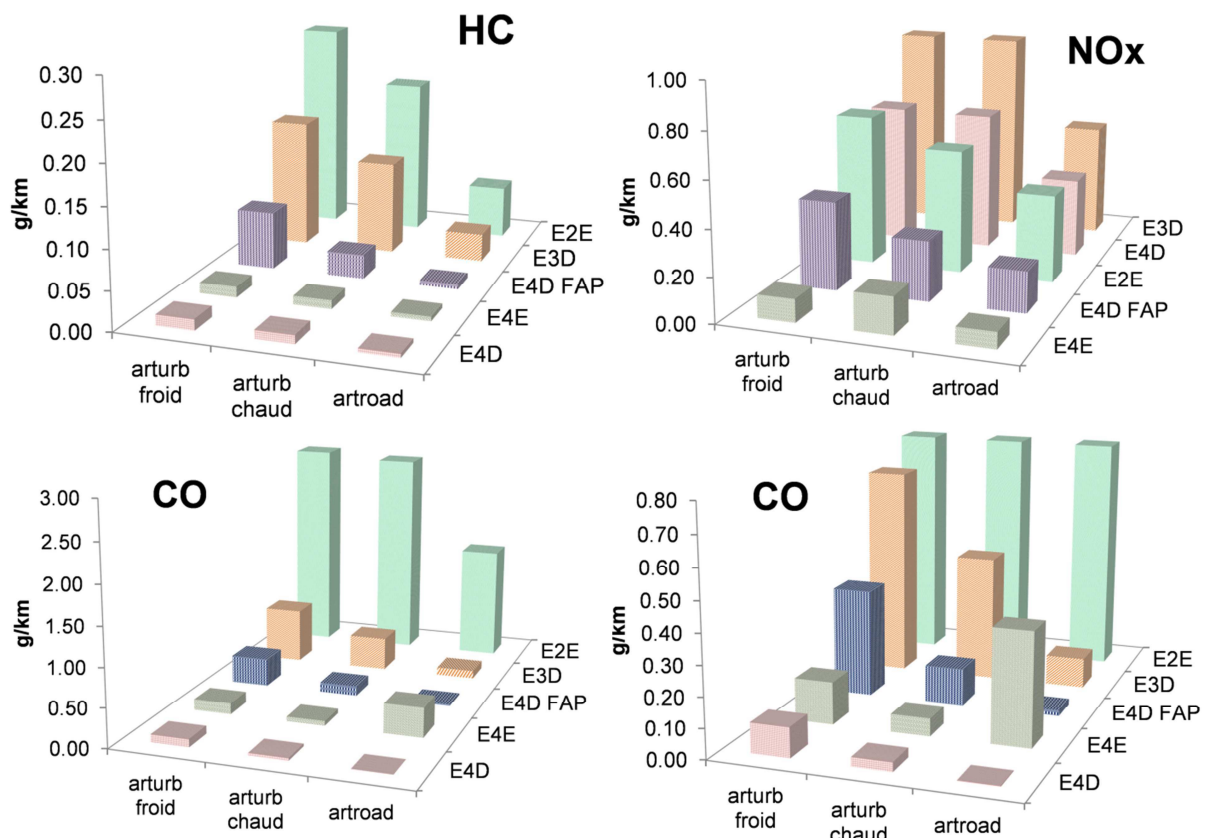


Figure 41: Facteurs d'émissions moyens des PR obtenus pour les cinq véhicules sélectionnés pour chaque cycle

Les démarrages à chaud et à froid ont une influence principalement sur les émissions de CO, car chaque véhicule émet entre 40 et 65% de plus lors du démarrage à froid. Concernant les émissions de NOx, aucune différence n'est remarquée pour les deux véhicules diesel Euro 3 et 4, par contre une augmentation de 30% pour le démarrage à froid est observée pour le véhicule Euro 4 diesel avec FAP et de 20% pour le véhicule essence Euro 2. Les véhicules Euro 3 diesel, Euro 4 diesel avec FAP et Euro 2 essence émettent entre 26 et 57% de plus pour le démarrage à froid. Aucune différence pour ces mêmes émissions n'est observée pour les véhicules Euro 4 diesel et essence. Concernant les émissions de PM, une augmentation de 20% est observée pour le démarrage à froid pour les véhicules diesel Euro 3 et 4.

Seules les émissions de PM réglementées des véhicules diesel Euro 4 et Euro 3 ont pu être quantifiées (cf. Chap 3). Il est donc seulement possible d'observer une diminution de 25% pour le cycle urbain avec démarrage à chaud, aucune différence pour les mêmes cycles avec démarrage à froid et 50% pour le cycle routier entre les véhicules diesel Euro 3 et 4. Nous pouvons donc résumer les différents résultats obtenus comme ceci :

- Concernant les HC, les véhicules Euro 4 diesel et essence sélectionnés ont des émissions similaires, tandis que le véhicule Euro 4 diesel FAP a des émissions plus importantes que le véhicule Euro 4 diesel sans FAP. Les émissions les plus importantes ont été mesurées dans les échappements des véhicules Euro 3 diesel et Euro 2 essence. Une réduction très importante des émissions est observée entre le véhicule Euro 3 diesel et Euro 4 diesel sans FAP.
- Concernant les NOx, si on exclut le véhicule Euro 4 diesel avec FAP, les émissions des véhicules diesel étudiés sont supérieures à celles des véhicules essence contrairement aux HC totaux. De même, une décroissance significative des émissions entre les véhicules Euro 4 diesel avec FAP et Euro 4 diesel sans FAP est observable.
- Concernant le CO, les véhicules essence ont des émissions plus importantes que les véhicules diesel, toujours en excluant le véhicule avec FAP.
- Une décroissance significative des émissions de PM pour le cycle routier est observable entre les véhicules diesel Euro 3 et Euro 4.
- L'influence du démarrage à froid par rapport au démarrage à chaud conduit à des émissions plus élevées en CO pour chaque véhicule (entre 40 et 70%), en NOx pour les véhicules Euro 4 diesel FAP et Euro 2 essence (20-30%), en HC pour chaque véhicule (25 à 60%) exceptés les véhicules Euro 4 essence et diesel.
- Les émissions de PM sont environ 20% plus élevées pour le démarrage à froid qu'à chaud pour les véhicules diesel étudiés.

3. Profils d'émissions: phase particulaire et espèces semi-volatiles

Cette partie expose les résultats obtenus pour les analyses chimiques des émissions de PM avec les trois cycles Artémis urbain à froid, à chaud et routier pour chacun des véhicules sélectionnés. L'objectif principal de cette partie est d'observer l'influence de la conduite urbaine et routière sur les émissions, et également de mettre en évidence des profils éventuellement différents des émissions véhiculaires en fonction de la classe à laquelle appartient le moteur. Pour cela, on observera d'abord l'influence d'un moteur encore froid sur les émissions de différents composés chimiques lors de la conduite en ville. Une comparaison entre les échappements émis lorsque le moteur est chaud et lorsqu'il est froid est effectuée. Ensuite, une comparaison entre un cycle urbain avec un moteur chaud et un cycle routier est également présentée.

3.1. EC/OC

3.1.1. Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine

La figure 42 présente les facteurs d'émission (EF) obtenus pour les véhicules Euro 3 et Euro 4 diesel. Tous les facteurs d'émissions sont donnés en annexe D. Les valeurs ne présentant pas d'écart-types sur la figure sont des valeurs uniques et non des moyennes. Les émissions véhiculaires diesel notamment contiennent une proportion importante de carbone élémentaire (EC) et de carbone organique (OC) comme cela a été rappelé au

chapitre 1. Ainsi, l'analyse a été particulièrement délicate pour l'instrument thermo-optique Sunset Lab, comme expliqué au chapitre 3. La suie collectée sur le filtre était tellement importante que l'instrument a eu des difficultés à séparer correctement le carbone organique du carbone élémentaire. La figure 42 indique que le véhicule diesel Euro 3 émet environ 60-70% d'EC de plus que le véhicule Euro 4 diesel pour le cycle urbain avec un démarrage à chaud (AC). La valeur obtenue en OC pour le véhicule Euro 4 diesel est à prendre avec précaution, car elle semble ne pas concorder avec la diminution observée entre le démarrage à froid et à chaud. En effet, elle est supérieure à la valeur obtenue en EC pour le même cycle, ce qui est étrange si l'on compare les évolutions obtenus par l'Euro 3 diesel et celle du démarrage à froid de l'Euro 4.

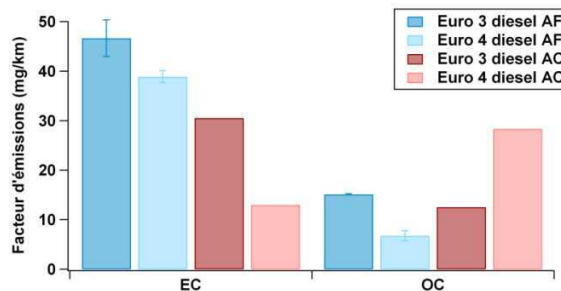


Figure 42: Facteurs d'émissions pour EC et OC pour les véhicules diesel Euro 3 et Euro 4. AF: cycle urbain à froid, AC: cycle urbain à chaud, AR: cycle routier.

Les émissions de OC et EC des véhicules Euro 4 diesel avec FAP, Euro 2 et 4 essence sont beaucoup plus faibles que celles des deux précédents véhicules (Figure 43). Cependant, ces valeurs sont ici aussi à prendre avec précaution car elles sont très faibles et associées à une grande incertitude. Aussi, les valeurs obtenues pour deux cycles répétés sont très variables, d'où la grande dispersion observable sur les graphiques.

Nous pouvons malgré cela observer une différence en EC entre les valeurs obtenues pour le diesel FAP et les véhicules essence. En effet, le facteur d'émission du véhicule diesel en EC sont proches de 400 et 300 $\mu\text{g}/\text{km}$ pour les deux cycles à froid et à chaud respectivement alors que celui des véhicules essence est plutôt de l'ordre de 100 $\mu\text{g}/\text{km}$ avec un écart-type élevé pour le cycle à froid et non différentiable des blancs pour le cycle à chaud. Ces valeurs mettent en évidence le fait que les prélèvements avec le CVS à ces ordres de grandeur sont délicats et facilement contaminés. Le véhicule Euro 2 essence semble émettre plus de matière organique (OC) que de carbone élémentaire. Les différences observées entre le départ à froid ou à chaud pour l'OC des véhicules Euro 4 diesel avec FAP et Euro 2 essence ne permettent pas de conclure clairement car les valeurs sont trop dispersées.

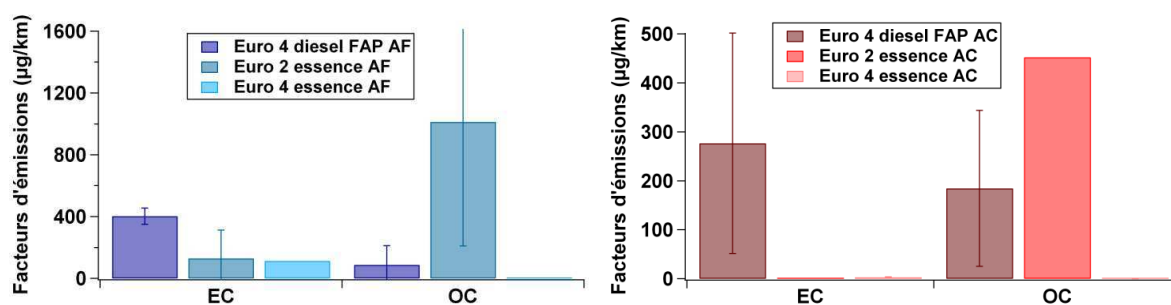


Figure 43: Facteurs d'émissions EC et OC pour les véhicules Euro 4 diesel avec FAP et essence Euro 2 et 4. AF: cycle urbain à froid, AC: cycle urbain à chaud, AR: cycle routier.

3.1.2. Influence de la conduite routière

Les figure 44 et figure 45 présentent les facteurs d'émissions en EC et OC des véhicules diesel et essence, pour les cycles urbain avec démarrage à chaud et routier. Le profil AC du véhicule diesel Euro 4 n'est pas représenté. Les EF pour EC du véhicule Euro 3 et Euro 4 diesel ont diminué de 37% et 57% respectivement entre le cycle urbain avec démarrage à froid et le cycle routier. Concernant OC, il a diminué de 55% pour le véhicule Euro 3 et de 20% pour le véhicule Euro 4 entre le cycle à froid et le cycle routier. Les facteurs d'émissions d'EC pour le premier véhicule sont quasiment équivalents pour le cycle urbain à chaud et le cycle routier, alors qu'une diminution de 46% pour OC est observable.

Concernant le véhicule diesel avec FAP, les émissions en EC ont diminué fortement entre le cycle urbain à froid et le cycle routier. La légère diminution d'émissions en OC observable pour ce même véhicule ne semble pas vraiment significative, compte tenu des niveaux d'émissions. De plus, on a ici la confirmation que le FAP retient bien les suies (EC). Les véhicules essence ne présentent pas de différences particulières significatives, compte tenu de leur faible niveau d'émission.

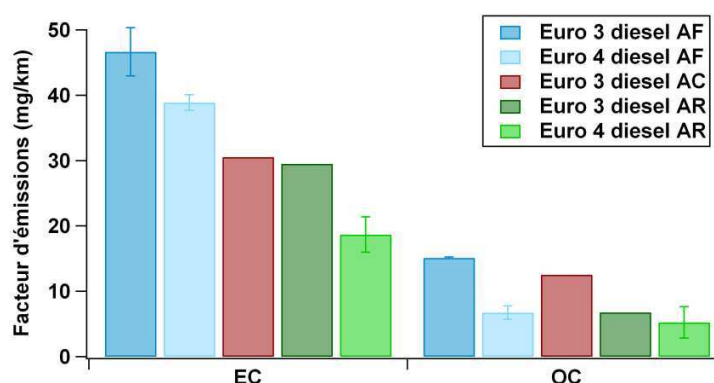


Figure 44: Facteurs d'émissions pour EC et OC concernant les véhicules Euro 3 et Euro 4 diesel pour les cycles urbains (AF et AC) et routiers (AR)

Le ratio EC/OC des émissions du véhicule Euro 3 diesel est de 3.1, 2.4 et 4.4 pour les cycles urbains à froid, à chaud et routier, respectivement. Le véhicule Euro 4 diesel présente un ratio de 5.8 pour le cycle à froid et 3.6 pour le cycle routier. Le véhicule équipé d'un FAP a un ratio de 2.5 pour le cycle urbain à froid, 1.6 pour le cycle urbain à chaud et 0.2 pour le cycle routier. Les ratios des véhicules essences sont inférieurs à 1, voir nul car les valeurs de concentrations en EC sont nulles pour la plupart. Certains travaux précédents

donnent des ratios EC/OC de 1.3 à 3.2 (composition du parc roulant est majoritairement essence avec des poids lourds diesel) et en moyenne 1.8 sous tunnels (composition du parc roulant majoritairement diesel) (El Haddad et al., 2009; He et al., 2006).

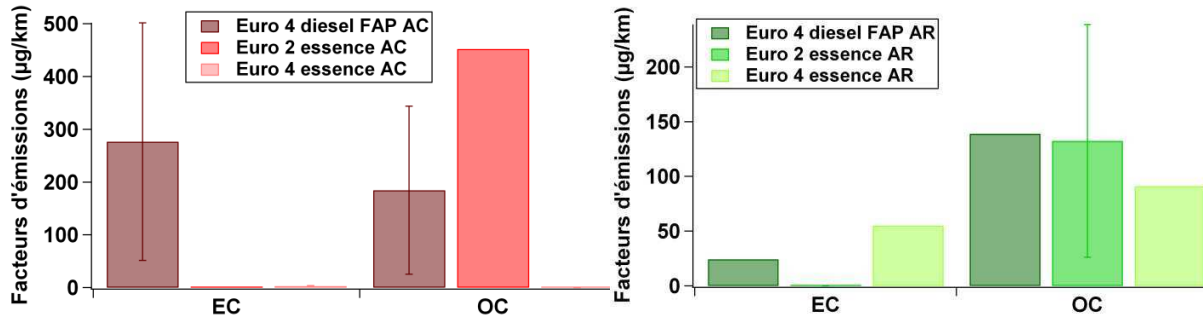


Figure 45: Facteurs d'émissions pour EC et OC pour les véhicules diesel Euro 4 avec FAP et essence Euro 2 et 4

Des facteurs d'émission en EC étagés entre 10 et 70 mg/km ont été mesurés pour des véhicules pré-euros, Euro 1 et Euro 2 diesel (Kim Oanh et al., 2010). Nos véhicules diesel Euro 3 et Euro 4 ont des concentrations en EC allant de 19 à 49 mg/km. Un ratio de 1.7 en moyenne est donné pour les véhicules diesel entre 1998 et 2001 (Lough et al., 2007) pour une étude aux US. Lough et al remarque une variabilité importante des ratios selon les cycles de conduites utilisés: entre 0.3 et 5.5 pour neuf types de cycles différents, le premier étant obtenu à l'arrêt et le dernier étant un cycle de conduite urbain. Geller et al (2006) ont trouvé un facteur de 2.6 pour un véhicule Euro 4 diesel et 0.28 pour un véhicule Euro 3 équipé d'un FAP. Nos facteurs d'émissions en EC paraissent donc un peu élevés par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature mais ces quelques divergences peuvent être expliquées par les nombreuses différences de prélèvements (tunnel, banc à rouleau), de véhicules (motorisation, année du modèle...), du cycle de conduite ou de la vitesse (tunnel) et du carburant utilisé. De plus, les concentrations des véhicules Euro 3 et Euro 4 diesel en EC étant particulièrement élevées sur les filtres, cela a sans doute influencé les facteurs vers le haut.

En conclusion, nous constatons une influence relativement importante du démarrage avec un moteur froid, notamment dans le cas des émissions diesel du véhicule Euro 3, plus visible encore sur l'EC que sur l'OC. Les émissions de EC du véhicule Euro 4 diesel avec FAP sont inférieures de plus de 90% à celles de véhicules diesel sans FAP, en accord avec Geller (Geller et al., 2006). Le véhicule essence Euro 2 émet des quantités en OC relativement importantes par comparaison avec l'autre véhicule essence. Les deux véhicules essence n'émettent pas ou peu d'EC. De plus, les émissions d'EC et OC sont clairement influencées par le cycle de conduite. Le cycle routier semble être le cycle pour lequel les émissions sont moindres, tous véhicules confondus. Cependant, nous avons mis en évidence un problème de détection/prélèvement de la matière particulaire notamment pour les analyses de EC pour les véhicules essences, car les valeurs obtenues étaient relativement faibles. Le manque de répétition des cycles se fait également sentir dans ce cas, rendant ainsi les valeurs quelque peu imprécises. La conclusion majeure est cependant que les véhicules Euro 3 et 4 diesel émettent une quantité de matière (ie EC et OC) très supérieures à celle des véhicules essence et diesel avec FAP. On pourrait donc en conclure, même s'il ne s'agit là d'expérimentations que d'un véhicule par classe Euro, que la

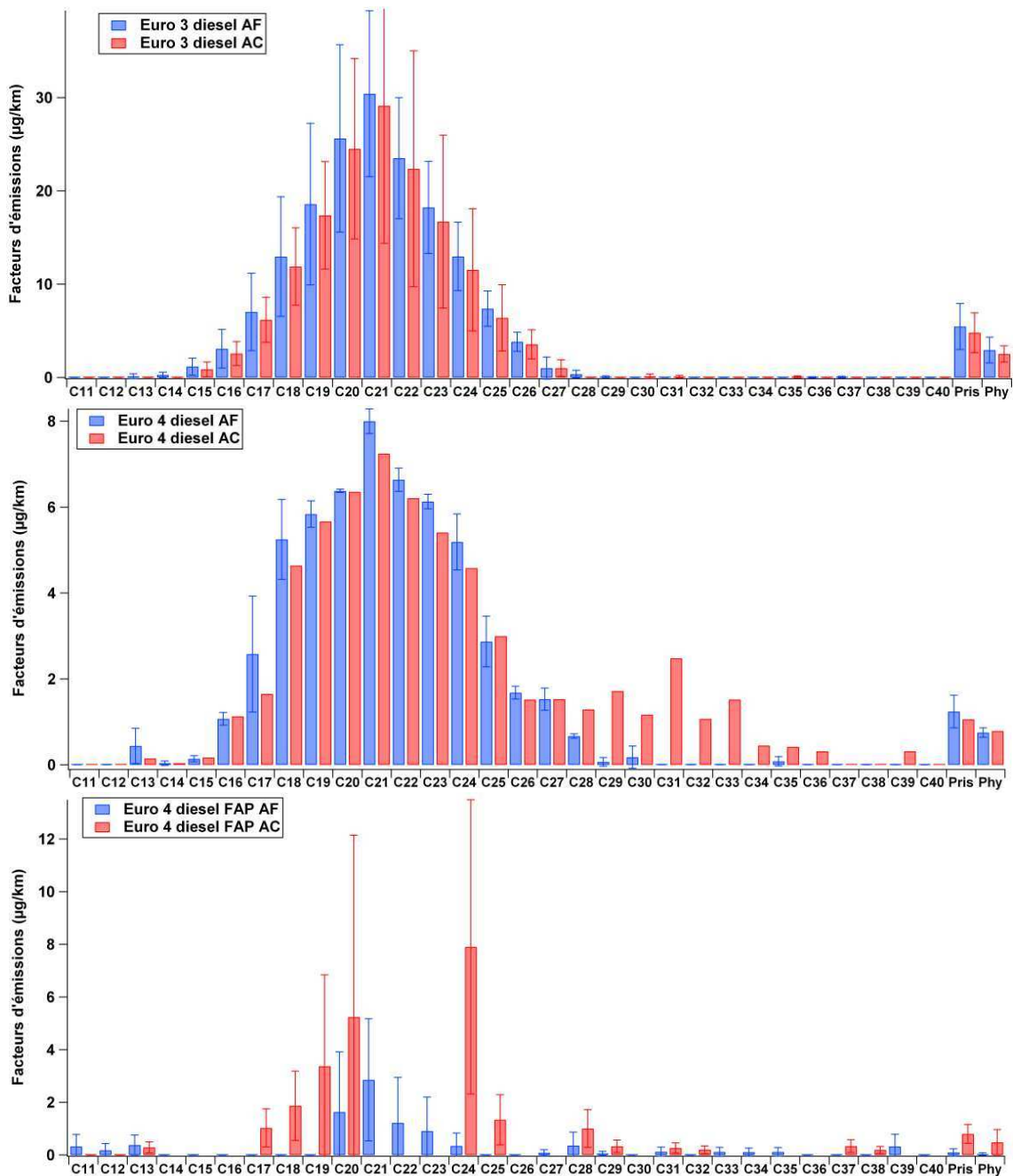
majeure partie d'EC et OC émis par les véhicules de la rocade sur de Grenoble proviendrait des véhicules diesel de norme inférieure ou égale à Euro 4.

3.2. Alcanes

3.2.1. Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine

a) Alcanes en phase particulaire

Les profils d'alcanes obtenus en facteurs d'émissions sont montrés figure 46.



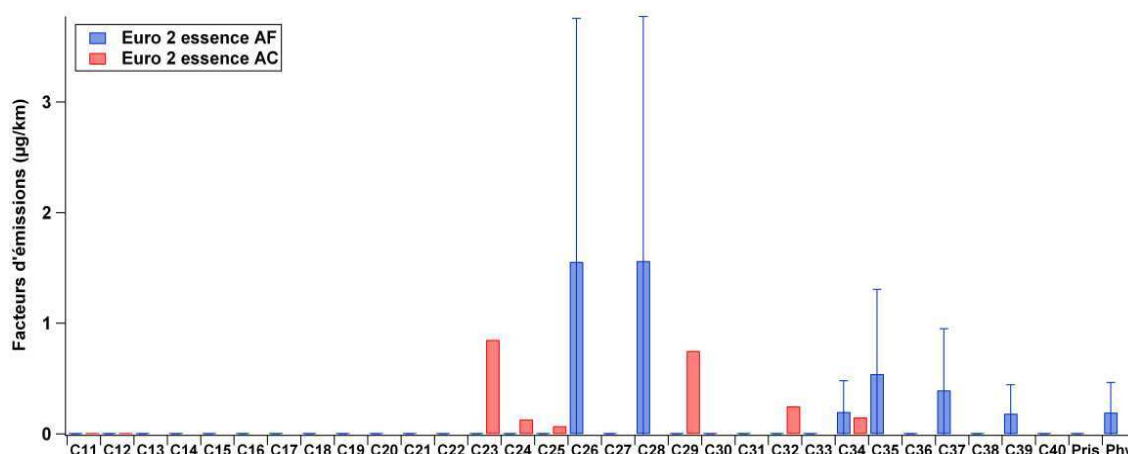


Figure 46: Profils d'alcane particulaire obtenus pour les 4 véhicules sélectionnés

Les profils obtenus pour les véhicules essence et diesel avec filtre à particules présentent des valeurs relativement faibles et assez dispersées pour la plupart des composés, rendant les caractérisations plus délicates. Le profil du véhicule Euro 4 présente des valeurs proches de la détection limite de l'instrument de mesure. Le ratio entre les sommes des alcanes des véhicules diesel Euro 4 avec et sans FAP s'étend de 0.5 à 20, montrant encore une fois l'efficacité du FAP. Les conclusions que l'on peut tirer sont donc les suivantes:

- Le filtre à particules est particulièrement efficace pour les alcanes particuliers
- Les véhicules essence (Euro 2 et Euro 4) n'émettent pas ou très peu d'alcane particuliers contrairement aux véhicules diesel
- Les niveaux d'émissions des véhicules essence sont comparables à celle d'un véhicule diesel de norme Euro 4 avec filtre à particules.

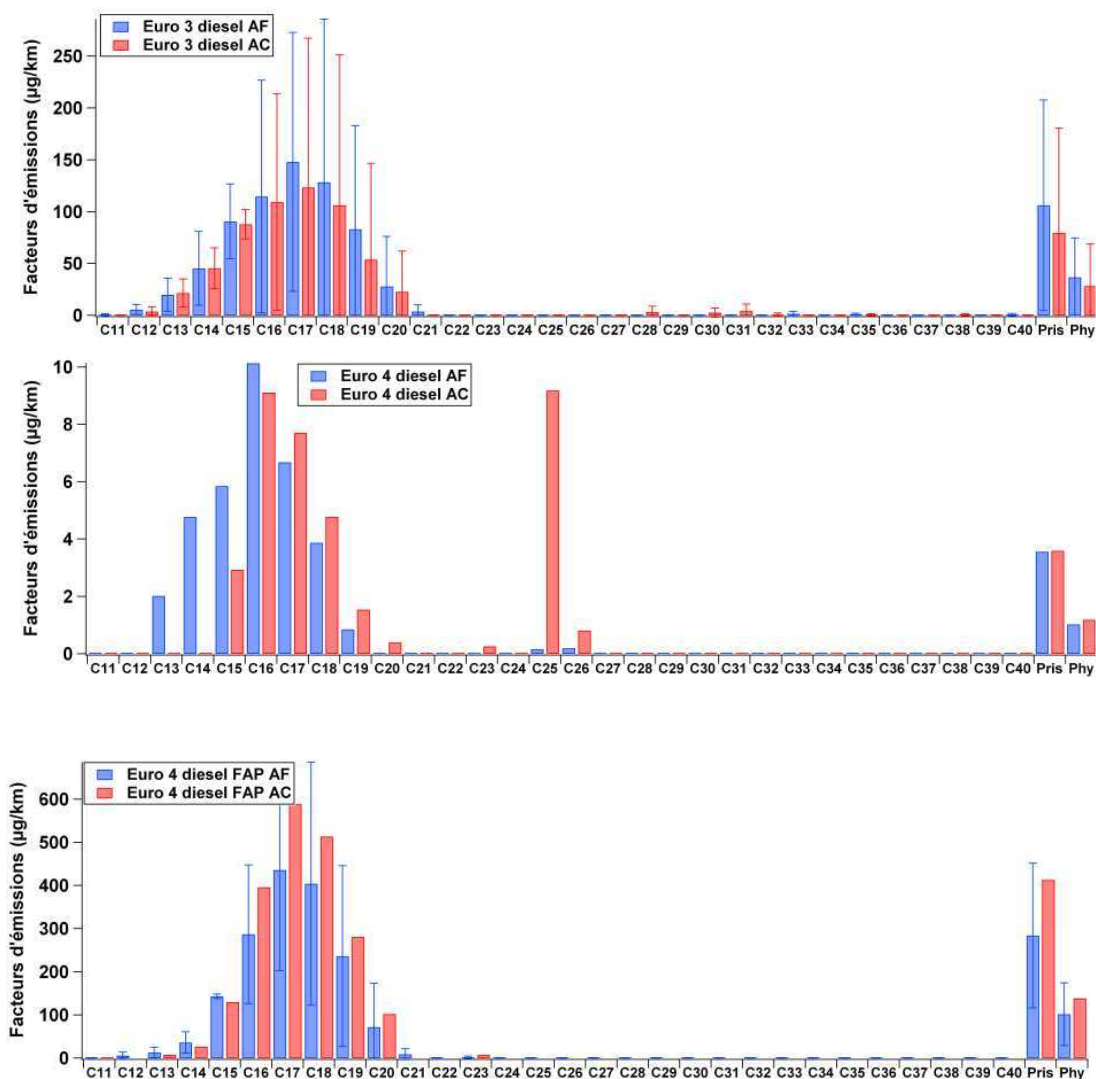
b) Alcanes en phase gazeuse

La figure 47 présente les profils d'alcane gazeux pour les véhicules testés. Les profils obtenus pour les véhicules diesel et essence sont bien différents. Les trois véhicules diesel présentent un profil gaussien, non plus centré sur le C21 comme en phase particulaire, mais centré sur le C17. Ces résultats sont en accord avec ceux de Schauer et al (Schauer et al., 2002b, 1999). Le profil obtenu pour le véhicule diesel Euro 4 est à prendre avec précaution, car aucun cycle n'a pu être répété deux fois. Cependant, il a été vu 2.1 que les émissions de ce véhicule en HC sont inférieures d'environ 94% à celles du véhicule Euro 3 diesel. Les résultats sont donc cohérents.

Les émissions diesel du véhicule Euro 4 avec FAP sont particulièrement élevées, et sont même plus importantes que les émissions du véhicule diesel Euro 3. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le filtre à particules supprime la matière particulaire sur laquelle les composés aromatiques gazeux peuvent venir s'adsorber. Ils demeurent donc majoritairement en phase gaz. Il a été vu 2.2 que les émissions en HC de ce véhicule sont plus élevées que celles de l'Euro 4 ce qui est confirmé ici. Cependant, les émissions de HC du véhicule diesel Euro 4 FAP n'étaient pas supérieures à celles du véhicule Euro 3 diesel, mais elles le sont ici. La mesure des HC totaux présentée en 2.2 rassemble les hydrocarbures saturés (alcane linéaires ou ramifiés, cycliques) et les hydrocarbures

insaturés (alcènes, alcynes, composés aromatiques...). Si les concentrations de HC totaux du véhicule diesel Euro 3 sont supérieures à celles du véhicule diesel Euro 4, c'est que les émissions de ce dernier véhicule présentent sans doute un déficit d'hydrocarbures insaturés ou d'hydrocarbures saturés autre que les alcanes linéaires.

Le pristane et le phytane semblent être bien représentés dans les émissions diesel, moins dans les émissions essence. L'influence du démarrage à froid ne semble pas significative sur les émissions de la même façon que pour la phase particulaire. On observe ici des concentrations plus élevées pour le démarrage à chaud pour le véhicule diesel Euro 4 avec FAP, mais ce résultat n'est pas une conclusion ferme compte tenu de la variabilité des concentrations. Pourtant, des émissions plus élevées des véhicules diesel avec FAP pour un démarrage à froid sont attendues. C'est le cas pour les composés particuliers et les polluants réglementés (Weilenmann et al., 2013). Nous pourrions avancer ici l'hypothèse que les concentrations de COV en phase gazeuses plus élevées s'expliquent par le fait qu'il y a moins de particules solides sur lesquelles elles pourraient s'adsorber.



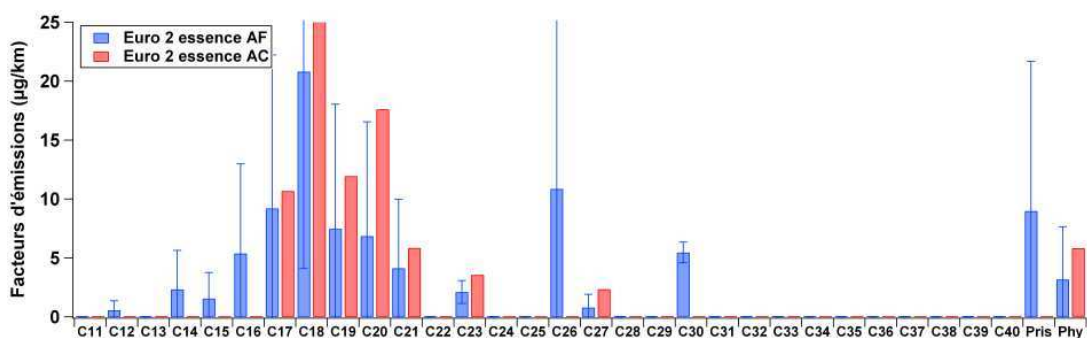


Figure 47: Profils d'alcane en phase gazeuse pour les quatre véhicules sélectionnés

c) Partition gaz-particules

Les composés de C12 à C20 sont essentiellement présents en phase gaz pour chaque véhicule. Les composés entre C20 et C28 sont essentiellement présents en phase particulaire. Au-delà de C30, les faibles concentrations en phase particulaire ne nous permettent pas de conclure. Fujitani et al observent la même distribution entre phases que la nôtre pour les émissions d'un poids lourd diesel. Cependant, les composés supérieurs à C30 sont en phase particulaire dans son étude (Fujitani et al., 2012). Nos résultats indiquent aussi clairement que le phytane et le pristane sont essentiellement présents en phase gazeuse, sans distinction de véhicules.

On doit cependant noter que, du fait des fortes concentrations de composés dans le CVS, la dilution appliquée n'est pas totalement représentative de celle de l'atmosphère. Ainsi, la partition entre phases gaz et particulaire n'est donc probablement pas représentative de celle que l'on aurait en réalité. Plus la dilution augmente et plus les concentrations particulaires diminuent au profit des concentrations gazeuses afin de conserver l'équilibre des deux phases (Lipsky and Robinson, 2006). Ainsi, dans notre cas, les concentrations de la phase particulaire sont sûrement surestimées par rapport à des émissions en atmosphère ambiante. Pour cela, nous présentons également la somme des particules et des gaz sur les graphiques suivants (figure 48 et figure 49), cette somme étant bien sûr invariante selon des conditions d'émission.

Pour les cycles urbains, les émissions du diesel avec FAP sont largement supérieures aux émissions des autres véhicules diesel pour les alcanes C16 à C20 et pour le phytane et pristane. Les concentrations en C17 pour le véhicule Euro 4 diesel FAP sont environ 4.5 fois et 2.8 fois plus élevées que celles obtenues pour le véhicule Euro 3 diesel pour les cycles à froid et à chaud, respectivement.

Par contre, les émissions essence et diesel Euro 4 sont très comparables pour les trois cycles. Nous pouvons également constater une distribution gaussienne pour les émissions de l'essence, notamment pour le cycle à froid.

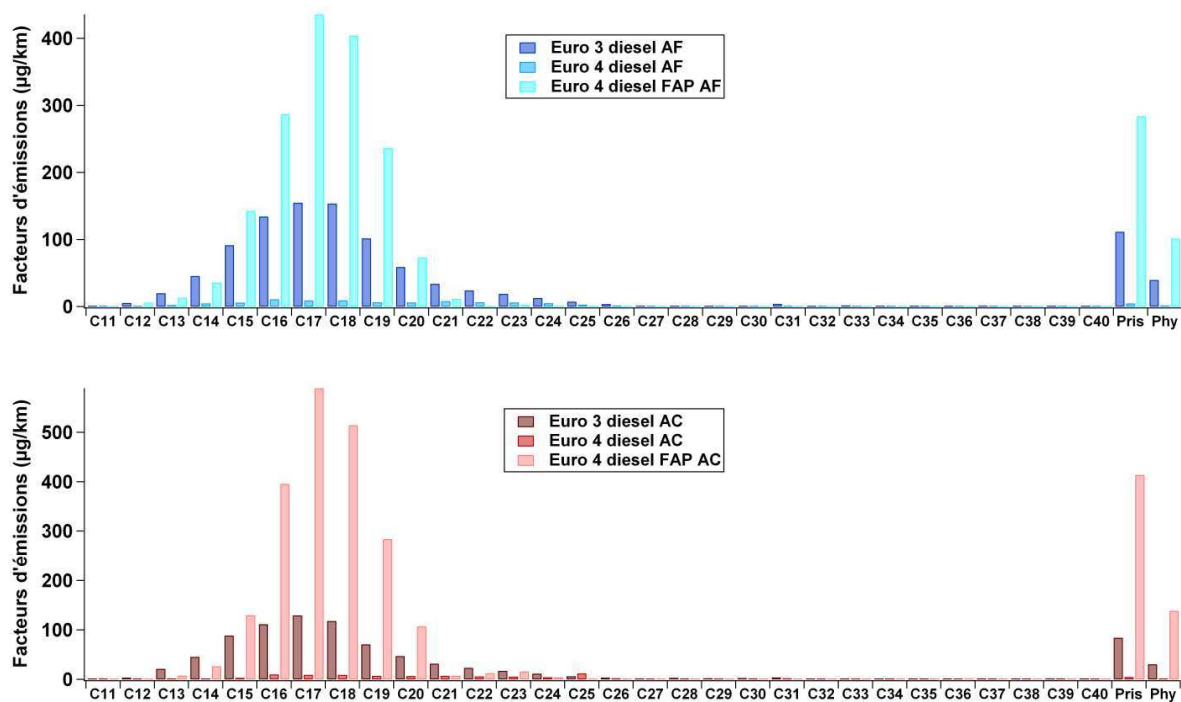


Figure 48: Somme gaz + particules pour les trois véhicules diesel sélectionnés

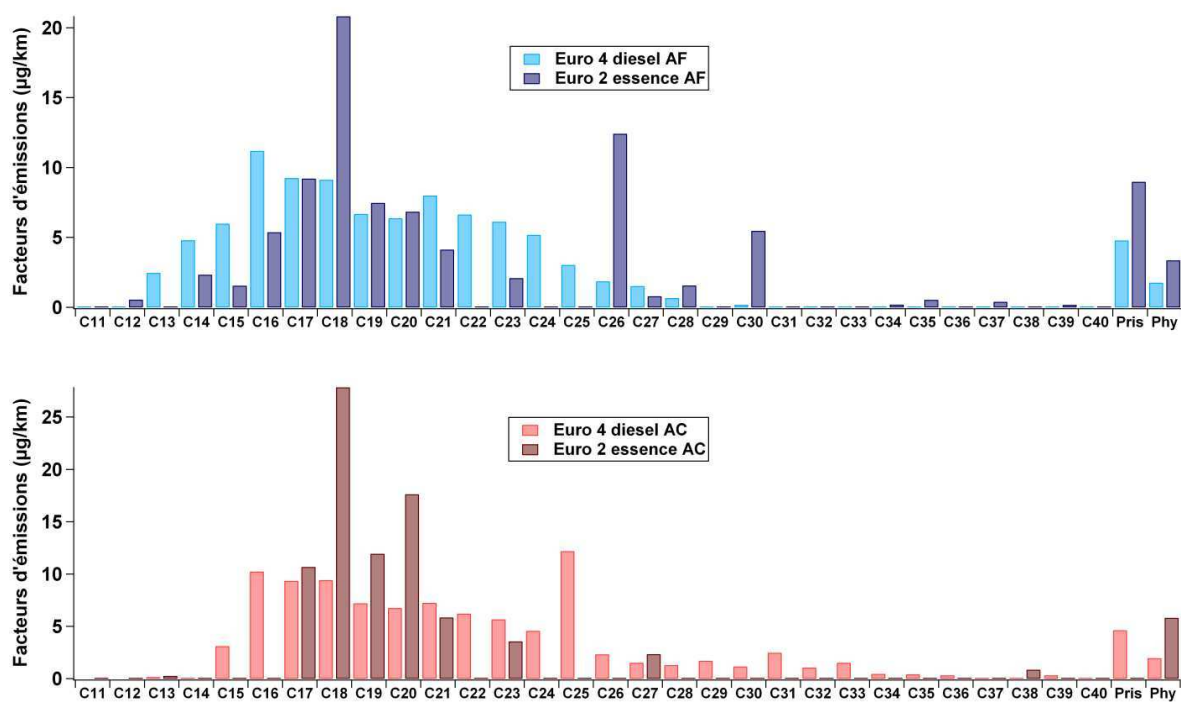


Figure 49: Somme gaz + particules pour les véhicules diesel et essence sélectionnés

3.2.2. Comparaison avec des profils d'autres sources de combustion

Les profils chimiques d'alcane particuliers des émissions provenant de sources de combustion de biomasse (Piot, 2011) sont présentés avec la figure 50 en comparaison avec

ceux du véhicule Euro 3 diesel. Les distributions présentent des similitudes, mais celles des émissions de biomasse sont décalées vers les alcanes les plus lourds (C27 à C33), centrée sur les alcanes C29-C30, contrairement à la distribution des émissions véhiculaires diesel qui est centrée sur l'alcane C21. Cette différence est intéressante car elle pourrait permettre de différencier les sources de combustion suivant leur distribution en fonction du nombre d'atomes de carbone.

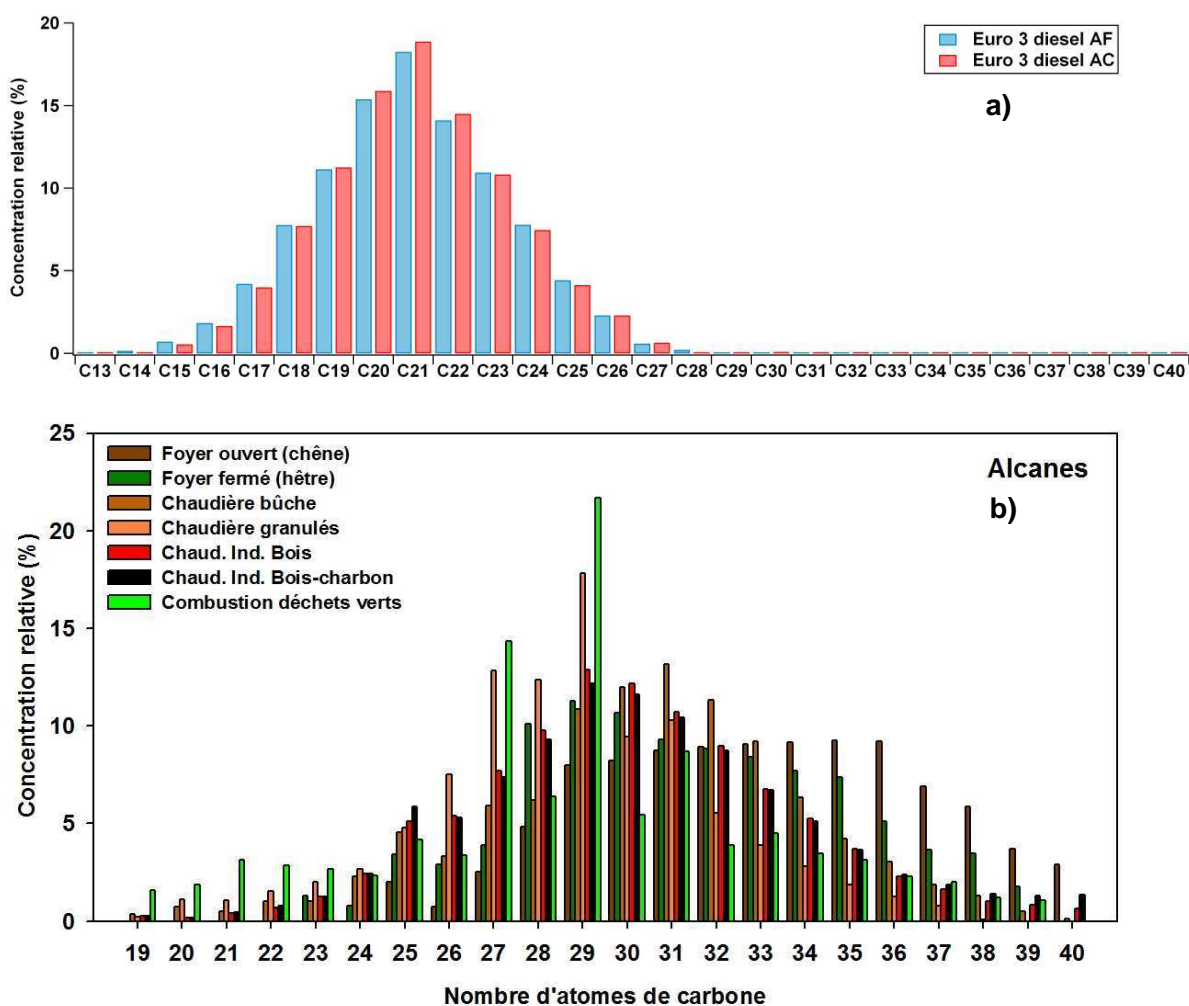


Figure 50: Profils d'alcanes particuliers des émissions du véhicule Euro 3 diesel (a) et de combustion de biomasse (b) (Piot, 2011) en contributions relative par rapport à la somme totale d'alcanes.

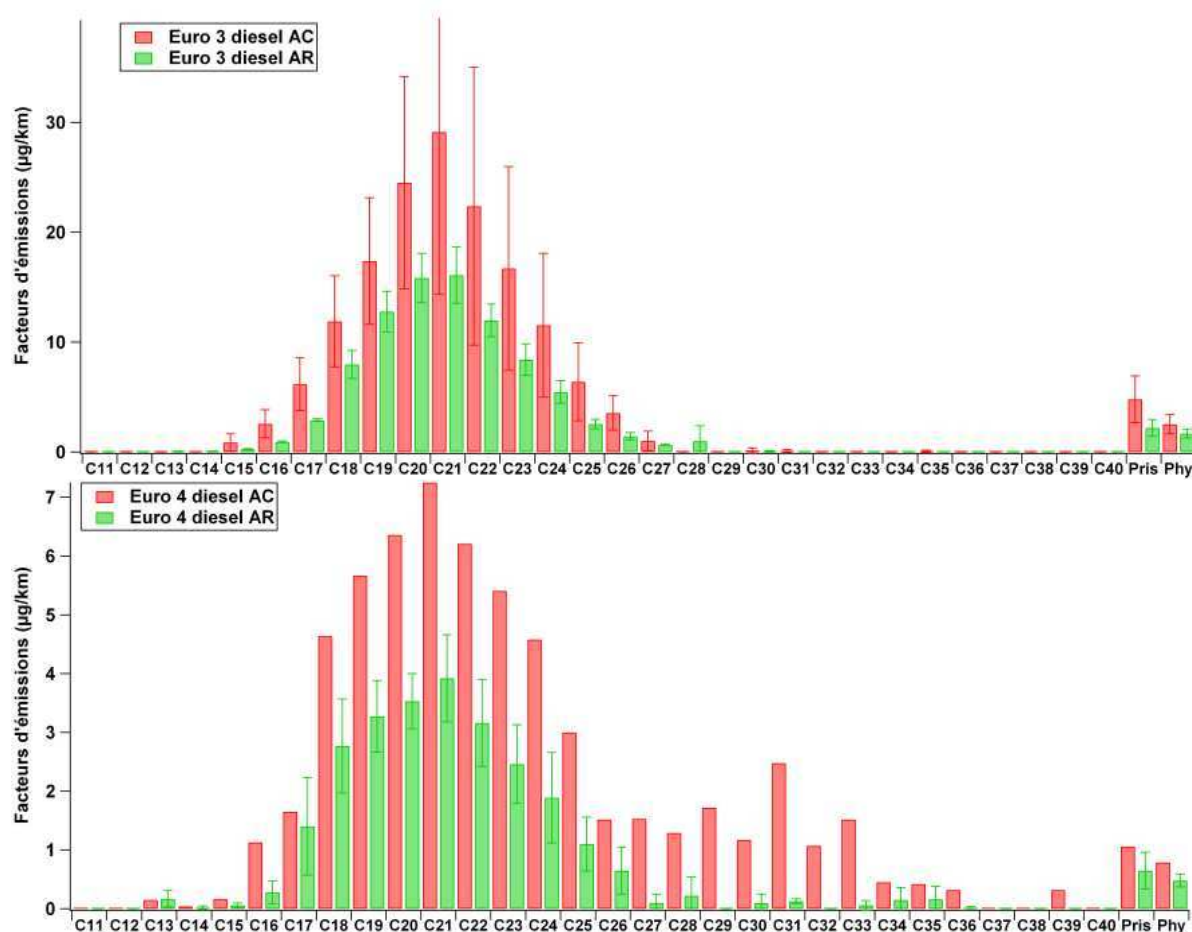
3.2.3. Influence des différents cycles de conduite

a) Alcanes en phase particulaire

De même que précédemment, nous observons une distribution gaussienne centrée sur C21 pour les véhicules diesel (figure 51) y compris pour le véhicule Euro 4 diesel avec FAP. Une précaution quant au faible nombre de données est à mentionner ici pour ce dernier

véhicule. Les émissions du véhicule essence pour le cycle routier présentent une distribution un peu structurée, mais le nombre de données relativement faible empêche de conclure fermement, d'autant plus que c'est le seul cycle pour lequel une telle distribution se forme. Nous pouvons donc conclure à nouveau qu'il existe une assez forte variabilité des émissions entre les différents cycles de conduite.

Une diminution d'environ 45 % des facteurs d'émission est observée entre le cycle urbain à chaud et le cycle routier pour le véhicule diesel Euro 3, ce qui est aussi le cas pour le véhicule diesel Euro 4. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les diminutions entre 47 et 55% des facteurs d'émission de OC observées plus haut pour les mêmes véhicules. La diminution pour le véhicule diesel avec FAP dépend des alcanes considérés. Il est intéressant de remarquer ici que les niveaux d'émissions des alcanes particuliers semblent relativement faibles pour le véhicule Euro 4 diesel. En effet, ces valeurs sont comparables à celles du véhicule Euro 4 diesel avec FAP, alors que le facteur d'émission d'OC était pourtant 40 fois plus faible pour le véhicule avec FAP que pour le véhicule sans FAP. On en déduit que l'OC est constitué d'une plus grande proportion d'alcanes pour le véhicule avec FAP que pour le véhicule sans FAP. Concernant le véhicule essence, les quantités d'alcanes sont encore une fois très faibles. La non-stabilité des résultats entre les cycles ne nous permet pas de conclure clairement sur les spécificités en termes d'émissions de ce véhicule.



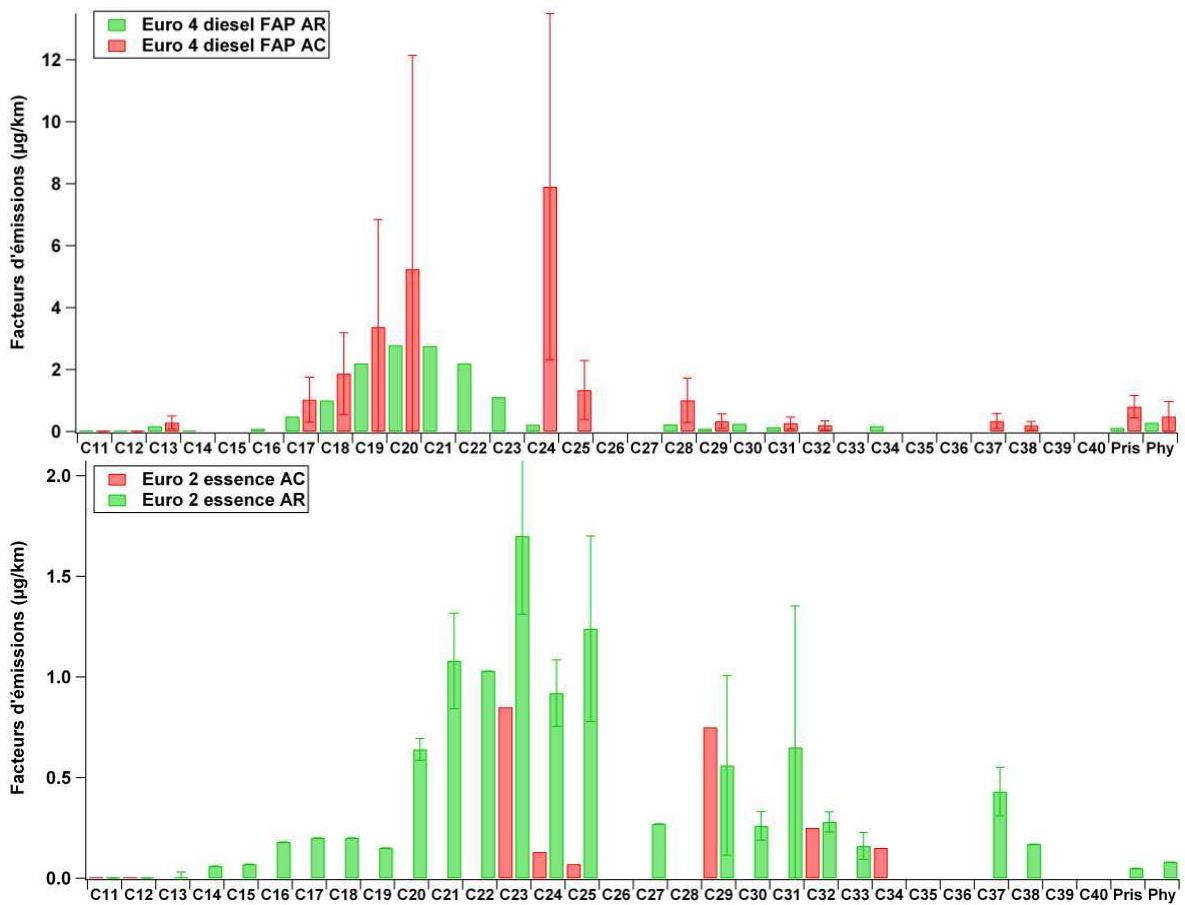
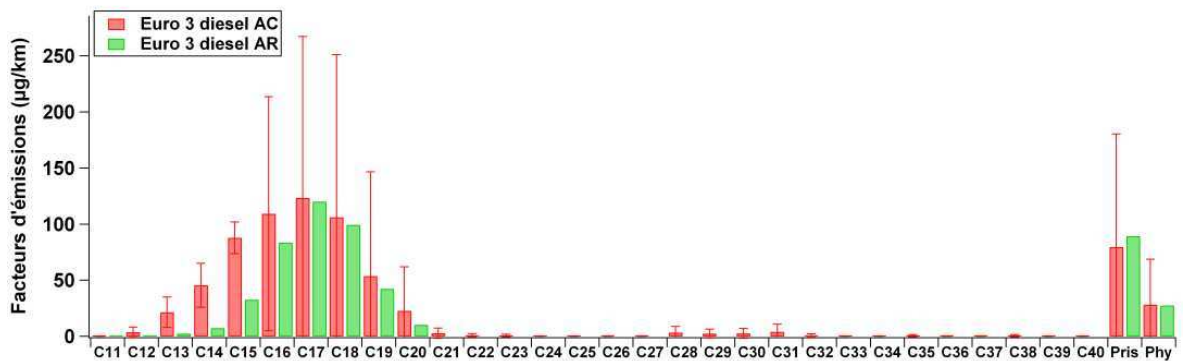


Figure 51: Facteurs d'émissions des alcanes particuliers pour les quatre véhicules sélectionnés pour les cycles urbain (AC) et routier (AR).

b) Alcanes en phase gazeuse

Les profils d'émissions des alcanes en phase gazeuse sont présentés à la figure 52. Ces profils ne montrent pas une diminution très importante pour le cycle routier, excepté pour le véhicule diesel avec FAP, où une décroissance des EF de 58% est observée pour le C17. Cependant, ces émissions restent très comparables aux émissions diesel du véhicule Euro 3 comme déjà observé plus haut.



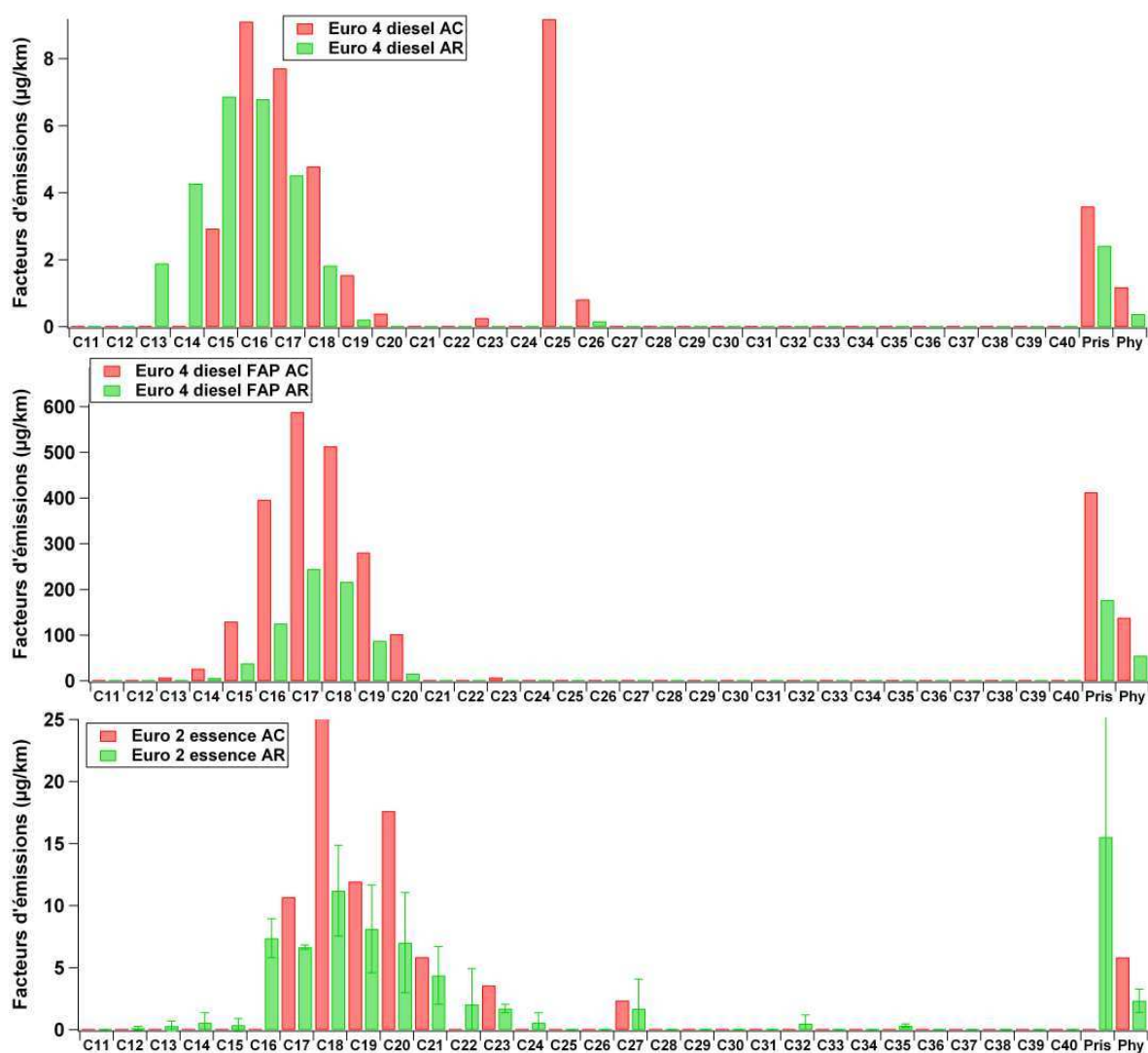


Figure 52: Facteurs d'émissions d'alcane gazeux pour les quatre véhicules pour les cycles urbain et routier

c) Partition gaz-particules

De façon similaire à la partie précédente, les facteurs d'émission totale (gaz + particules) sont présentés avec la figure 53. Nous pouvons remarquer que les émissions du véhicule diesel Euro 4 FAP sont plus élevées que celles des autres véhicules pour les alcanes C17 à C19 ainsi que pour le pristane et le phytane. La concentration en C17 pour le véhicule Euro 4 diesel FAP est environ deux fois plus élevée que celle obtenue pour le véhicule Euro 3 diesel. La différence de concentrations entre ces véhicules est moins importante que pour les cycles à froid et à chaud, mais reste tout de même élevée. Les concentrations obtenues pour le véhicule essence présentent une distribution centrée sur le C18. Les concentrations sont également du même ordre de grandeur que celles du véhicule Euro 4 diesel.

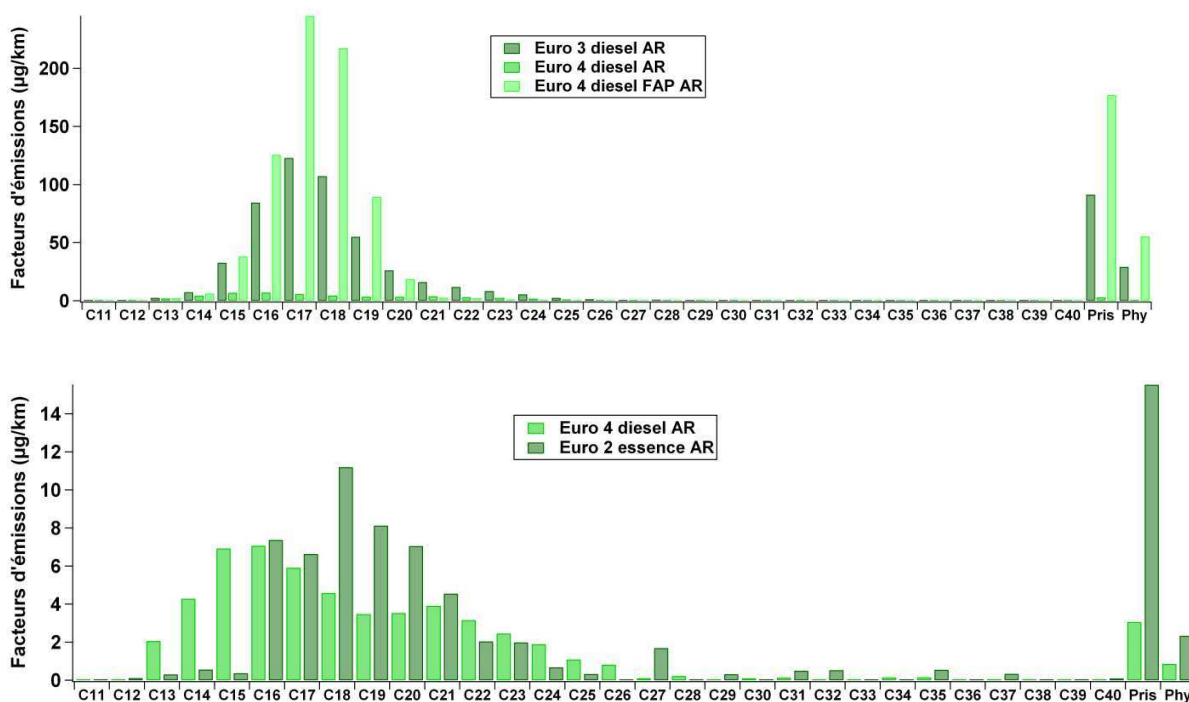


Figure 53: Somme gaz + particules pour les véhicules diesel et essence sélectionnés

En conclusion, les profils d'alcane particulaires des véhicules diesel et essence sélectionnés sont bien différents. Ceux des émissions diesel se présentent sous la forme d'une gaussienne, que ce soit en phase particulaire ou gazeuse. Ces gaussiennes sont décalées vers les alcanes les plus lourds pour la phase particulaire. Le profil du véhicule Euro 4 diesel FAP est bien différent en phase gaz: les facteurs d'émissions sont beaucoup plus élevés et concurrencent ceux du véhicule Euro 3 diesel. Il est donc important de faire une distinction entre la phase gaz et la phase particulaire concernant le véhicule avec FAP. Les composés phytane et pristane sont essentiellement émis par les véhicules diesel, en accord avec les résultats de Schauer et al (1999). Ces deux composés se retrouvent majoritairement en phase gaz. L'influence des départs à chaud et à froid n'est pas clairement visible sur les émissions de ces composés. Néanmoins, les émissions d'alcane en phase gazeuse et particulaire présentent une influence assez marquée en fonction du cycle de conduite utilisé. Une décroissance des facteurs d'émissions est bien visible entre les cycles urbains avec démarrage à froid et à chaud, mais aussi entre les cycles urbain et routier. Le cycle routier présente encore une fois les facteurs d'émissions les moins élevés pour chaque véhicule.

La somme gaz + particules montre que les facteurs d'émissions du véhicule Euro 4 diesel FAP sont nettement plus élevés pour les alcanes C16 à C19 que ceux des véhicules Euro 3 et 4 diesel. Ceci montre que la phase particulaire ne doit pas être considérée uniquement lorsqu'on parle de réduction des émissions grâce au FAP. Celui-ci permet dans notre cas effectivement de réduire largement les émissions en phase particulaire, d'un facteur compris entre 4 et 10 pour l'alcane le plus abondant de cette phase (C21) selon les cycles, mais les émissions gazeuses sont entre 2 et 5 fois plus importantes pour le véhicule avec FAP sélectionné. La somme totale d'alcane émise est donc largement majorée pour le véhicule diesel avec FAP que pour le véhicule sans FAP.

3.3. Hopanes

Aucun hopane n'a été trouvé dans les émissions des véhicules testés. Toutes les valeurs étaient inférieures à la limite de détection. Cela peut paraître étonnant puisqu'ils sont considérés comme des marqueurs des émissions véhiculaires dans la littérature. Cependant, il apparaît que les hopanes sont spécifiques des véhicules les plus polluants, donc plutôt anciens. En effet, dans l'étude de Zielinska et al (2004), les véhicules étudiés sont des modèles essence de 1976 à 1996 et diesel de 1999 à 2000 (en comptant des poids lourds). Il est rapporté que les hopanes sont émis majoritairement par les véhicules ayant les facteurs d'émissions les plus élevés (poids lourds notamment et véhicules anciens). De plus, le véhicule essence "nouvelle technologie" de 1999 est rapporté comme émettant de très faibles quantités d'hopanes. De même dans l'étude de Fujita et al (2007), les véhicules qui émettent le plus sont les poids lourds. Nous pouvons donc considérer que dans notre étude, nos modèles, nettement plus récents, n'émettent pas de quantités observables de ces composés. Enfin, les Poids-Lourds consommeraient environ 5 fois plus d'huile que les véhicules légers et les véhicules neufs sont ceux qui en consomment le moins, selon les constructeurs automobiles (Motor Service Technical Market Support, 2010).

3.4. HAP

3.4.1. Influence du démarrage à froid pour la conduite urbaine

a) HAP en phase particulaire et gazeuse

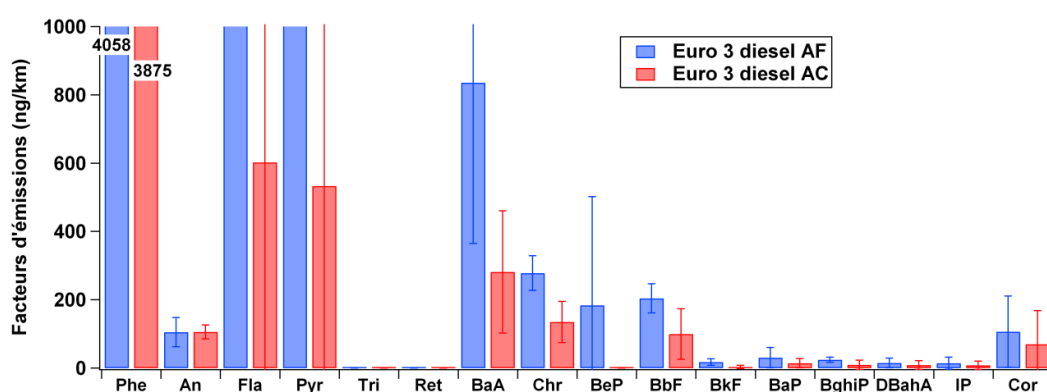
Les profils d'émissions véhiculaires des HAP en phase particulaire et gazeuses sont présentés figure 54 et figure 55. Les composés tels que le phénanthrène (Phe), l'anthracène (Ant) le fluoranthène (Fla), le benzo(e)pyrène (BeP), le benzo(b)fluoranthène (BbF), le benzo(k)fluoranthène (BkF), le benzo(a)pyrène (BaP), le benzo(ghi)pérylène (BghiP), le dibenzo(a,h)anthracène (DBahA), le indénopyrène (IP) et le coronène (Cor) sont présentés. Le profil des HAP particuliers émis par le véhicule essence pour le cycle urbain à chaud n'est pas représenté, car les concentrations sont inférieures aux blancs.

Le véhicule Euro 3 diesel a les émissions les plus élevées en HAP particuliers, suivi par le véhicule Euro 4 diesel. Les émissions de ce dernier véhicule ainsi que du véhicule essence pour le cycle urbain à chaud ne sont pas présentées, par manque de données. Le véhicule essence présente les émissions particulières en HAP les plus faibles, alors que ses émissions en phase gazeuse pour les quatre HAP les plus légers sont comparables aux émissions diesel. Plusieurs études montrent que les HAP légers sont émis majoritairement par les véhicules diesel, ce que l'on observe effectivement dans notre étude. Le phénanthrène est le composé majoritaire émis en phase gazeuse et particulaire, quel que soit le véhicule étudié, ce qui est également observé par Devos et al (Devos et al., 2005). De plus, le ratio entre démarrage à froid et à chaud de la somme des 12 HAP obtenus en phase particulaire est de 1.5 pour le véhicule Euro 3 diesel, ce qui est là encore en accord avec Devos et al qui ont obtenu un ratio entre 1.4 et 1.7 pour ce même type de véhicule. Le BaA semble n'être émis que par le véhicule diesel Euro 3, mais il l'est dans chaque cycle urbain que ce soit en phase gaz ou en phase particulaire.

Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau

Des précédents travaux ont mis en évidence le fait que les véhicules essence émettent plus de composés HAP lourds que les véhicules diesel (Geller et al., 2006; Zielinska et al., 2004c). Cette remarque n'est pourtant pas validée dans notre cas, que ce soit en phase gaz ou particulaire. Il est difficile de tirer des conclusions précises sur la partition des HAP pour chaque cycle, car leur adsorption dépend de très nombreux paramètres, suivant les conditions de température, la composition et la quantité de la matière particulaire, etc. De plus, les cycles n'ont pas été répétés un nombre suffisant de fois pour permettre des statistiques précises.

Concernant le véhicule diesel avec FAP, les émissions des HAP particulaires les plus légers sont réduites drastiquement par rapport aux autres véhicules: 98% pour Phe, 50% pour Ant, 95 % pour Fla et 99% pour Pyr. Selon Heeb et al, tous les HAP seraient réduits de 40 à 90% par l'utilisation d'un FAP (Heeb et al., 2008). Les HAP les plus réactifs et les moins volatils sont retenus plus efficacement par les filtres à particules. De plus, d'après ces mêmes travaux, les ratios des concentrations entre les composés changeraient avec l'utilisation de FAP. Par exemple, Heeb et al indiquent une augmentation du ratio entre Fla et Pyr depuis 0.33 à une valeur proche de 1. Cette observation est confirmée dans notre étude, puisque l'on passe d'un ratio de 0.5 à 2 du véhicule Euro 4 diesel au véhicule Euro 4 diesel avec FAP pour un cycle urbain à froid. La différence entre nos deux études pourrait être due au fait que le véhicule testé par Heeb et al était un poids lourd. Cheung et al observent également des réductions importantes en HAP particulaires avec l'application de FAP et concluent même que l'utilisation d'un FAP serait plus efficace dans l'élimination des HAP que l'utilisation d'agrocarburants, les "biodiesel" (Cheung et al., 2010). Les véhicules testés dans leurs travaux étaient trois véhicules diesel Euro 1, Euro 3 et Euro 4. Cependant, les émissions dans la phase gaz du Phe, Fla, Ant et BbF sont beaucoup plus élevées pour le véhicule avec FAP que celles émises par le véhicule Euro 4 diesel sans FAP dans notre étude. Elles sont même comparables aux émissions du véhicule diesel Euro 3. Il est donc de distinguer l'efficacité d'un FAP concernant les composés en phase particulaire et ceux en phase gazeuse, dont les HAP ne sont pas piégés par le FAP.



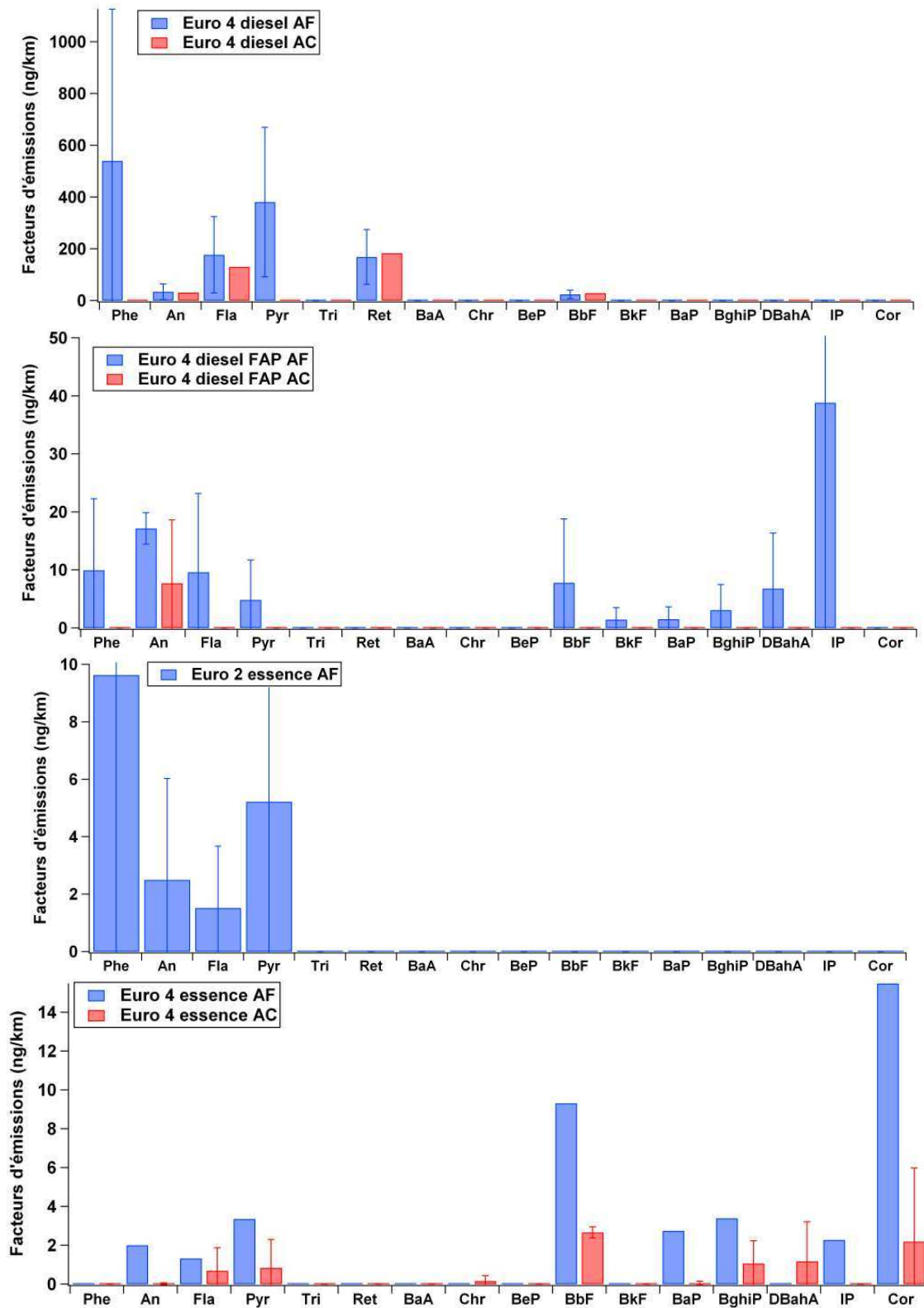


Figure 54: Profils de HAP particulaires pour les cinq véhicules testés.

Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau

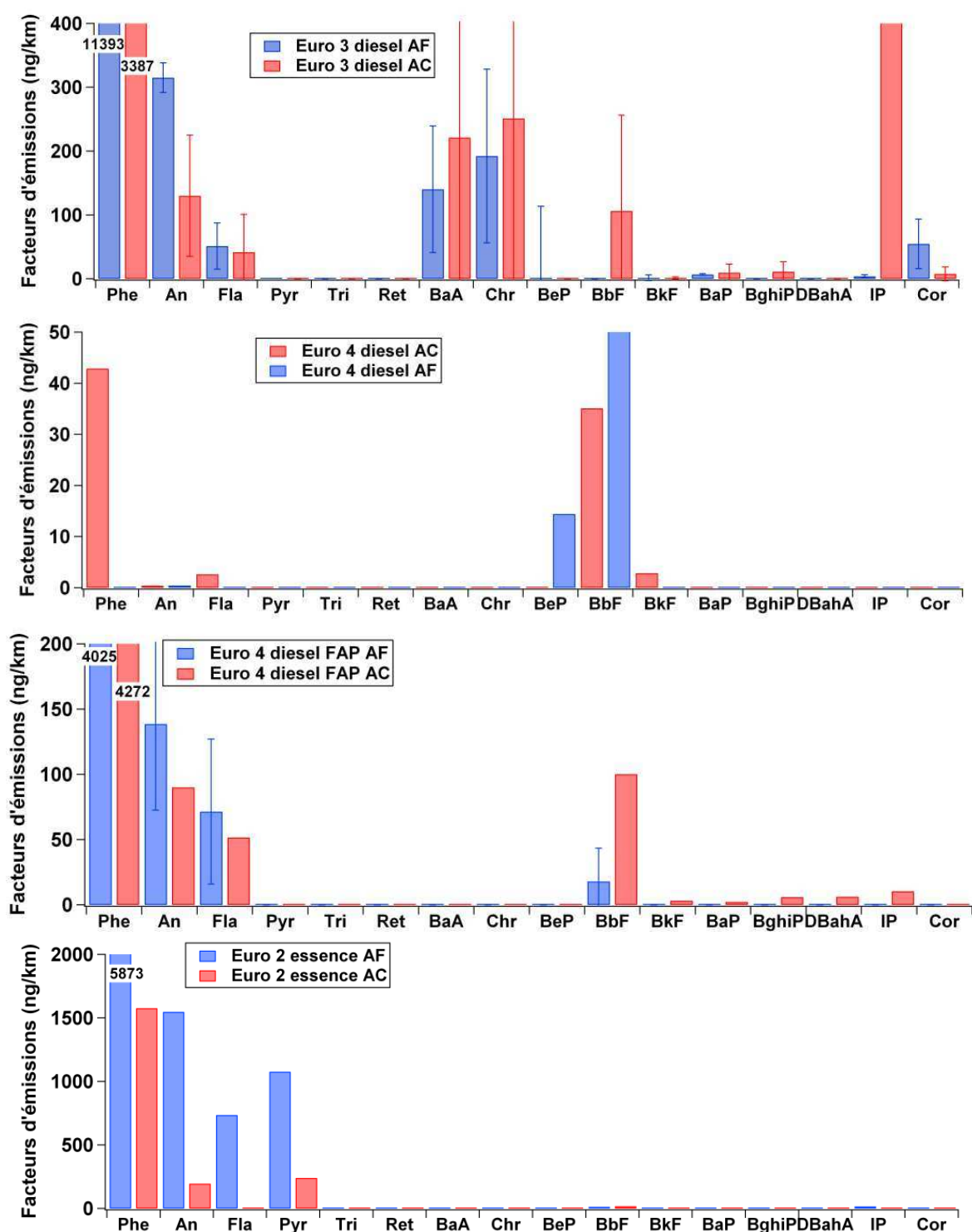
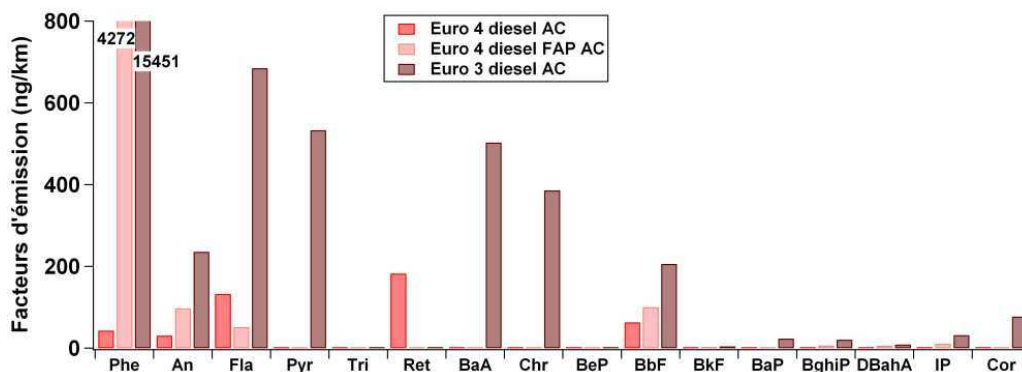
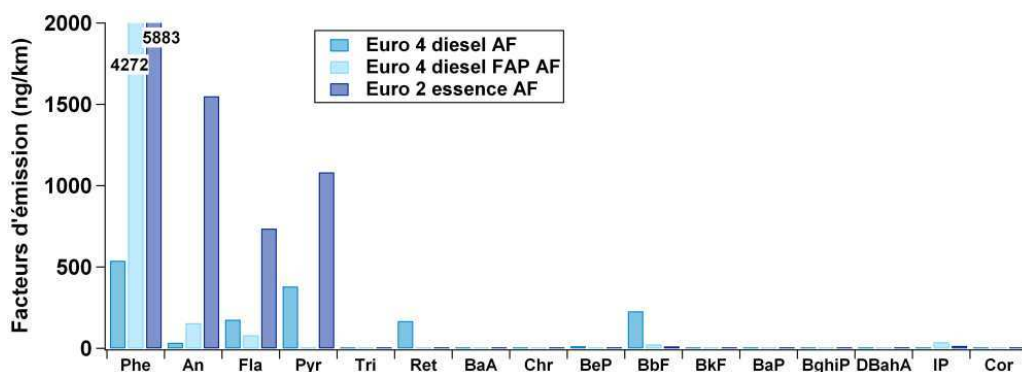
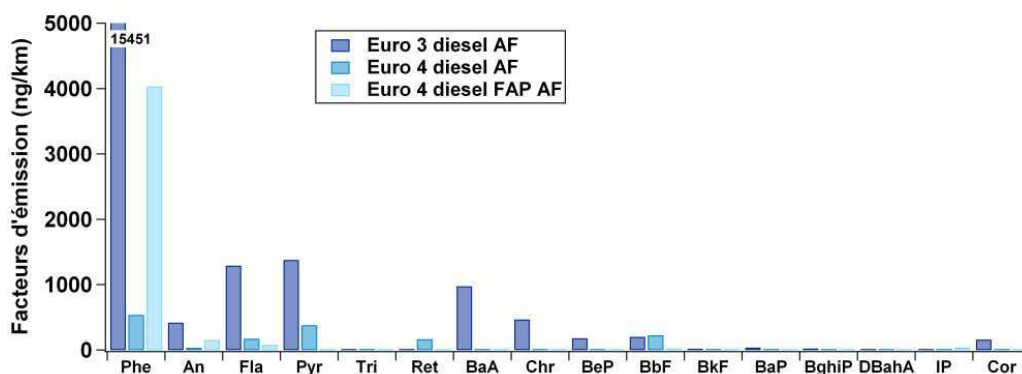


Figure 55: Profils d'HAP gazeux pour quatre véhicules testés. Les échelles sont ajustées pour une meilleure vision des composés minoritaires. Ainsi, les valeurs des concentrations les plus élevées sont indiquées sur les graphiques.

b) Partition gaz-particules

La somme gaz + particules est présentée dans les graphiques ci-dessous (figure 56). Contrairement aux alcanes, les facteurs d'émission des HAP de la phase particulaire du véhicule Euro 3 diesel sont extrêmement élevés, et ils "écrasent" les autres valeurs obtenues en phase gazeuse. Ainsi, les émissions les plus élevées ne sont pas trouvées pour le véhicule Euro 4 diesel FAP comme précédemment, mais pour ce véhicule Euro 3 diesel. Les émissions de HAP du véhicule essence sont parfois plus élevées que celles du véhicule diesel avec FAP (cycle à froid par exemple).



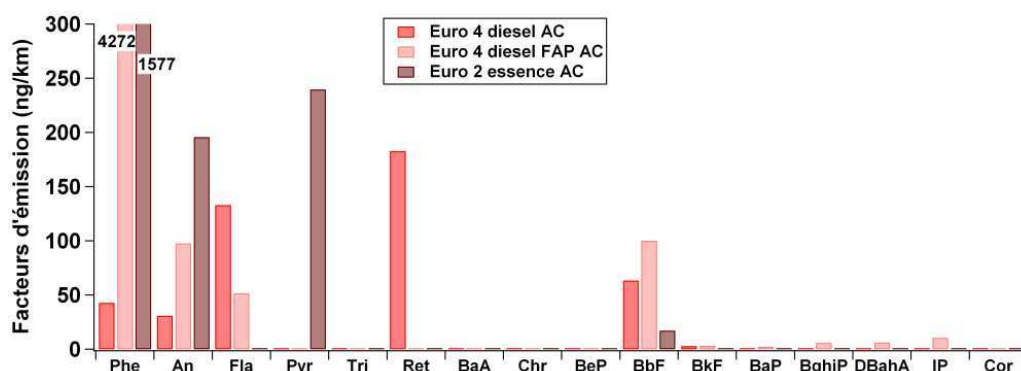
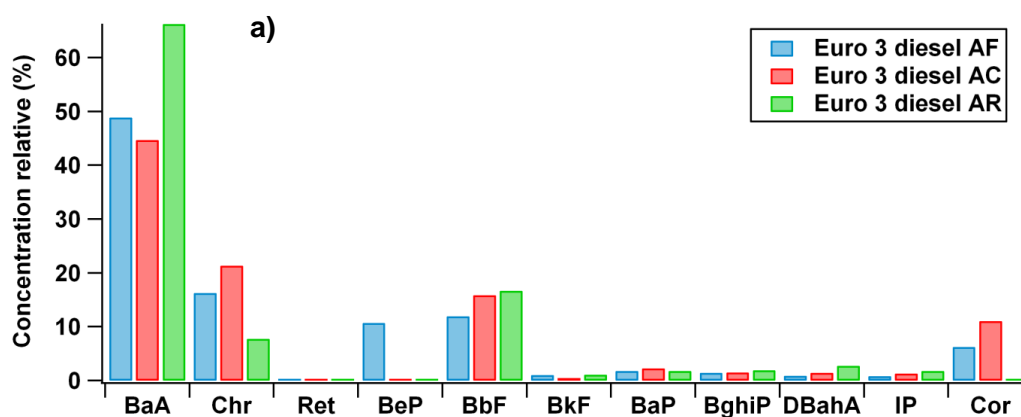


Figure 56: Somme gaz + particules pour les véhicules étudiés. L'échelle est ajustée sur les plus faibles valeurs. Les plus élevées sont indiquées sur le graphique.

3.4.2. Comparaison avec des profils d'autres types de combustions

La figure 57 présente des profils d'émissions d'HAP particuliers (en % de la somme des HAP mesurés) provenant de sources de combustion de biomasse et du véhicule Euro 3 diesel, pour les espèces allant du benzo(a)anthracène au coronène. Les HAP sont tous présents de façon relativement homogène pour les sources de combustion de biomasse, tandis que pour les émissions de ce véhicule, seuls le BaA, le Chr et le BbF ressortent. De plus, le Ret et le BeP sont deux des composés majeurs dans les sources de combustion de biomasse, alors qu'ils sont absents des émissions du véhicule Euro 3 diesel. Les profils sont donc bien différents.



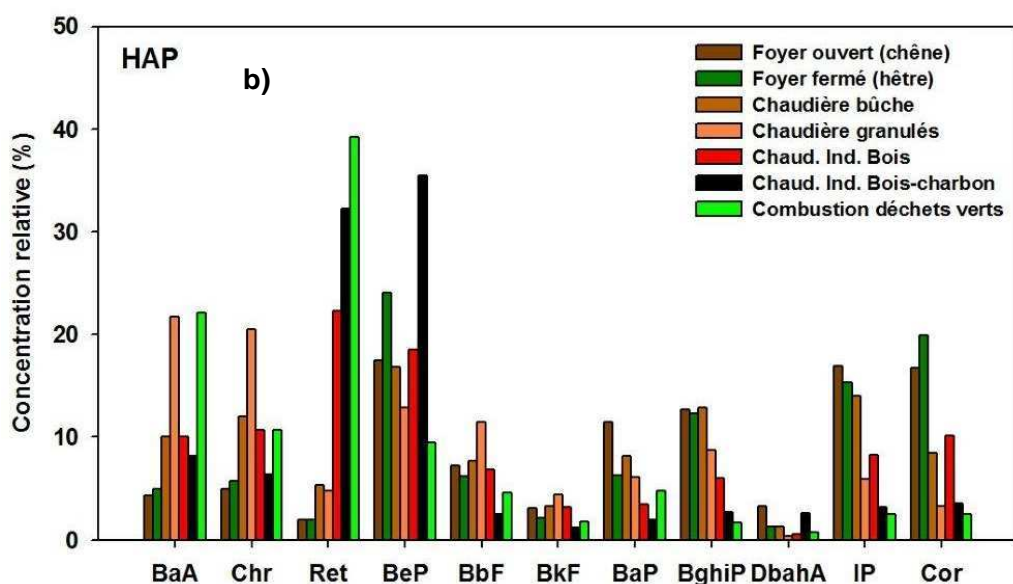
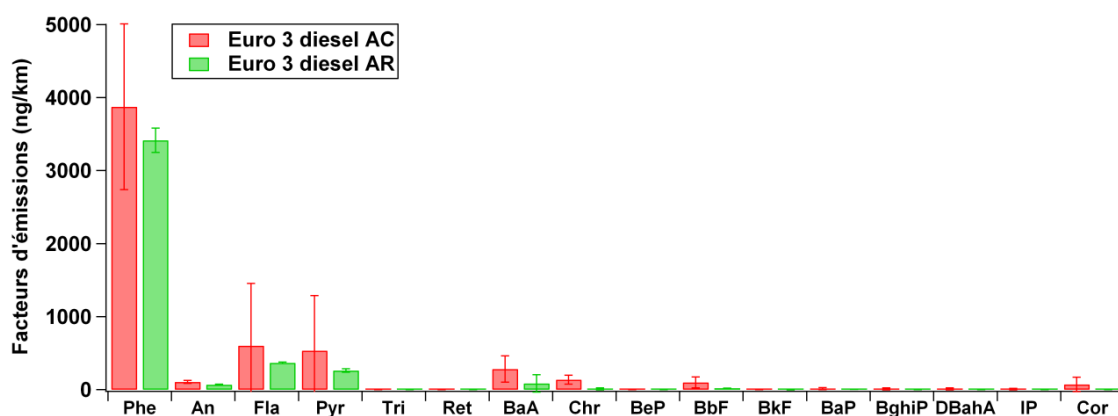


Figure 57: Profils d'HAP particulaires provenant des émissions du véhicule Euro 3 diesel (a) et de combustion de biomasse (b) (Piot, 2011)

3.4.3. Influence de la conduite routière

a) HAP particulaires et gazeux

Les figure 58 et figure 59 présentent les profils d'émissions des HAP particulaires et gazeux pour les cycles urbain avec démarrage à chaud et routier. Les émissions de HAP particulaires et gazeux semblent être plus faibles pour le cycle routier que pour les cycles urbains froids (3.4.1) et chaud, excepté pour celles du véhicule Euro 4 essence, pour lequel elles semblent plus élevées que celles obtenues durant le cycle urbain à chaud. Elles sont du même ordre de grandeur que celles du cycle urbain à froid pour ce dernier véhicule. Les deux véhicules essence émettent des HAP lourds, tels que BghiP, IP et Cor, qui seraient des indicateurs de combustion d'huiles lubrifiantes (Zielinska et al., 2004a). Les huiles lubrifiantes utilisées pour les moteurs essence seraient enrichies en HAP, incluant les lourds en phase particulaire par rapport aux huiles utilisées pour les moteurs diesel (Zielinska et al., 2004c). Cependant, ce résultat n'est visible dans nos mesures que pour le cycle routier et non pour les cycles urbains.



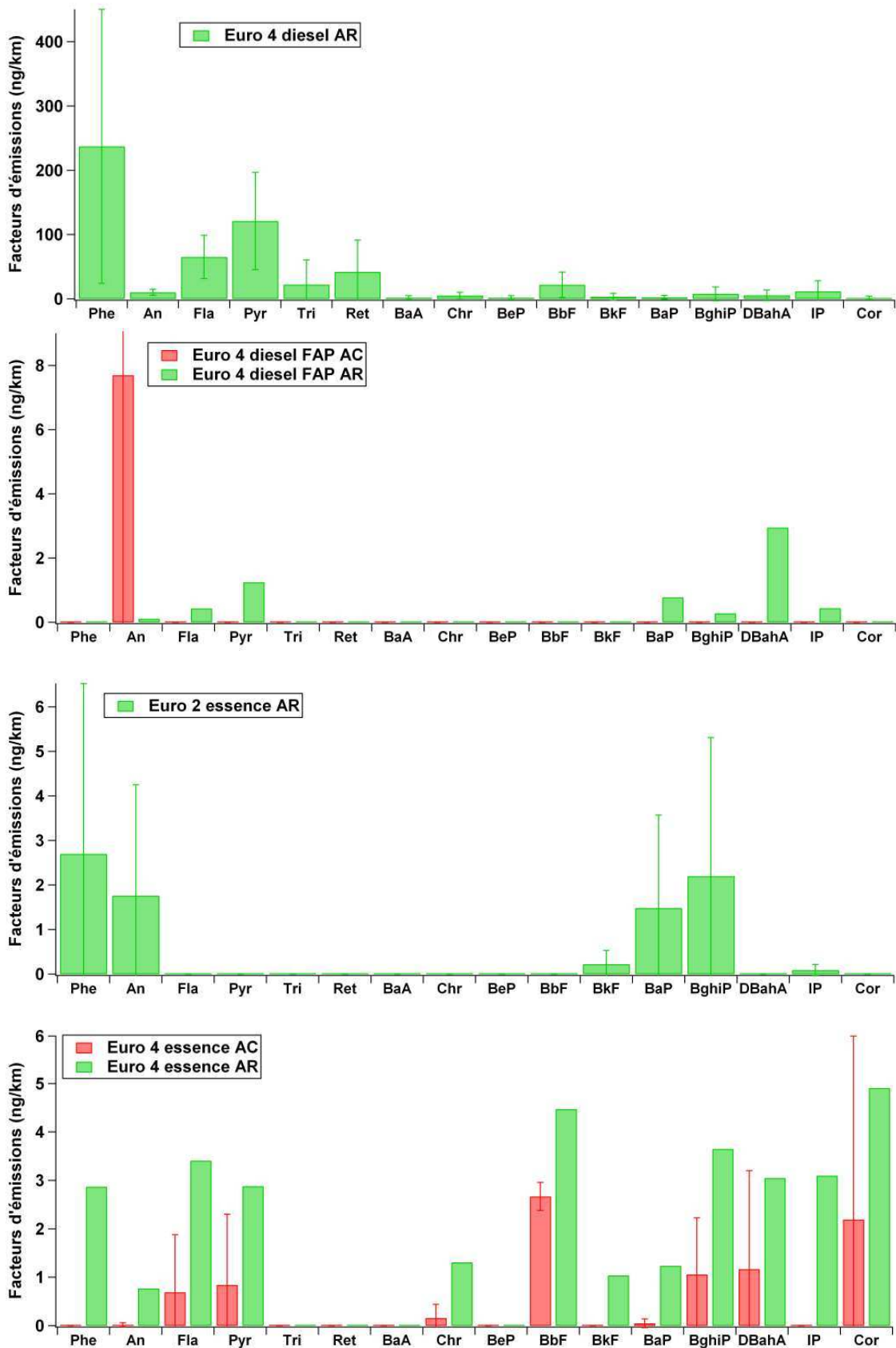


Figure 58: Profils de HAP particulaires pour cinq véhicules pour les cycles urbain et routier

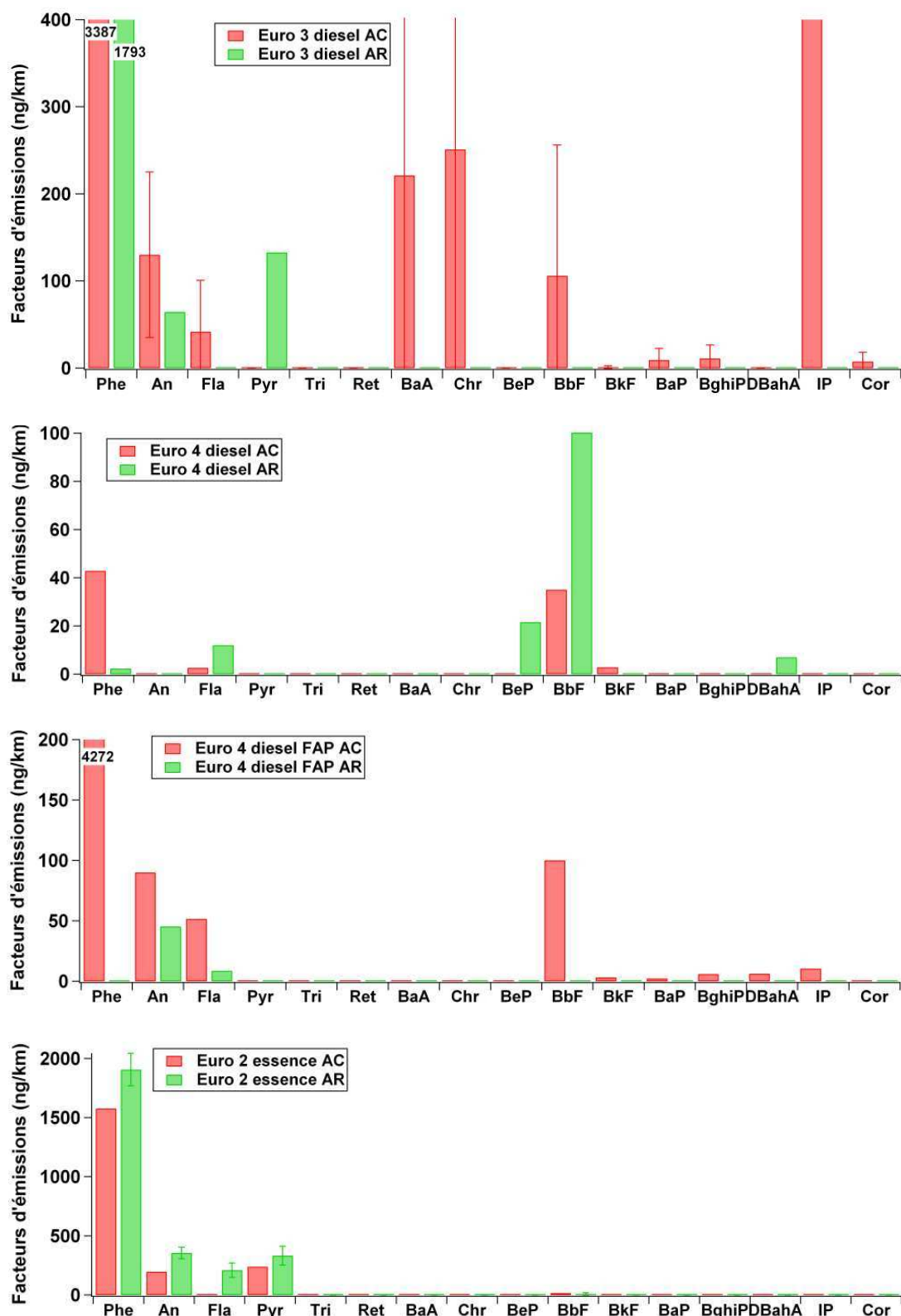


Figure 59: Profils de HAP gazeux pour quatre véhicules pour les cycles urbain et routier. Echelle ajustée sur les concentrations les plus faibles. Les concentrations les plus élevées sont indiquées sur le graphique.

b) Partition gaz-particules

Les facteurs d'émission totale (somme gaz + particules) sont présentés pour le cycle routier. On peut arriver aux mêmes conclusions que pour les cycles urbains: les émissions les plus élevées se retrouvent pour le véhicule Euro 3 diesel et le second véhicule le plus émetteur est le véhicule essence Euro 2. Cependant, les émissions du véhicule Euro 4 diesel semblent plus élevées pour ce cycle que pour les deux précédents. Le véhicule le moins émetteur ici est le véhicule Euro 4 diesel avec FAP.

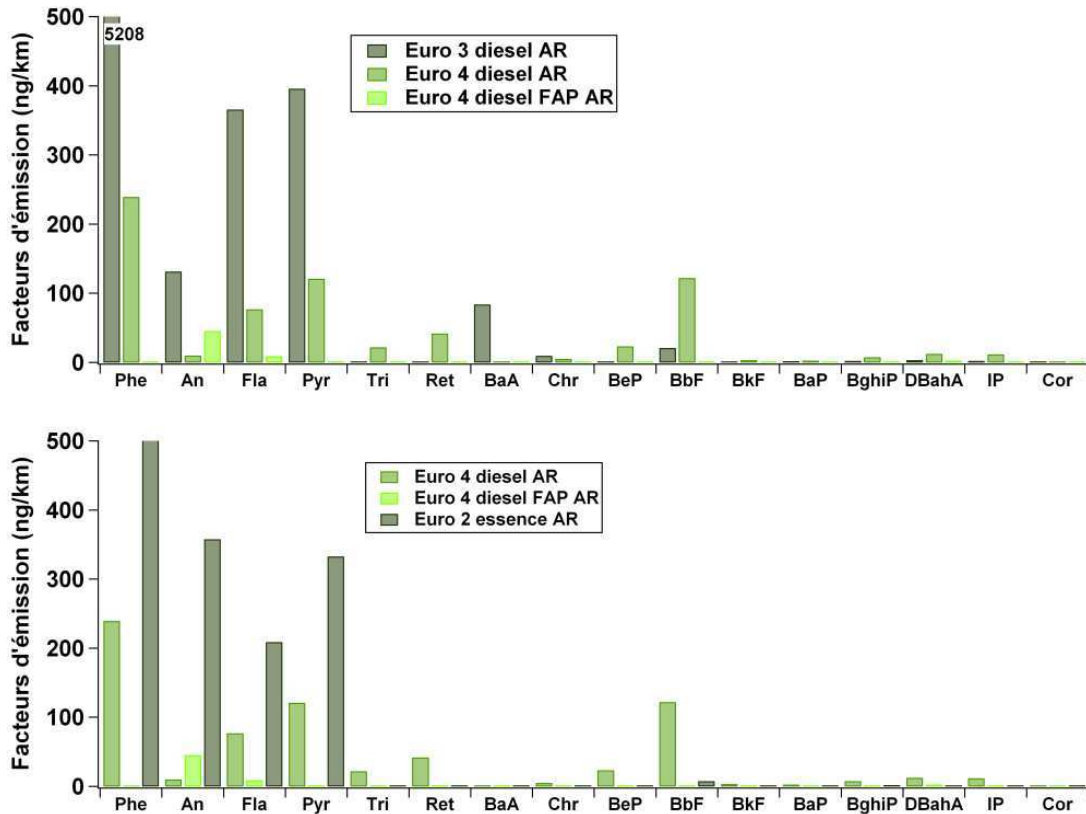


Figure 60: Somme gaz + particules pour les véhicules sélectionnés étudiés.

En résumé de l'ensemble de cette partie sur les émissions de HAP, il est relativement difficile de tirer des conclusions globales de ces différents profils obtenus. En effet, ces profils dépendent de nombreux facteurs tels que le type de moteur, la composition du carburant utilisé, les additifs dans les huiles lubrifiantes, le cycle de conduite utilisé, la température... (Lough et al., 2007). Lough et al ont également observé une très grande variation dans les émissions des véhicules diesel. De plus, Devos et al avaient montré que la contribution des HAP pour la phase particulaire était plus importante pour les émissions diesel que pour les émissions essence pour des véhicules de normes Euro 1 à 3 (Devos et al., 2005). La même observation peut être faite dans notre étude concernant les véhicules Euro 2 et 3.

Cependant, nous pouvons remarquer que les conclusions concernant le filtre à particules doivent impérativement se baser sur la somme des phases gazeuse et particulaire. En effet, les HAP sont principalement émis en phase gazeuse pour le véhicule Euro 4 diesel avec FAP, car les HAP les plus lourds, majoritairement sous forme particulaire

sont piégés par le FAP. Les HAP les plus légers sont émis majoritairement en phase gazeuse pour les émissions de ce véhicule. Le profil de partition des HAP légers pour le véhicule Euro 4 diesel avec FAP est similaire au profil essence. Les émissions semblent plus faibles pour le cycle routier que pour les cycles urbains, notamment pour le véhicule Euro 3 diesel. Si l'on considère la somme des émissions gaz + particules, on peut montrer que le véhicule Euro 3 diesel est celui qui émet le plus d'HAP, suivi du véhicule Euro 2 essence.

Les HAP émis par chaque véhicule sont les HAP légers: Phe, Ant, Fla et Pyr. De plus, le BaA semble être une spécificité du véhicule Euro 3 diesel, le plus gros émetteur de HAP. Concernant les HAP lourds, on ne peut pas tirer de conclusions claires, ni de différenciations claires entre les véhicules diesel et essence.

3.5. Métaux

3.5.1. Facteurs d'émission

Les figure 61 et figure 62 présentent les profils d'émission des métaux pour les trois cycles et pour chaque véhicule. Rappelons que les échantillons de chaque cycle sont uniques pour l'analyse des métaux. Il n'est donc pas possible de calculer un écart-type. Les facteurs d'émission sont présentés en annexe D.

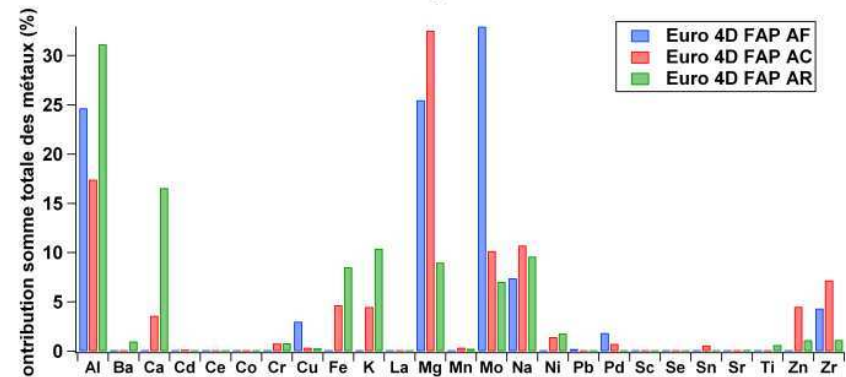
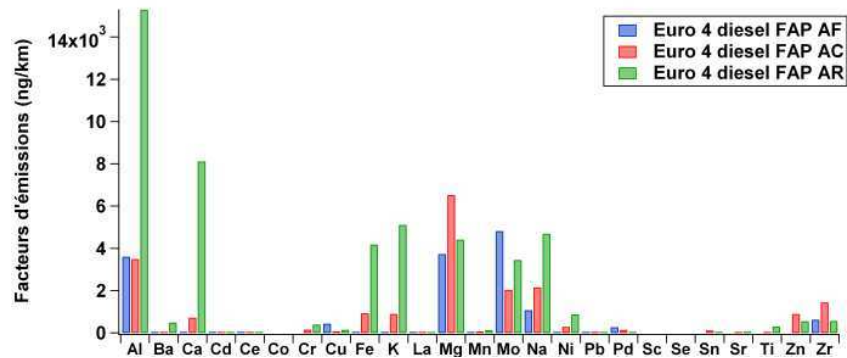
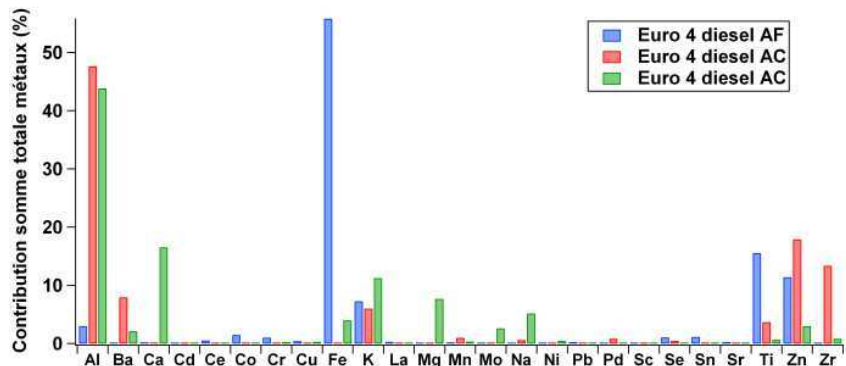
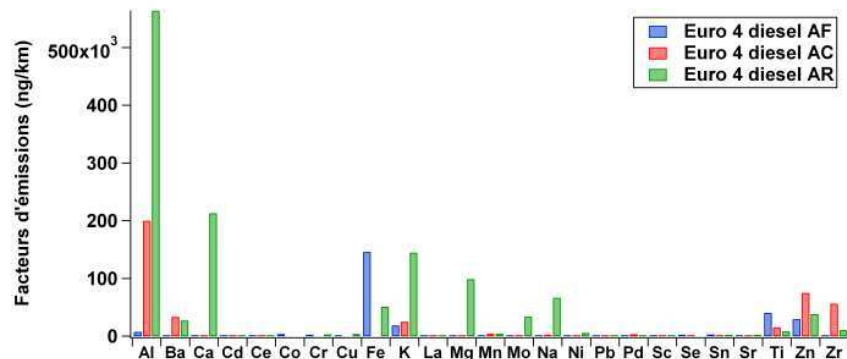
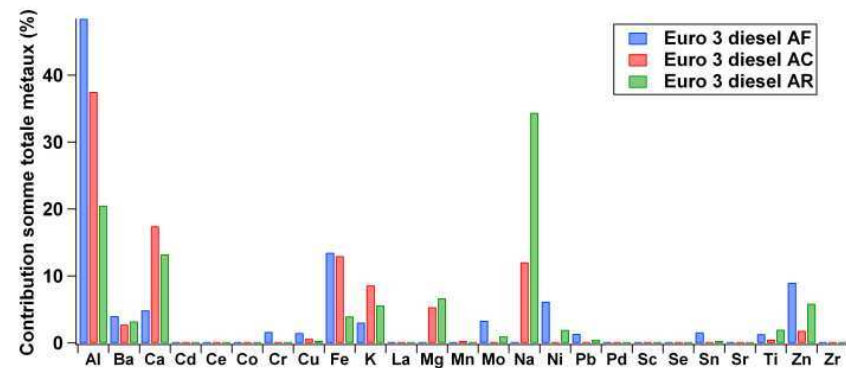
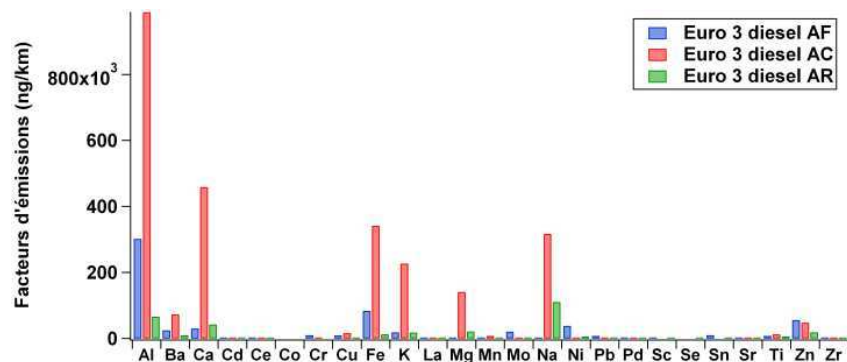
Pour chaque véhicule, aucune influence claire du cycle de conduite ne peut être déterminée concernant les profils d'émissions. Par contre, elle est visible sur les facteurs d'émission (Annexe D). La présence et l'abondance des éléments métalliques dans les PM₁₀ provenant des échappements automobiles dépend d'un grand nombre de facteurs tels que les additifs organométalliques dans le carburant diesel et dans les huiles lubrifiantes (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, Na etc.), l'abrasion des moteurs et des parties du système d'émissions (Fe, Al, etc.) (Fujita et al. 2007; Kim Oanh et al. 2010). Ces affirmations expliquent la grande variabilité d'un échantillonnage à l'autre des émissions métalliques et donc une différenciation difficile entre véhicules essence et diesel. Les EF obtenus pour le véhicule Euro 3 diesel sont les plus élevés, allant jusqu'à 9.9×10^5 ng/km pour Al. Le véhicule Euro 4 diesel FAP est le véhicule qui émet le moins de métaux, ses EF étant rangés dans la gamme allant de 3395 à 15×10^3 ng/km. Le véhicule Euro 2 essence a des EFs moins élevés que les deux véhicules diesel sans FAP mais supérieurs à ceux du véhicule diesel avec FAP. La valeur d'Al trouvée pour le véhicule Euro 2 essence de 200×10^3 ng/km pour le cycle urbain à froid est un exemple de la grande variabilité des émissions.

Quelques spécificités des émissions ont cependant pu être observées. Les EF les plus élevés sont trouvés pour Al, Ca et Fe dans tous les échantillons, comme l'a observé Chiang et al (Chiang et al., 2012). Ces éléments proviennent probablement de l'usure du moteur et du système d'émission. Nous remarquons la présence de Zn, Mg, Na et K dans tous les échantillons, confirmant ce qu'observent Fujita et al (ci-dessus).

Nous pouvons observer également une forte émission du molybdène (Mo) pour le véhicule Euro 4 diesel avec FAP. L'ajout du molybdène comme additif d'un carburant d'un moteur diesel muni d'un FAP permet d'améliorer la combustibilité des particules emprisonnées par un FAP, afin d'améliorer leur efficacité d'élimination et également de prolonger la durée de vie utile d'un FAP (brevet WO0216532, Katafuchi, 2002-02-28). On

trouve aussi du Pd, présent pour chaque cycle pour le véhicule avec FAP et le véhicule essence. Dans ce cas, la source pourrait être les catalyseurs des pots d'échappement.

Concernant les métaux ayant des facteurs d'émissions plus faibles, ceux que l'on retrouve en bonnes quantités dans chaque profil sont Ba, Ti, Zn et Zr. En plus faible quantité mais dans chaque échantillon, on trouve Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr et Sn. Les facteurs d'émission de Cr sont particulièrement élevés pour les véhicules Euro 2 essence. Cu est également présent dans tous les échantillons, mais seul le véhicule Euro 3 diesel présente des EF de Cu relativement élevées (jusqu'à 16 $\mu\text{g}/\text{km}$). Mo n'est pas présent pour chaque cycle pour les deux véhicules diesel Euro 3 et 4 sans FAP, contrairement aux véhicules Euro 4 diesel FAP et Euro 2 essence et de plus en quantité relativement importante. Ni est observé dans les émissions du véhicule Euro 3 diesel et Euro 4 diesel avec FAP, mais pas dans les deux autres. Sn et Sr sont présents en très faibles quantités dans les émissions de chaque véhicule. Le profil de l'Euro 2 essence présente aussi des quantités de Ce non négligeables (entre 2 et 5 $\mu\text{g}/\text{km}$) par rapport aux autres véhicules.



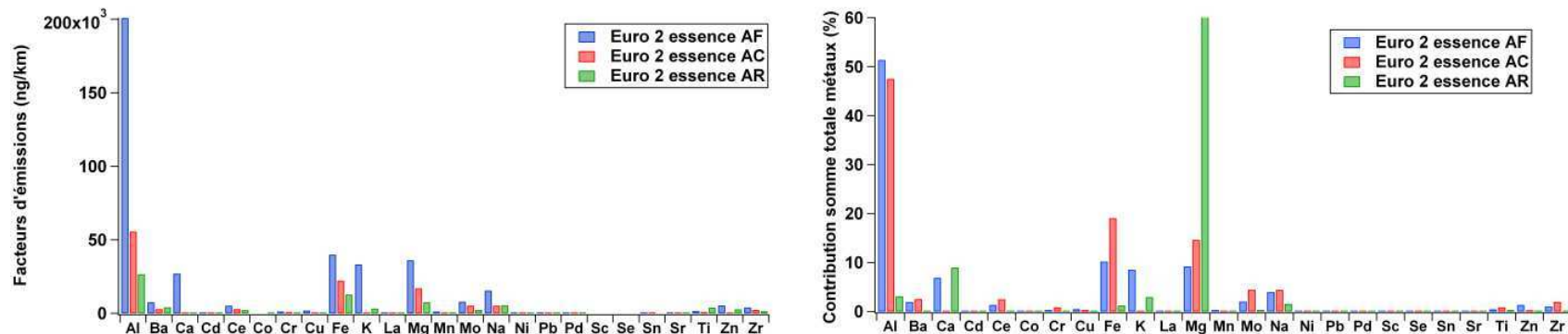


Figure 61: Facteurs d'émissions et contribution à la somme totale des éléments métalliques pour chaque véhicule et pour chaque cycle.

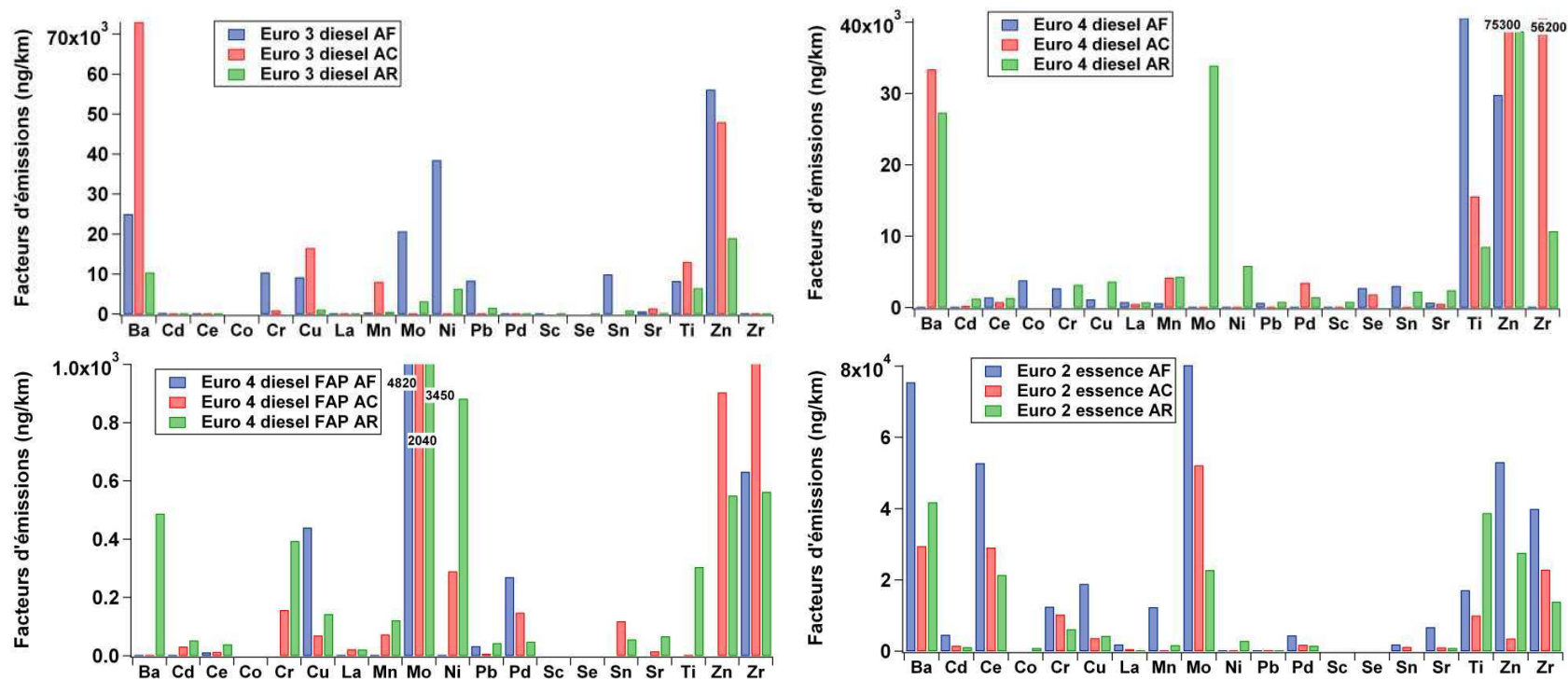


Figure 62: Facteurs d'émissions des éléments métalliques les plus faibles pour chaque véhicule et pour chaque cycle.

3.5.2. Comparaison avec la bibliographie

Le tableau 18 présente plusieurs études récentes effectuées sur des bancs dynamométriques et sous tunnel. La somme des concentrations des métaux mesurés est répertoriée afin de situer notre étude par rapport à la littérature existante. Ainsi, la somme des métaux (Al, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Zn) obtenue dans notre étude (1065 µg/km) est très proche de celle obtenue par Oanh et al (1095 µg/km) (Kim Oanh et al., 2010), mais significativement plus basse que celles proposées dans les deux autres études présentées. Une comparaison avec les trois études récentes présentées dans le tableau a été effectuée (figure 63). Comme il a été déjà mentionné, les éléments majeurs des émissions sont Al, Ca, Fe, Zn, K, Mg et Na et se retrouvent quasiment dans les échappements des véhicules de chaque étude. Cu et Mn sont également présents dans les échappements de tous les véhicules étudiés au cours de chaque étude, avec des proportions relativement similaires et faibles (<1% pour Cu et <2% pour Mn), excepté dans l'étude de Oanh et al, pour laquelle la proportion de Cu est de 11%. On retrouve aussi quelques éléments mineurs comme Ba, Cr, Ni et Pb pour lesquels la contribution est moindre dans notre étude, à l'exception de Ba. La valeur particulièrement élevée trouvée par Cheng et al est probablement due au fait que les métaux proviennent non seulement des émissions à l'échappement, mais également des émissions hors échappements.

Etudes	Type	Cycles/Caractéristiques	Particules	Somme métaux (Al, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Zn)
Cette étude, 2012	diesel (Euro 3 et 4)	ARTURB (max 50km/h, 8 km)	TSP	1065
		ARTROAD (max 110km/h, 8 km)	TSP	513
Chiang et al, 2011	diesel (1993-2003)	FTP-75 (moy 34 km/h, 17 km)	PM ₁₀	5147
Oanh et al, 2010	diesel (1995-Euro 2)	EUDC (max 50 km/h)	PM _{2,5}	1095
Cheng et al, 2010	tunnel (50 % diesel)	1600 véhicules/h	PM _{2,5}	4620

Tableau 18: Quelques études répertoriées pour les émissions métalliques provenant des moteurs diesel en µg/km

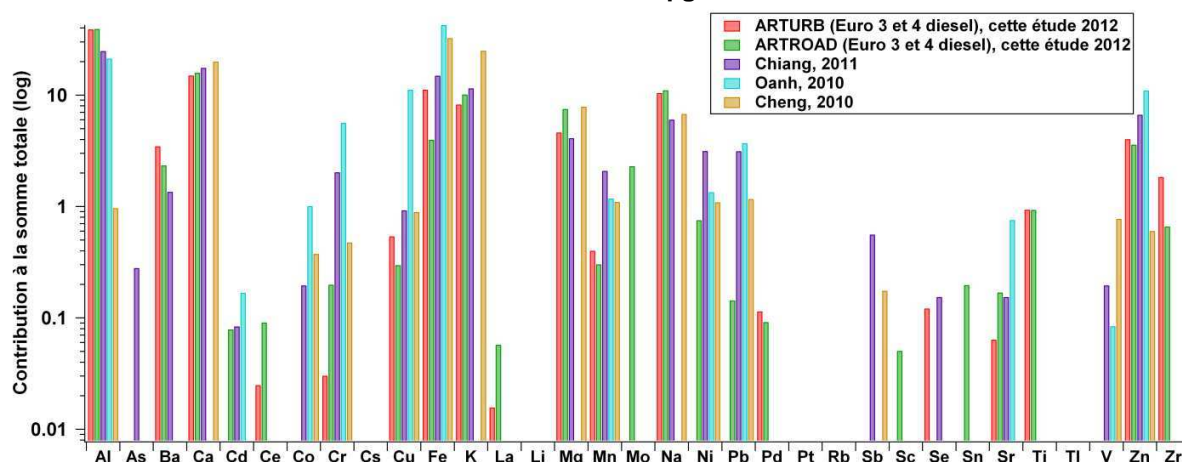


Figure 63: Comparaison bibliographique pour les EF des métaux présents dans les émissions diesel

En conclusion, l'analyse des métaux nous a permis de mettre en évidence des profils d'émissions pour chaque véhicule et chaque cycle. L'influence du cycle de conduite n'est pas clairement identifiable quantitativement sur les émissions des éléments trace, mais il a été observé que le véhicule diesel avec FAP émet la plus faible quantité de métaux par kilomètre. Ses émissions sont inférieures également aux émissions du véhicule essence. Ceci est en accord avec le fait que les métaux sont encore sous forme solides aux fortes températures dans les échappements passant par le FAP dans lequel ils sont donc ainsi piégés. Cependant, si ces observations ne permettent pas de conclure sur des différences absolues entre les profils, nous avons pu soulever des spécificités d'émissions propres aux véhicules en général.

En effet, les émissions des éléments spécifiques à l'abrasion du moteur et aux additifs inclus dans les huiles lubrifiantes sont Al, Fe, Ca, Zn, Na et Mg et sont apparues nettement dans chaque échantillonnage. Cu est également présent dans chaque profil d'émissions, et a des facteurs d'émissions plus élevés pour le véhicule Euro 3 diesel. De plus, la présence de Mo dans les échappements du véhicule avec FAP pourrait être très spécifique à ce type de véhicules, ainsi que Ni et Pd bien qu'on les retrouve aussi dans les émissions du véhicule euro 2 essence mais en quantité plus faibles. Les émissions véhicule euro 2 essence se distinguent avec des quantités importantes de Ce, non présentes dans les autres profils d'émissions, et par des quantités non négligeables de Cr et Mo.

Nous pouvons également souligner la variabilité quantitative des émissions, relativement importante d'un véhicule à l'autre. Nous pouvons pourtant conclure sur le fait que les profils présentent toujours les mêmes éléments retrouvés en quantités importantes. Ceci nous amène à des conclusions qui pourraient être importantes pour notre étude en conditions réelles au bord de la rocade sud de Grenoble.

3.6. Bilan de masse

3.6.1. Contribution des espèces à la somme totale des éléments analysés

Les bilans de masse par rapport à la masse totale des éléments analysés sont présentés avec la figure 64. Les bilans de masse par rapport à la masse de PM mesurée pour les véhicules diesel sont présentés avec la figure 65. Seules les masses des cycles urbains à chaud (ArtUrb Chaud) pour le véhicule diesel avec FAP et des cycles ArtUrb froid et routier (ArtRoad) ont été déterminées. Les masses réglementées correspondant aux émissions du véhicule essence ne sont pas enregistrées (cf. chap 3). Il n'a donc pas pu être possible de calculer les bilans de masse par rapport à la masse de PM mesurée pour ces cycles. Les facteurs d'émissions sont présentés pour chaque cycle et chaque véhicule en annexe D.

Le calcul d'OM a été effectué avec un facteur de conversion, pris à 1.2 à partir d'OC (Turpin and Lim, 2001). La fraction ionique a été ajoutée, bien que les valeurs obtenues après retrait des blancs soient très faibles (cf. chap 3), dans le but de mettre en évidence cette très faible proportion ionique contenue dans les émissions véhiculaires. Concernant les bilans de masse en fonction de la somme totale des éléments analysés, EC est le constituant largement majoritaire des émissions véhiculaires diesel avec ou sans FAP, à l'exception du cycle routier pour le véhicule avec FAP et du cycle urbain à chaud pour le

véhicule diesel Euro 4. Nous avons cependant une confiance limitée dans ce dernier résultat, comme précisé en 0.

EC constitue entre 60 et 70% de la masse totale analysée pour les deux véhicules diesel sans FAP et environ 45% pour le diesel avec FAP. Le second constituant majoritaire de ces émissions diesel est la matière organique, OM, représentant environ 20-30% de la masse totale analysée. Elle est le constituant majoritaire des émissions du véhicule Euro 4 diesel avec FAP pour les cycles urbains à chaud et routier. Les métaux constituent environ 1 à 5% de la masse totale pour les émissions diesel.

La composition des émissions à l'échappement est différente pour le véhicule essence. Le constituant majoritaire est OM représentant entre 72 et 80% de la masse totale analysée. La proportion des métaux arrive en second constituant majoritaire, avec une contribution variant cette fois entre 15 et 30% de la masse totale analysée. EC se trouve ici en proportion très faible, contrairement aux émissions diesel. Nous pouvons également remarquer la présence de NO_3^- et SO_4^{2-} en proportions particulièrement élevées pour le véhicule Euro 4 diesel avec FAP, espèces qui passeraient donc par le FAP sous forme gazeuse.

La contribution des métaux semble être la plus élevée lorsque le moteur est chaud, que ce soit en cycle routier ou urbain, et pour chaque véhicule individuellement. Les métaux retrouvés étant entre autres Fe, Al, Zn, Ca, Mg qui proviennent en partie des huiles lubrifiantes, il est logique de retrouver ce genre de résultat: plus le moteur est chaud, et plus il consomme d'huile. Cette huile contient les métaux provenant de l'abrasion du moteur et d'autres pièces métalliques car elle lubrifie, nettoie, améliore l'étanchéité et contribue à évacuer la chaleur de friction et de combustion, de façon à ce que les pièces du moteur restent dans les tolérances de fonctionnement. Ces frottements produisent inévitablement des particules métalliques.

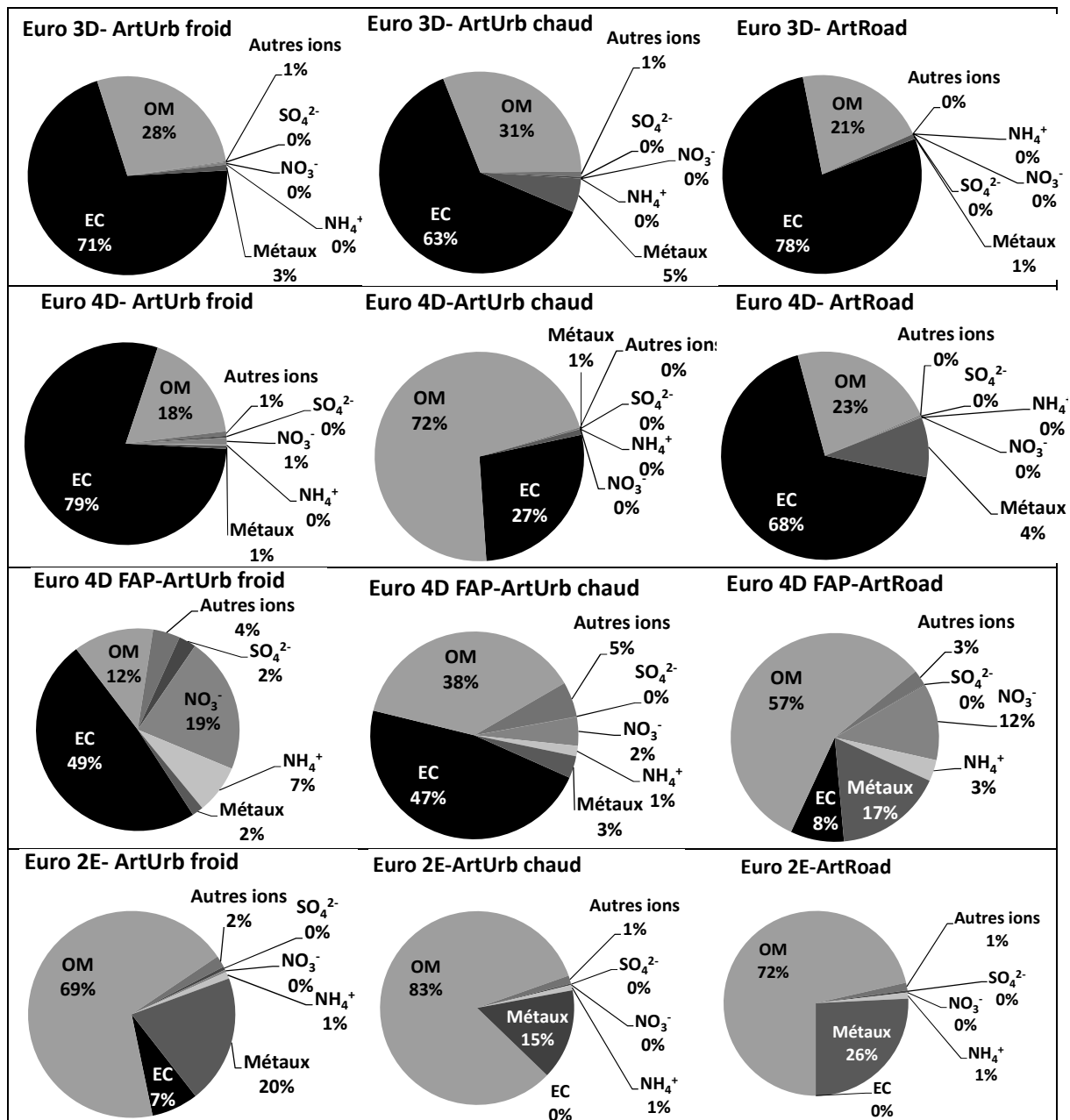


Figure 64: Bilans de masse par rapport à la somme totale des éléments analysés pour chaque cycle et chaque véhicule

3.6.2. Contributions des espèces à la masse totale mesurée (PM)

Pour ce type de représentation, EC reste toujours le constituant majoritaire dans les bilans de masse par rapport à la masse mesurée, à l'exception du cycle routier pour le véhicule Euro 4 diesel. La fraction métallique est presque négligeable pour ces bilans de masse en fonction des PM mesurées, de même que la fraction ionique, comme observé par Fujita et al (Fujita et al., 2007). Par contre, on note une fraction non déterminée par les analyses réalisées, plus ou moins importante selon les véhicules et les cycles (figure 31). Cette fraction pourrait être due à plusieurs raisons. Premièrement, la masse totale de PM étant mesurée par pesée d'un filtre prélevé par un conduit différent de celui du filtre destiné

aux analyses de spéciation organique, les incertitudes liées aux deux lignes de prélèvement différentes entrent en jeu. Deuxièmement, la proportion d'eau présente en quantité importante dans les émissions des véhicules. Malgré l'équilibrage des filtres à température et à humidité relative constantes, il reste de l'eau sur les filtres. Troisièmement, les composés auxquels sont associés les ions mesurés comme le carbonate ne sont pas pris en compte. Enfin, le facteur pris pour estimer la quantité d'OM à partir de celle d'OC n'est peut-être pas le même pour chaque véhicule.

Le bilan de masse du véhicule Euro 4 diesel avec FAP comporte une fraction organique plus importante que les autres véhicules diesel sans FAP. Ceci confirme les résultats de la littérature, expliquant que le filtre à particule supprime efficacement les particules de suie, donc EC, ce qui explique pourquoi OM est en proportion plus importante dans les émissions véhiculaires de ce véhicule. De plus, il a été vu que les facteurs d'émissions d'alcane étaient beaucoup plus élevés pour le véhicule diesel Euro 4 avec FAP que sans FAP. Enfin en comparaison avec l'étude de Chiang et al montrant qu'environ 48% de la masse des $PM_{2.5}$ issues des émissions de véhicules légers diesels était constituée d'EC, 24% d'OC, 4 % d'éléments métalliques, 2% d'espèces ioniques et 22% de la matière n'était pas déterminée (Chiang et al., 2012), nos résultats sont tout à fait en accord avec les leurs.

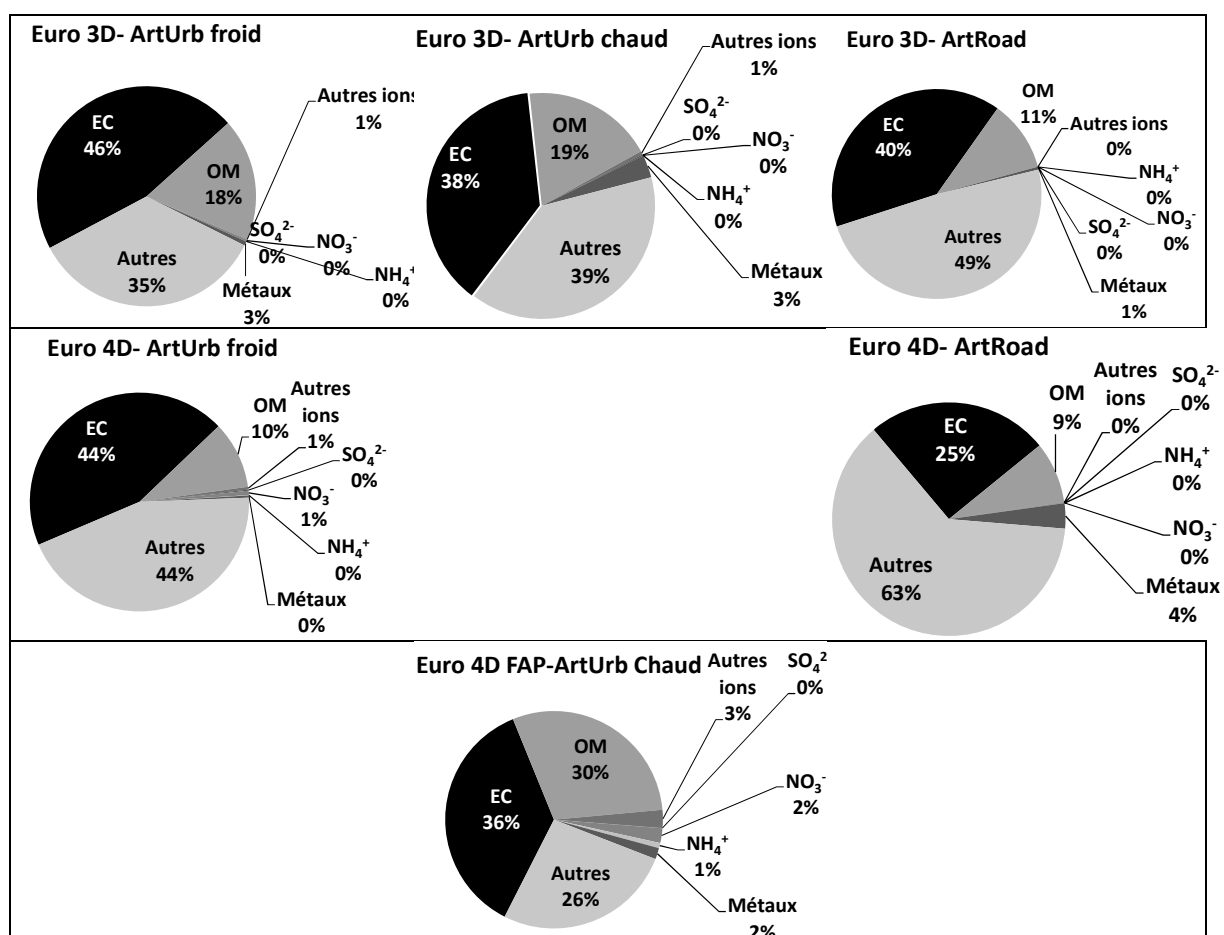


Figure 65: Bilans de masse par rapport à la masse totale mesurée de PM

3.6.3. Résumé des observations faites sur la phase particulière

Cette section rassemble les remarques importantes faites au cours de ce chapitre concernant la phase particulière, afin de faire ressortir les espèces indicatrices du trafic et les spécificités d'émissions des véhicules. Ces remarques permettront de faire le lien avec les chapitres 5 et 6 suivants.

En premier lieu, nous avons mis en évidence une grande variabilité des émissions en fonction des cycles urbains et routiers pour chaque véhicule. En effet, les véhicules conduits selon les cycles routiers émettent beaucoup moins de particules que ceux conduits sur des cycles urbains. Nous pouvons transposer cette première observation aux mesures faites sur la rocade sud avec le fait que les émissions des véhicules varient beaucoup lorsque le trafic est congestionné (cycle urbain) ou fluide (cycle routier). La vitesse et la manière de conduire augmentent ou diminuent de façon importante les émissions.

Concernant EC, nous avons observé que la majeure partie des émissions diesel (sans FAP) est constituée de cet élément. De plus, les facteurs d'émissions d'EC pour ces véhicules sont très supérieurs (bien qu'il y ait déjà une décroissance intéressante entre les émissions du véhicule Euro 3 diesel et Euro 4 diesel) pour ces véhicules que pour les véhicules essence ou diesel avec FAP. On peut donc imaginer qu'une grande partie de l'EC prélevé au bord de la rocade sud proviennent des véhicules diesel de norme inférieure ou égale à Euro 4.

Concernant les alcanes particuliers et gazeux, la distribution des émissions diesel est très spécifique: on observe une gaussienne bien dessinée centrée sur le C23. Le véhicule avec FAP n'émet quasiment pas d'alcanes particuliers mais par contre ses émissions en alcanes gazeux dépassent celles du véhicule Euro 3 diesel (qui est en temps normal le véhicule qui émet le plus d'alcanes particuliers). De plus, la somme gaz + particules des émissions du véhicule avec FAP dépassent largement celle du véhicule Euro 3 diesel pour les alcanes C16-C20. Les véhicules essence n'émettent quasiment pas d'alcanes particuliers, ni gazeux. Rappelons aussi que le pristane et le phytane sont essentiellement gazeux, donc particulièrement émis par le véhicule diesel avec FAP (même si tous les véhicules diesel en émettent). Cependant, cette dernière observation amène à penser également qu'on n'observera probablement pas de grosses quantités de pristane et de phytane étant donné la faible proportion de véhicules avec FAP dans le parc roulant français.

Concernant les hopanes, aucun n'a été détecté dans les émissions de nos véhicules. Nous en avons conclu qu'ils étaient probablement spécifiques aux émissions des véhicules plus anciens et aux poids-lourds.

Concernant les HAP particuliers et gazeux, le Phe, Ant, Pyr, Fla sont à retenir comme indicateur des émissions véhiculaires (diesel et essence confondues). BaA semble être une spécificité du véhicule Euro 3 diesel, car les émissions des autres véhicules n'en présentent pas.

Concernant les métaux, plusieurs indicateurs des émissions véhiculaires sont à retenir: Al, Fe, Ca, Cu, Zn, Na, Mg, Mn, Sn. Remarquons que les valeurs de Sb étaient inférieures à la détection limite. Les métaux Mo, Ni et Pd seraient plus spécifiques au véhicule Euro 4

diesel avec FAP, tandis que Ce et Cr seraient plus spécifiques au véhicule Euro 2 essence. Ces indicateurs peuvent être utiles pour les analyses en bord de route.

4. Profils d'émissions: phase gazeuse

4.1. COV

Les COV présentés sont regroupés en deux familles principales, les aromatiques et les alcanes. Les aromatiques comprennent les composés suivants: benzène, toluène, éthylbenzène (ETbenzène), o-xylène, m+p-xylène, triméthylbenzène (TRMB), éthyltoluène (ETOL), styrène. Les alcanes comprennent les composés linéaires de C6 à C16, ainsi que deux composés isomères, le 2,4-diméthylpentane (2,4-DMP) et l'isooctane (iso-C8). Finalement, d'autres composés sont représentés, avec deux cétones la méthylisobutylcétone (MIK en anglais) et la méthylethylcétone (MEK) et un ester l'éthylacétate (EACATE).

En annexe E, une comparaison bibliographique (Allou et al., 2011; Chiang et al., 2012; Flandrin et al., 2002; Ho et al., 2009; Nelson et al., 2008b; Schauer et al., 2002b; Stemmler et al., 2005) est présentée pour quelques COV: Somme des alcanes C6-C16, 2,4-diméthylpentane, benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène et m+p-xylène. Nos facteurs d'émissions sont de loin les plus faibles pour les aromatiques. En effet, on obtient 0.9 et 0.2 mg/km pour le benzène pour les véhicules Euro 3 diesel et Euro 2 essence respectivement, alors que dans toutes les autres études, les valeurs s'échelonnent de 2.3 à 11.9 mg/km. De même pour le toluène, nous obtenons une valeur de 0.7 et 0.5 pour les véhicule essence Euro 2 et diesel Euro 3 respectivement, alors que les valeurs obtenues dans les autres études s'échelonnent entre 1.4 à 29 mg/km. Nos valeurs Euro 3 diesel sont cependant proches de celles trouvées par Flandrin et al (2002) pour un véhicule diesel Euro 2.

Les différences observées entre les divers facteurs d'émission peuvent cependant s'expliquer par le fait que les cycles ainsi que les véhicules ne sont pas du tout les mêmes. En effet, les véhicules testés dans les études comparatives sont pour la plupart des vieux modèles (1986-1998) et les cycles sont différents. Remarquons également les valeurs extrêmement élevées obtenues dans le projet ARTEMIS (2011) (Allou et al, 2011) qui se détachent nettement de toutes les autres valeurs et notamment des nôtres: un véhicule Euro 3 diesel et Euro 2 essence ont été testés dans les deux cas, et pourtant on observe des facteurs cent fois plus élevés selon les composés pour l'étude ARTEMIS (2011). En conclusion, il est difficile de comparer ces composés précisément et efficacement, d'autant plus que ces valeurs sont très variables d'une étude à l'autre. Cependant, on peut remarquer une diminution impressionnante entre un véhicule Euro 2 essence (dans notre étude) et des véhicules essence datant de 1994 ou avant (entre 3 et 30 fois plus faible selon les composés).

Les facteurs d'émissions des COV mesurés pour les cinq véhicules testés sont présentés pour les cycles urbains avec la figure 66. Seuls deux profils d'EF pour le cycle routier ont des valeurs significativement supérieures à nos LQ (figure 67). En effet, les valeurs obtenues pour les véhicules Euro 4 essence, diesel avec FAP et diesel sans FAP sont inférieures aux valeurs obtenues des blancs, à l'exception de quelques valeurs pour

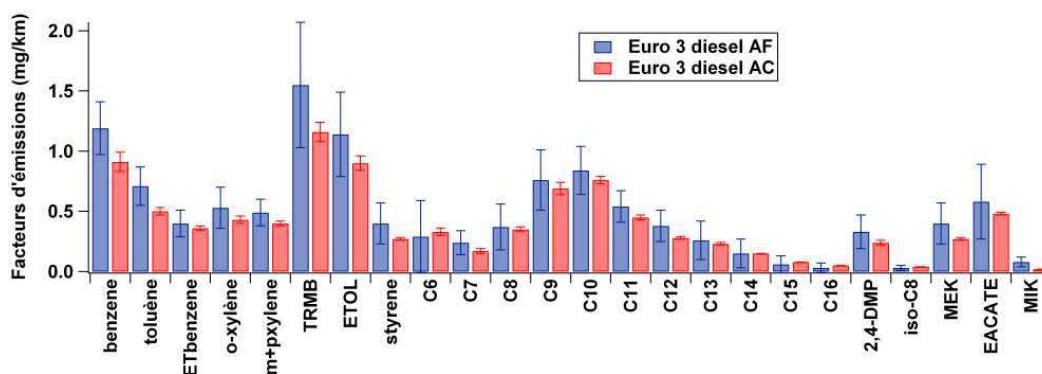
certains composés comme l'éthyltoluène (ETOL) et les alcanes C9 et C10 pour le véhicule diesel Euro 4 sans FAP. Les EF sont présentés en annexe D.

L'influence du démarrage à froid sur les émissions est significative uniquement pour les aromatiques émis par le véhicule Euro 4 diesel avec FAP, pour lesquels on observe une augmentation assez générale des EF par rapport aux conditions de démarrage à chaud.

Par contre, les EF diminuent de façon importante pour le cycle routier, d'environ 80% pour le véhicule diesel Euro 3 et entre 60 et 80% pour le véhicule Euro 2 essence par rapport au cycle urbain à chaud. Cette observation a déjà été notée par des travaux antérieurs concernant la composition chimique en phase gazeuse de plusieurs véhicules diesel et essence allant de Euro 1 à Euro 3 (Caplain et al., 2006).

Plusieurs distinctions entre les profils diesel et essence peuvent être mises en avant. Les alcanes sont les principaux composés marquant cette différence. Premièrement, les facteurs d'émission des émissions des véhicules diesel Euro 3 et Euro 4 avec FAP sont du même ordre de grandeur. Certains ratios de composés entre le véhicule Euro 3 diesel et 4 diesel FAP sont même très proches de 1, signifiant une diminution non significative des émissions. Les profils diesel (Euro 3 et Euro 4 avec FAP) présentent à nouveau une gaussienne pour la distribution des alcanes, cette fois-ci centrée sur le composé C9, alors que les profils essence présentent des valeurs uniquement pour les alcanes C6-C8. Le composé en C10 (le décane) est considéré comme un très bon marqueur des émissions diesel (Song et al., 2007). L'heptane (C7) indiquerait la présence d'une fraction de COV imbrûlée émise directement de l'essence sans combustion (Wang et al., 2013).

Le profil d'émissions du véhicule Euro 2 essence ne présente pas d'alcanes C9 à C16, leurs valeurs étant trop proches de la limite de détection. On peut également souligner que la proportion d'aromatiques pour les profils essence est beaucoup plus importante que pour les profils diesel. Le toluène paraît avoir une proportion plus élevée dans les profils essence que diesel, ainsi que le 1,2,4-triméthylbenzène, et les éthyltoluènes ce qui est en accord avec l'étude de Wang et al et de Caplain et al (Caplain et al., 2006; Wang et al., 2013). De plus, les aromatiques semblent dominer les émissions essence à vitesses plus faibles (conduite urbaine et cycle routier du véhicule Euro 2 essence), alors que les alcanes C6-C8 se démarquent pour des conditions de vitesses plus élevées (conduite routière) comme déjà observé par Wang et al. A nouveau, le profil diesel du véhicule Euro 4 diesel se démarque des autres avec des EF très faibles pour les COV mesurés.



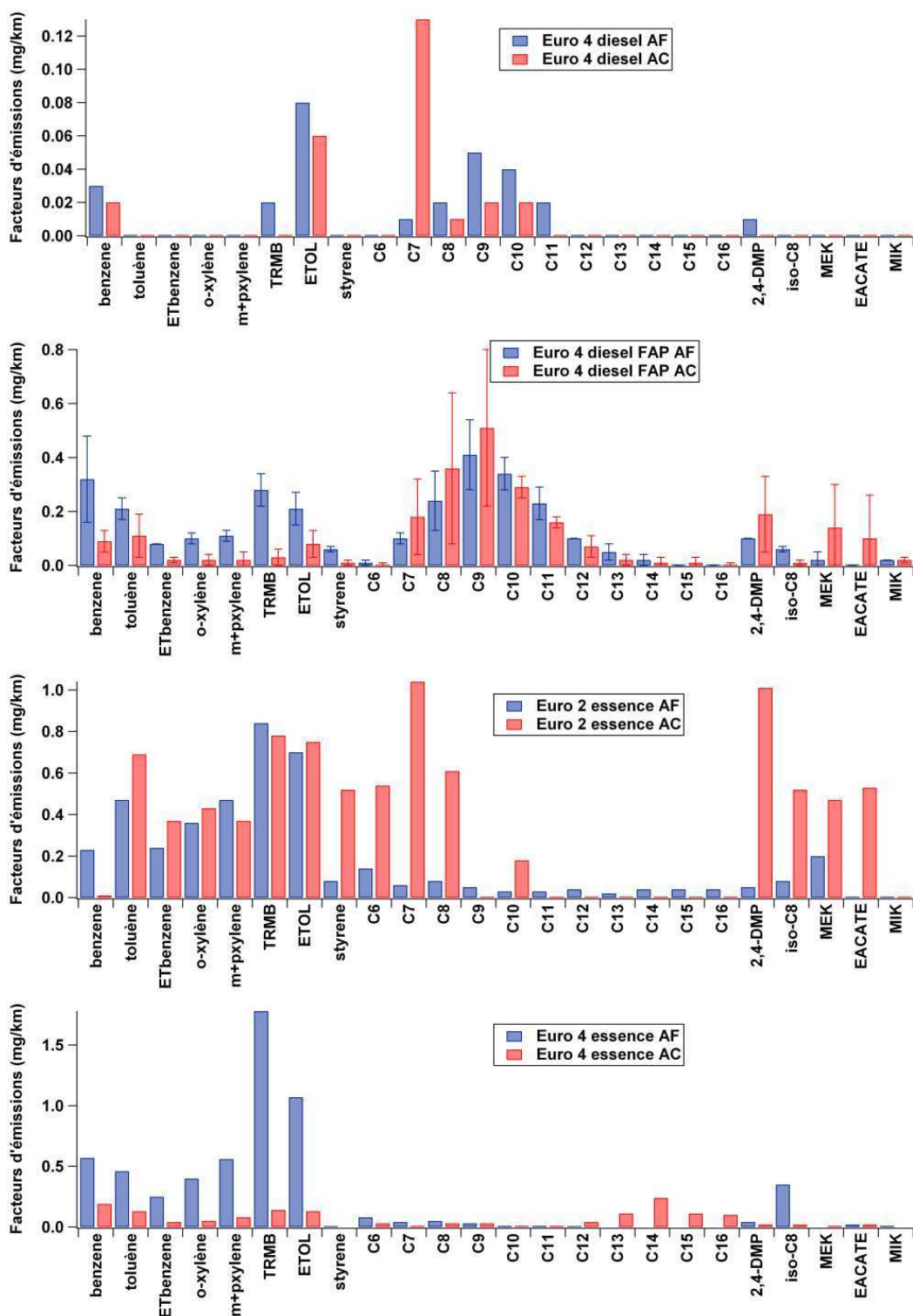


Figure 66: Facteurs d'émissions des COV pour les cinq véhicules testés et pour les cycles urbains avec démarrage à froid (AF) et à chaud (AC)

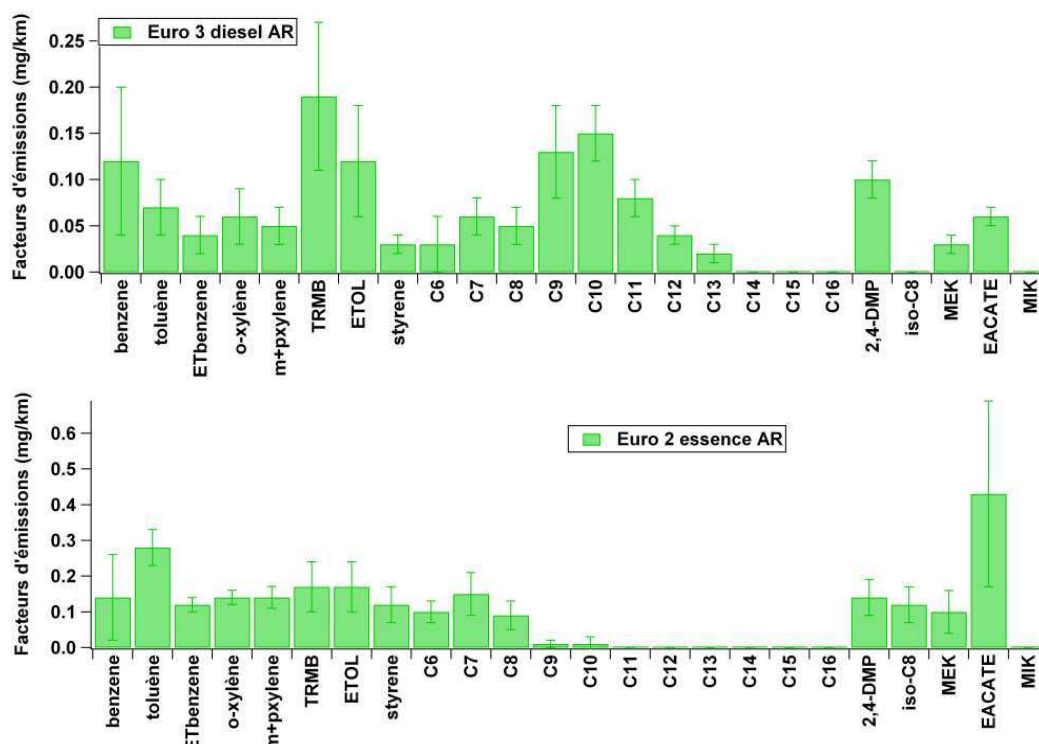


Figure 67: Facteurs d'émissions des COV pour deux véhicules testés et pour les cycles routiers (AR)

En conclusion, le véhicule diesel le plus ancien, Euro 3 fournit les facteurs d'émissions les plus élevés, suivis par les moteurs essence. Les profils de COV présentent des spécificités intéressantes entre les essences et les diesel. Les profils diesel présentent une forte proportion d'alcane, centrée sur C10, alors que les profils essence présentent uniquement trois alcanes, les plus légers allant de C6 à C8. Si les aromatiques sont présents dans les profils diesel, ils ont une plus grande contribution relative aux émissions essence, en particulier le toluène et le 1, 2 4-triméthylbenzène. De plus, les émissions aromatiques du véhicule diesel avec FAP pour le démarrage à froid sont plus élevées que pour le démarrage à chaud, en accord avec les alcanes gazeux plus légers de la partie 3.

4.2. Composés carbonyles

En annexe E est présentée une comparaison bibliographique entre les facteurs d'émissions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde obtenus dans cette étude et ceux obtenus dans plusieurs autres études en tunnel ou sur banc à rouleau. Les résultats obtenus dans notre travail sont cohérents avec la bibliographie (Caplain et al., 2006; Graham, 2005; Grosjean and Grosjean, 2002; Ho et al., 2007; Kristensson et al., 2004; Nelson et al., 2008b; Schauer et al., 2002b; Siegl et al., 1999; Staehelin et al., 1998).

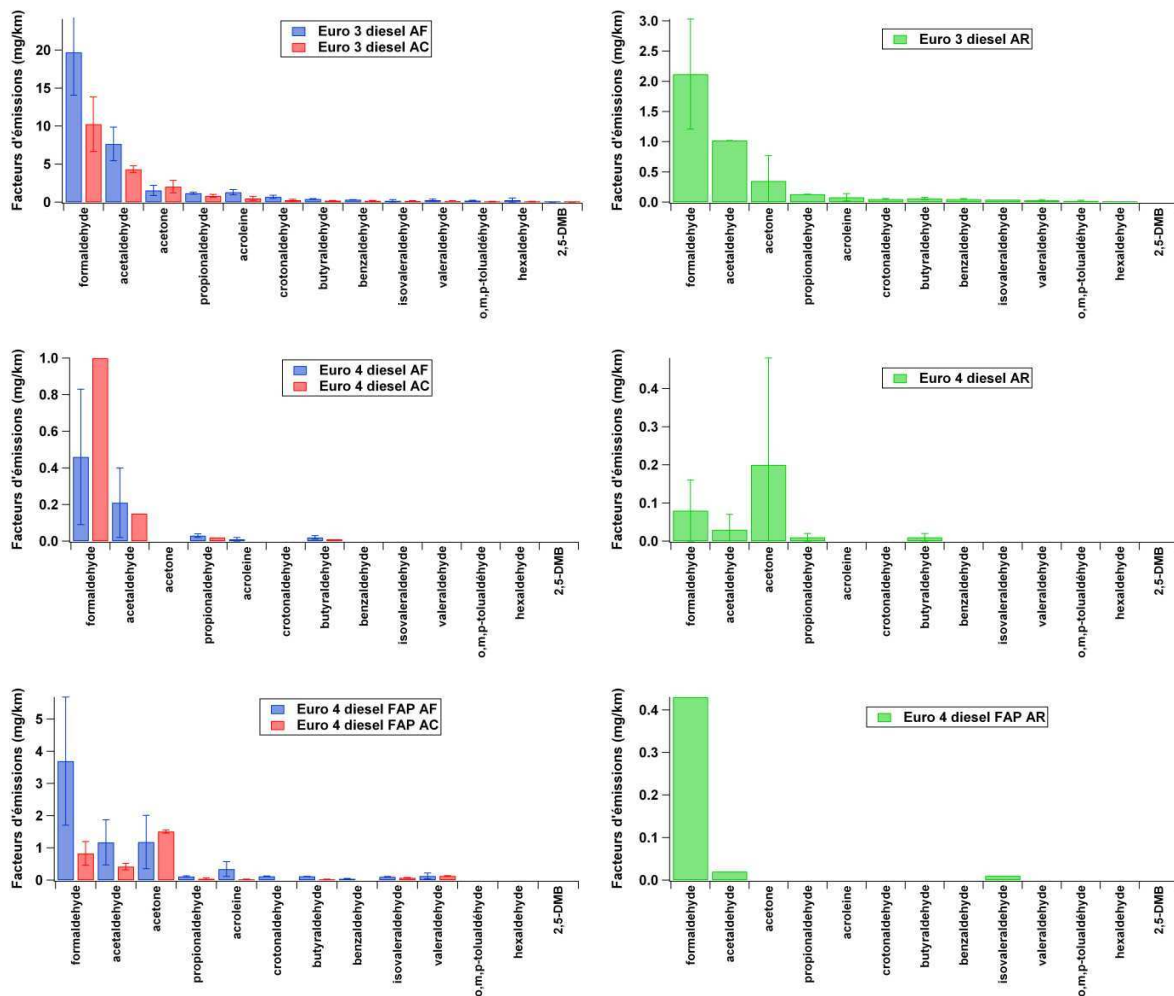
Les profils des EF pour les aldéhydes sont présentés à la figure 68. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les composés carbonyles majoritaires émis quel que soit le véhicule et le cycle de conduite. Ces composés ne sont pas présents dans le carburant, mais sont formés durant le processus de combustion à partir de fragments produits par pyrolyse oxydante du carburant. Leur formation est principalement déterminée par les conditions de combustion dont la stœchiométrie locale et la température de combustion (Nelson et al., 2008b). L'influence du cycle de conduite semble clairement visible sur ces figures, mais

Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau

compte tenu des écart-types donc de la dispersion des données, cela n'est a priori pas significatif. Par contre, le profil du véhicule Euro 4 diesel sans FAP présente des facteurs d'émissions très faibles et paraît encore une fois sortir du lot.

Les émissions du véhicule Euro 4 diesel avec FAP sont environ cinq fois plus faibles que les émissions du véhicule Euro 3 diesel. Concernant le cycle routier de ce véhicule, seul le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'isovaléraldéhyde sont quantifiables.

Les émissions du véhicule Euro 2 essence sont plus faibles que celle du véhicule Euro 3 diesel mais sont proches de celles du véhicule diesel avec FAP. Cependant, deux composés semblent avoir une contribution à la somme totale des émissions carbonylées par véhicule plus élevée que pour les émissions diesel, à savoir le benzaldéhyde et l'o,m,p-tolualdéhyde. Ils sont également présents dans les émissions du véhicule Euro 4 essence, suggérant ainsi que ces composés sont spécifiques aux émissions essence.



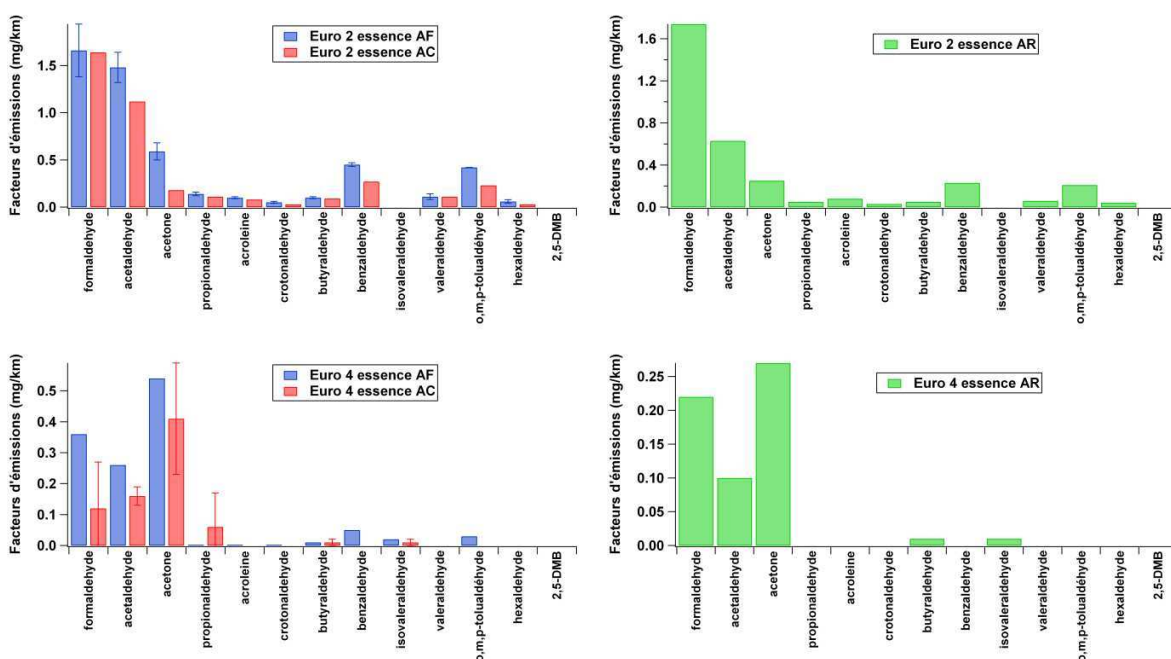


Figure 68: Facteurs d'émissions pour les aldéhydes pour les cinq véhicules et pour les cycles urbain et routier

En conclusion, les émissions de composés carbonylés les plus élevées ont été trouvées dans les échappements du véhicule Euro 3 diesel qui est le plus ancien diesel présenté ici. Le véhicule diesel le plus récent, avec FAP, présente des émissions de niveaux comparables aux véhicules essences, mais qui restent néanmoins plus élevées. Les aldéhydes sont donc principalement émis par les moteurs diesel, en accord avec les travaux précédents (Ban-Weiss et al., 2008a; Caplain et al., 2006; Kristensson et al., 2004). Les émissions des cycles urbains à froid sont les plus élevées pour chaque véhicule. Celles du cycle routier sont les plus faibles. Les composés majoritaires émis sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. De plus, deux composés semblent appartenir plus spécifiquement aux émissions essence, à savoir le benzaldéhyde et l'o,m,p-tolualdéhyde.

4.3. Bilan de masse

Les bilans de masse des émissions par famille de composés par rapport aux hydrocarbures (HC) totaux mesurés sont présentés ci-dessous (figure 69). La proportion de matière non identifiée est majoritaire pour tous les véhicules, excepté pour le véhicule Euro 4 essence. Cette proportion non identifiée a plusieurs explications. Premièrement, une part d'incertitudes associées aux deux méthodes de mesure est sans doute non négligeable et deuxièmement, la présence de COV non analysés représente peut-être une partie également importante. Cependant, la proportion de composés non identifiés est plus faible pour les émissions du véhicule diesel avec FAP que pour le diesel Euro 3. Les aldéhydes ont une contribution relativement importante par rapport aux autres COV non méthaniques analysés dans cette étude, et notamment dans le cas des émissions diesel pour lesquelles cette proportion est plus importante que pour le véhicule Euro 2 essence. Cette contribution relativement importante a déjà également été observée dans d'autres études (Nelson et al., 2008b; Siegl et al., 1999). Les EF sont également beaucoup plus élevés pour le véhicule diesel Euro 3, par rapport au véhicule essence Euro 2 (somme totale des carbonylés

analysés: 34 mg/km pour le diesel et 5.1 mg/km pour l'essence). Cependant, les émissions du véhicule essence plus récent présentent également une proportion d'aldéhydes importante entre 7 et 11% de la masse totale d'HC.

Une différence de plus de 90% entre les émissions d'HC du véhicule Euro 2 essence et Euro 4 essence est observable. Les émissions en HC de ce dernier véhicule sont relativement faibles et sont tout à fait comparables à celles du véhicule Euro 4 diesel. La proportion d'aromatiques pour le cycle ArtUrb froid du véhicule Euro 4 essence est particulièrement élevée avec 36% de la masse totale d'HC totaux. Une telle proportion n'est pas observée dans les émissions à froid du véhicule Euro 2 essence (environ 1%). Cependant, les facteurs d'émission correspondant à la famille des aromatiques sont similaires, avec 5.1 mg/km pour l'essence Euro 4 et 3.5 mg/km pour le véhicule Euro 2 essence. La différence n'est donc pas aussi significative que pour le bilan de masse, mais les émissions en HC du véhicule Euro 2 sont nettement supérieures, produisant ainsi l'écart observé dans le bilan de masse. Par contre, les émissions en HC du véhicule avec FAP sont plus élevées d'environ 65% pour les cycles urbains et de 17% pour le cycle routier.

Selon les motorisations, les émissions en HC diminuent de 60 à 85 % entre le cycle urbain avec démarrage à froid et le cycle routier. Si la proportion d'aldéhydes des émissions diesel semble diminuer avec le cycle routier, elle augmente pour les émissions essence. La proportion en aromatiques et alcanes varient selon les cycles, mais il est difficile d'établir une règle, compte tenu de leur faible proportion par rapport aux HC totaux. Le méthane (CH₄) a une proportion relativement importante dans chaque bilan de masse excepté pour ceux du véhicule Euro 3 diesel. Il est pourtant majoritairement émis par les véhicules essence si on compare les bilans de masse ayant des HC totaux équivalents pour les véhicules plus anciens tels qu'Euro 2 essence et Euro 3 diesel. La proportion de CH₄ dans les bilans de masse du véhicule Euro 4 diesel semble élevée, mais les facteurs d'émission sont pourtant équivalents à ceux du véhicule Euro 3 diesel (cf. annexe D). Les facteurs d'émission de CH₄ du véhicule Euro 2 essence sont les plus élevés (entre 18 et 42 mg/km, selon les cycles). La combustion semble plus efficace pour le cycle routier du véhicule Euro 4 diesel FAP, les EF étant particulièrement faibles pour les aromatiques, alcanes et aldéhydes.

En conclusion, les bilans de masse de certaines familles de composés organiques présents dans la phase gaz ont pu être représentés par rapport aux hydrocarbures totaux. Plusieurs différences sont observables, telles que la diminution des émissions gazeuses en cycle routier par rapport au cycle urbain et les plus fortes émissions de composés lorsque le moteur est froid. De même la proportion de composés non identifiés diminue pour le cycle routier. Cependant, elle reste majoritaire, indiquant qu'un grand nombre de composés n'ayant pu être analysés sont pourtant présents dans les émissions véhiculaires. Les aldéhydes sont émis majoritairement par les émissions diesel, et les composés aromatiques par les émissions essence. Le méthane est émis de manière importante par les émissions du véhicule Euro 2 essence.

Chapitre 4: Résultats obtenus pour le banc à rouleau

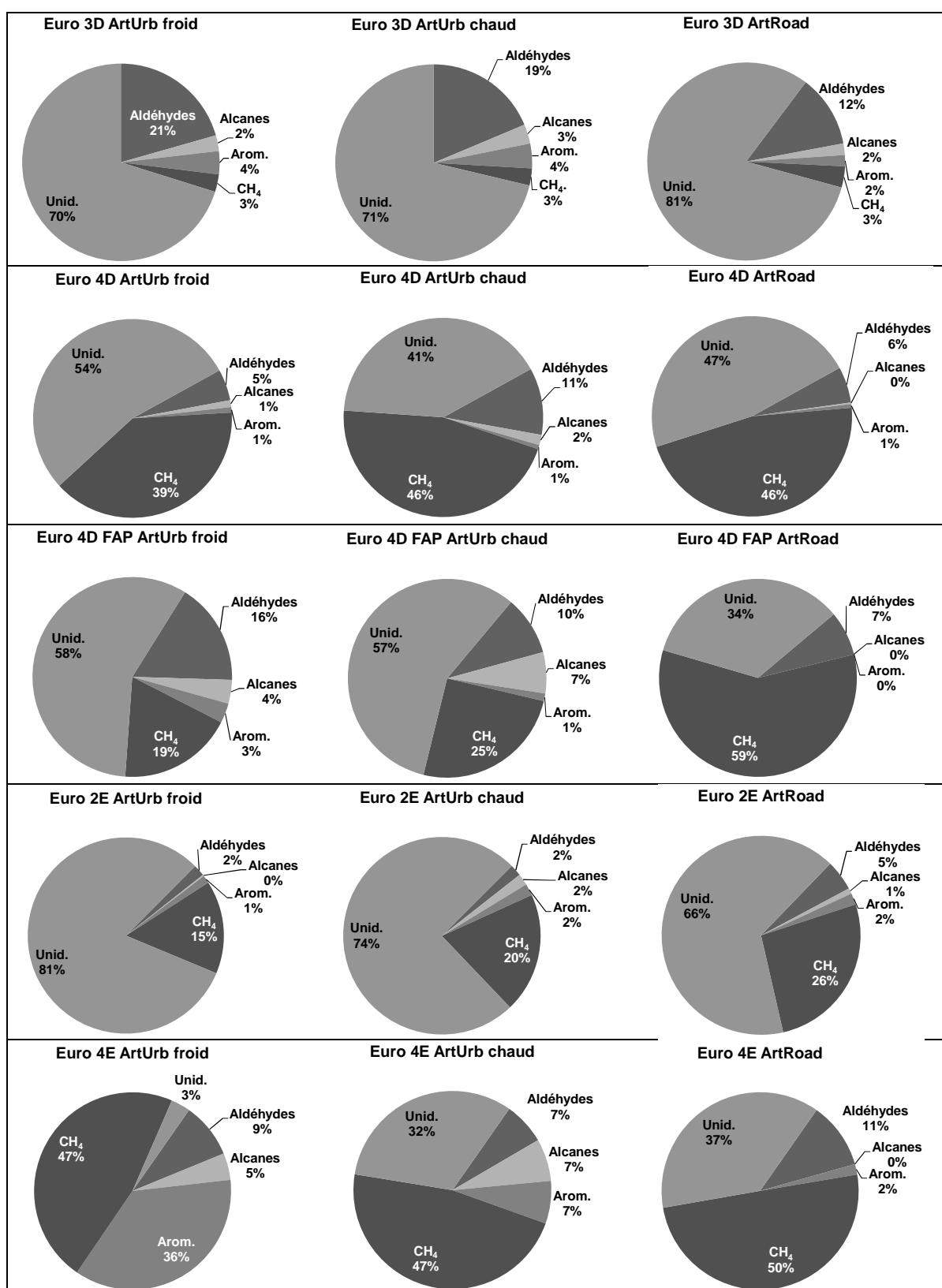


Figure 69: Bilan de masse des émissions véhiculaires des familles de composés organiques gazeux par rapport à la masse totale d'hydrocarbures mesurée pour chaque cycle

5. Discussion/perspectives/améliorations

En conclusion, il a été effectuée une étude de composition chimique des émissions véhiculaires des véhicules testés très complète, incluant à la fois l'étude en phase particulaire d'un grand nombre de composés (EC, OC, ions, alcanes, HAP, métaux) et en phase gazeuse d'un certain nombre de composés aromatiques, alcanes légers, aldéhydes...). Peu d'études dans la bibliographie ont effectuées ce genre d'étude à la fois particulaire et gazeuse (Schauer et al., 2002a; Zielinska et al., 2004c). D'autres études, soit en phase particulaire (Biswas et al., 2009; Geller et al., 2006; Kim Oanh et al., 2010), soit en phase gaz (Caplain et al., 2006; Chiang et al., 2012; Flandrin et al., 2002) ont été effectuées. Cependant, peu d'études concernent des véhicules bien représentés dans le parc automobile européen.

Ces travaux de recherche ont permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants concernant les émissions des véhicules testés. Des profils chimiques différents ont pu être identifiés pour une petite sélection de véhicules. Cependant, certaines pistes de réflexions ont émergé à partir d'observations et d'incertitudes des résultats concernant les véhicules ayant des émissions faibles, comme les véhicules essence et le véhicule diesel Euro 4 avec FAP. Ces réflexions sont à approfondir avant la mise en place de campagnes futures.

Concernant la phase particulaire, les premières difficultés apparaissent lors de l'analyse en EC et OC. En effet, les émissions d'EC des véhicules de type Euro 3 et Euro 4 diesel (et donc sans doute celles des véhicules de même type mais plus anciens) sont trop élevées et ont besoin d'une dilution importante pour pouvoir être analysées, alors que celles en OC et en phase organique (alcanes et HAP) demandent une dilution bien plus faible pour obtenir une accumulation de matière suffisante à la quantification des différents composés. Au contraire, les émissions des véhicules plus récents comme les véhicules essence euro 4 et diesel avec FAP sont très faibles et elles sont souvent comparables aux valeurs obtenues avec les blancs dans le système utilisé. De même, concernant la phase organique (alcanes et HAP) et inorganique (ions et métaux), les valeurs mesurées pour les essais de beaucoup de types de véhicules sont inférieures à la limite de quantification calculée habituellement en ajoutant deux fois l'écart type des blancs à leur moyenne (cf. Chap3). Concernant la phase gaz, ce même problème demeure surtout pour le véhicule Euro 4 essence, car le véhicule diesel avec FAP a des émissions relativement élevées, de même que le véhicule Euro 2 essence.

La dilution opérée sur le banc à rouleau doit donc permettre une accumulation de la matière assez importante pour être détectée à l'analyse. Elle ne peut pas représenter la dilution atmosphérique (environ un facteur 1000, on était à 10 en moyenne). Cependant, on sait qu'une dilution beaucoup plus faible entraîne une surestimation de la masse des particules émises (Lipsky and Robinson, 2006).

Les incertitudes sont donc relativement élevées pour les véhicules les moins polluants (normes supérieures à Euro 4). Plusieurs remarques ont été soulevées, notamment quant à la contamination des émissions véhiculaires par des facteurs extérieurs, augmentant ainsi les incertitudes. En effet, les émissions des véhicules sont diluées avec de l'air filtré, de manière à avoir un volume constant dans le CVS nécessaire au calcul des facteurs

d'émissions et les refroidir avant collection. Ce volume étant gardé constant, l'air filtré est alors présent en quantité plus importante lorsque les émissions des véhicules sont faibles. Il pourrait alors "masquer" les émissions des véhicules (Burtscher, 2005). Des confirmations de cette hypothèse ont besoin d'être établies.

La filtration de l'air ambiant a été remise en cause. Le filtre utilisé était de norme EN 779 :2002. Ce filtre est prévu pour retenir à 100% les particules de taille supérieure à 4.5 μm , et à 80% les particules au-dessus de 2 μm . Il a une fiabilité inférieure à 50% pour les particules inférieures à 1 μm . La contamination par l'air ambiant est donc nécessairement à prendre en compte dans les incertitudes concernant les véhicules les moins polluants, spécialement lors d'épisodes de pollution.

Une autre remarque a été faite au cours de ce travail, concernant la contamination par le CVS. En effet, la variabilité des blancs étant particulièrement importantes et dépend des véhicules testés, l'hypothèse impliquant le fait que les parois du CVS pourraient relarguer certains composés chimiques a été soulevée. Cette hypothèse est également émise par Zielinska. Son étude concerne les émissions de HAP prélevés sur banc à rouleau. La distribution aléatoires des HAP dans les blancs impliquerait que les parois du tunnel de dilution et/ou des lignes d'échantillonnage relargueraient des composés (Zielinska et al., 2004a). Une autre étude faite sur une 50^{aine} de véhicules essences, dont certains très récents et donc très peu émetteurs, expose un problème de contamination des blancs pour la matière organique et met même en évidence que les valeurs obtenues pour les blancs sont supérieures aux valeurs des échantillons eux-mêmes. Il a été décidé de ne pas prendre en compte les valeurs des blancs, considérés comme non représentatifs (May et al., 2013). Cependant, la majorité des études sur banc ne mentionnent pas les valeurs des blancs obtenues, ni la méthode utilisée concernant la limite de quantification et le retranchement des valeurs de blancs aux échantillons.

Les moteurs des véhicules devant répondre aux normes européennes, de plus en plus restrictives, auront des facteurs d'émissions de plus en plus faibles dans les années à venir. Il paraît donc nécessaire d'améliorer les systèmes de prélèvements afin de continuer la recherche dans ce domaine. Plusieurs propositions peuvent être faites dans ce sens.

- Le manque d'échantillons répétés s'est fait ressentir au cours de notre campagne, notamment pour les émissions les plus faibles, augmentant encore l'incertitude attribuée aux résultats. Il serait donc nécessaire de répéter un nombre supérieur à 3 les prélèvements d'un même cycle afin d'avoir une statistique prouvant la fiabilité des résultats.
- Il peut être nécessaire de cumuler plusieurs cycles à la fois sur un même filtre pour la mesure des organiques et des métaux notamment, afin d'accumuler assez de matière pour l'analyse. L'accumulation de deux cycles comme nous l'avons fait, ne semble pas suffisante.
- Une campagne de "pré-manip" destinée à mettre au point le système de prélèvement, notamment concernant la dilution à appliquer pour chaque véhicule dans le CVS, est nécessaire. Nous l'avons fait pour deux véhicules, ce qui n'est pas suffisant.

- Un nettoyage du CVS avant le début de la campagne doit être envisagé, comme le mentionne Biswas (Biswas et al., 2008). La question de savoir comment le nettoyer est à creuser.
- Utiliser un filtre pour l'air ambiant beaucoup plus performant que le filtre actuel, permettant ainsi d'éliminer de manière efficace toutes particules pouvant contaminer les prélèvements. Un filtre ultra-basse filtration avec une efficacité de collection de 99.99% pour une gamme de taille de particules de 0.1 à 0.2 μm pourrait être utile. De plus, un filtre au charbon actif pourrait également être ajouté afin de supprimer les composés organiques en phase gaz (Fujitani et al., 2012). Cependant, l'augmentation de l'efficacité du filtre entraîne une diminution du débit.
- Mettre en place des têtes de prélèvement PM_{10} ou $\text{PM}_{2.5}$ pourrait peut-être améliorer le prélèvement du carbone élémentaire, sans arriver à une saturation du filtre. Cela ne changerait pas les valeurs d'EC, compris dans les PM_{10} , mais pourrait éviter l'accumulation de grosses particules dans le CVS, qui pourraient se décoller pendant le prélèvement.
- Conditionner le CVS avant chaque premier test d'un véhicule: conduire le véhicule sur un cycle NEDC, ou à vitesse constante relativement élevée (90km/h par exemple) (Geller et al., 2006).

Chapitre 5: Résultats obtenus pour la campagne en bord de route

Les résultats des travaux de recherche concernant la campagne en bord de route sont présentés dans ce chapitre. La première partie présente les données connexes nécessaires à l'interprétation de nos mesures effectuées au bord de la rocade sud de Grenoble et en fond urbain, telles que les données météorologiques, de comptage du trafic et des gaz réglementés. La seconde partie présente les résultats obtenus pour les composés de la phase gazeuse de l'aérosol et la troisième partie les résultats pour les espèces de la phase particulaire. Une comparaison avec les profils chimiques déterminés sur banc est faite systématiquement, de manière à identifier les composés issus des émissions véhiculaires. De plus, une comparaison avec les données des instruments on-line nous permet de confirmer ou d'infirmer certains résultats.

Table des matières du chapitre 5

Chapitre 5: Résultats obtenus pour la campagne en bord de route	159
1. Conditions générales.....	162
1.1. Données météorologiques.....	162
1.2. Trafic.....	164
2. Etude des polluants réglementés	166
2.1. Comparaison Echirolles et Les Frênes	166
2.2. Influence du trafic et de la météo.....	169
3. Phase gazeuse.....	172
3.1. Composés Organiques Volatils	172
3.1.1. Difficultés rencontrées et comparaison avec le PTR-ToF-MS	172
3.1.2. Profils chimiques Echirolles et Les Frênes	174
3.2. Composés carbonylés	176
4. Phase particulaire.....	181
4.1. Distribution en tailles des particules.....	181
4.2. Lien entre mesures on-line et off-line pour l'étude de sources trafic	183
4.2.1. Lien entre BC et la taille de particules	183
4.2.2. Corrélation de BC avec le trafic.....	184
4.2.3. Corrélation de BC et EC.....	186
4.3. Etude de la matière particulaire (PM ₁₀ et PM _{2.5}).....	189
4.3.1. Evolutions temporelles	189
4.3.2. Bilans de masse des PM ₁₀	190
4.4. Ions majeurs: comparaison Echirolles-Les Frênes	193
4.4.1. Influence régionale et locale	193
4.5. Matière Organique Particulaire (MOP).....	196
4.5.1. Influence du trafic sur OC et EC.....	196
4.5.2. Le lévoglucosan	200
4.5.3. Alcanes et hopanes.....	201
4.5.4. HAP	207
4.6. Métaux	211
4.6.1. Comparaison des profils chimiques avec d'autres études.....	211
4.6.2. Sélection des métaux reliés au trafic.....	213

Chapitre 5: Résultats obtenus pour la campagne en bord de route

4.6.3. Distinction entre composés provenant des émissions à l'échappement et hors échappement	216
4.6.4. Comparaison avec les résultats obtenus sur le banc à rouleau.....	219
5. Synthèse	221

1. Conditions générales

Afin de comprendre au mieux l'évolution des concentrations des différentes espèces chimiques analysées par la suite, la base de données disponible comprend:

- des données météorologiques: température, force moyenne et direction du vent (uniquement à Echirolles pour les deux derniers paramètres)
- les polluants gazeux mesurés par Atmo Rhône-Alpes: NO, NO₂, CO, PM₁₀ et PM_{2,5} pour les deux sites, et O₃ et SO₂ pour Les Frênes uniquement
- des comptages routiers réalisés dans le cadre de MOCOPO.

Cette partie a pour but de décrire ces données et de les utiliser pour expliquer certains phénomènes visibles dans l'évolution des espèces chimiques et dans leur composition.

1.1. Données météorologiques

Les données météorologiques présentées ici sont collectées par Atmo Rhône-Alpes. Il est nécessaire de bien les analyser car peut être plus qu'ailleurs, la température et le vent nous informent dans les vallées alpines sur la dispersion ou le transport des aérosols. Les baisses de température favorisent le chauffage individuel mais aussi la condensation d'espèces semi-volatiles. A contrario, les réactions chimiques et photochimiques sont plus importantes avec les fortes chaleurs.

Les données présentées avec la figure 71 sont des données quart-horaire, montrant ainsi l'évolution journalière précise durant la campagne. Les températures à Echirolles et aux Frênes sont sensiblement équivalentes. Une chute importante des températures d'une dizaine de degrés s'est produite le weekend du 17 au 19 septembre 2011, passant de 25°C à 15 °C, en liaison avec un épisode pluvieux très marqué. De plus, les températures maximales de la première semaine étaient en moyenne de 30 °C, alors qu'elles n'étaient plus que de 25 °C la deuxième semaine. Une importante variation diurnal est observée, avec des températures maximales entre 15h30 et 19h30 et des températures minimales entre 3h30 et 7h30. Les températures nocturnes descendent à une moyenne de 15 °C. Il est également important de remarquer que les températures correspondant au premier pic de trafic journalier (cf 1.2) se situent autour de 20 °C, alors que celles correspondant au second pic de trafic de l'après-midi se situent autour de 28-30 °C, avec ainsi un écart de 10 °C entre le matin et l'après-midi.

Ces remarques sont importantes à prendre en compte, car elles reflètent le rôle de la couche limite atmosphérique sur la dispersion des polluants. En effet, la troposphère est composée de deux parties dont les masses d'air agissent selon des échelles de hauteur différentes. Les masses d'air de la première se déplacent sur une échelle de l'ordre de milliers de kilomètres et d'une dizaine voire d'une centaine de kilomètres pour la seconde. C'est cette dernière, la couche limite atmosphérique, qui nous intéresse car elle a un impact important sur la dispersion des polluants. Son épaisseur varie au cours des saisons mais surtout au cours de la journée. En effet, elle connaît une très forte croissance sous l'effet du rayonnement solaire: elle peut passer d'une dizaine de mètres au lever du soleil à parfois 4 km l'après-midi (Dieudonné, 2012). En particulier, les phénomènes d'inversions thermiques typiques aux vallées Grenobloises jouent un rôle particulier dans les épisodes de pollution (Largeron, 2010).

Chapitre 5: Résultats obtenus pour la campagne en bord de route

Une carte de localisation de la rocade sud de Grenoble et des différents points de mesure est présentée à la figure 70. La figure 71 b) présente la force du vent en fonction de sa direction. Quelques caractéristiques se détachent. Les vitesses les plus élevées sont trouvées pour des directions nord-est et principalement pour les directions du sud. Ces observations sont importantes car elles montrent la direction de la dispersion des polluants qu'on pourra observer par la suite. Les valeurs obtenues à la figure 72 présentent une dispersion relativement élevée, ne permettant pas de conclure précisément quant à une relation étroite entre force du vent et température. Cependant, de fortes variations de vent se sont produites durant le weekend du 17/09, avec des vitesses allant de 0.5 m/s à 3 m/s, pour des températures relativement basses. Les températures les plus hautes correspondent avec une force de vent relativement faible (autour de 1 m/s). En conclusion, il n'y a pas de relation simple entre les effets liés à la température et ceux liés à la dispersion.

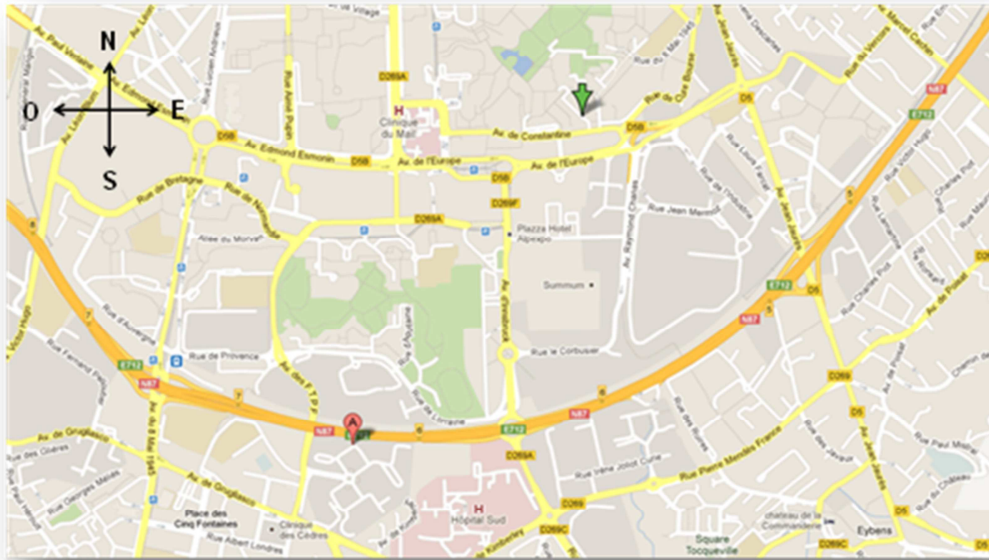


Figure 70: Localisation de la rocade sud de Grenoble (en orange) et du point de mesures à Echirolles (A). La flèche verte indique le point de mesures des Frènes.

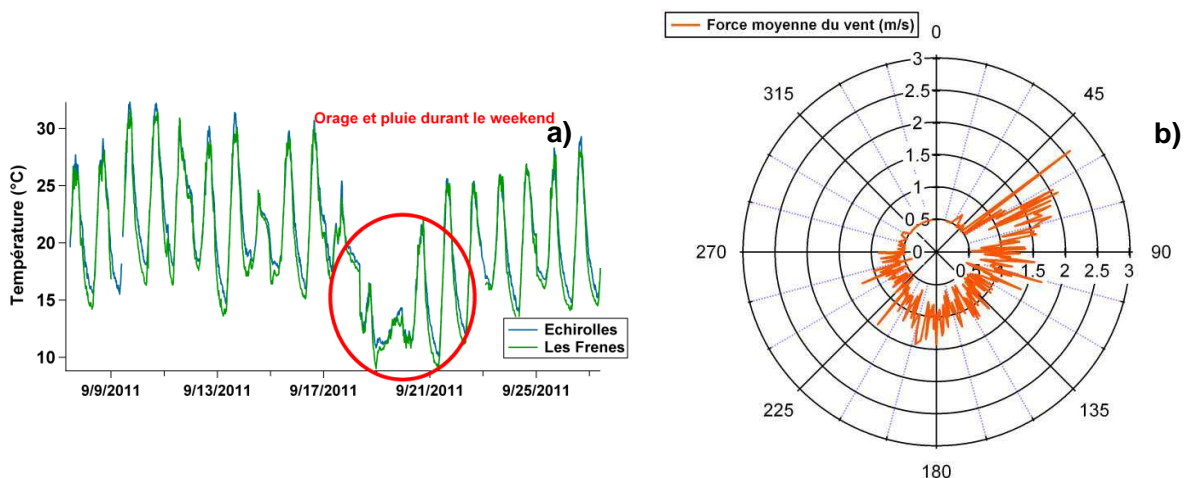


Figure 71: a) Evolution de la température à Echirolles et aux Frènes durant la campagne et b) Force moyenne du vent en fonction de sa direction à Echirolles

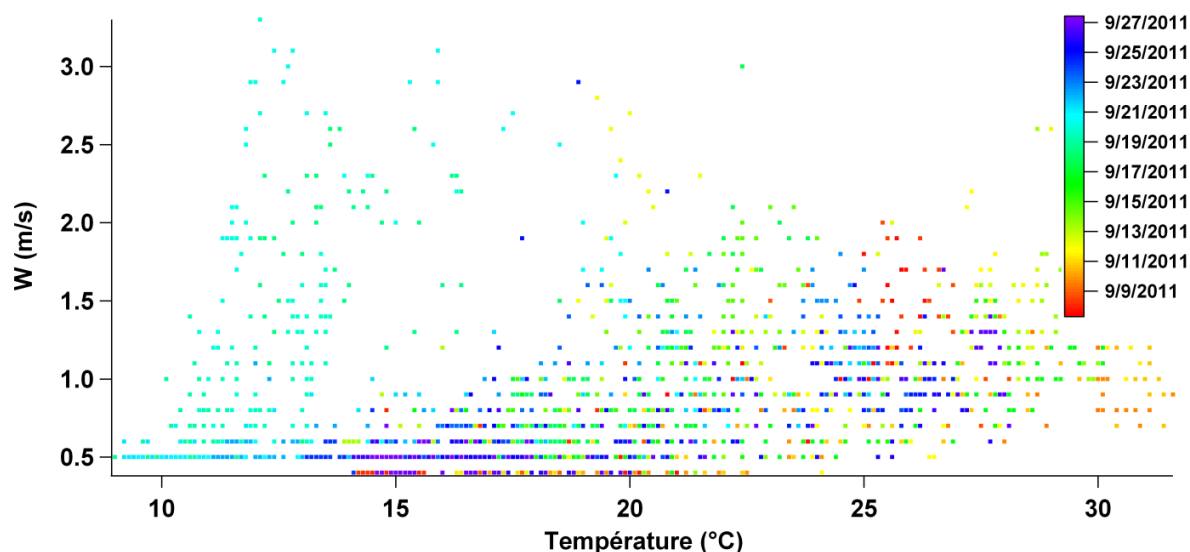


Figure 72: Force moyenne du vent en fonction de sa direction durant la campagne à Echirolles

1.2. Trafic

Les données ont été obtenues par caméras et comptages par boucles électromagnétiques (détaillées au chapitre 2) sur une période plus longue que celle de la campagne de mesure des polluants, à savoir du 11 au 30 septembre. Cette période globale contient malheureusement des périodes où les enregistrements n'ont pas fonctionné (figure 73).

Cependant, il est possible de reconstituer ces périodes à l'aide d'autres périodes similaires pour lesquelles les enregistrements sont corrects. C'est ce qui a été fait dans notre étude. En effet, l'évolution du trafic est globalement la même chaque jour, excepté durant les périodes de vacances scolaires et les jours fériés. Nous avons donc reconstitué le trafic pour ces fenêtres de temps puis la somme des véhicules a été faite sur les créneaux de 4h correspondant aux prélèvements off line, de manière à pouvoir comparer ce trafic avec nos mesures. Les jours manquants entre le 19 et le 22/09 ont été comblés avec les mêmes jours de la semaine du 26 septembre. Ceci a été fait pour chaque décomposition du trafic, en poids lourds, véhicules légers essence et diesel (figure 74). La décomposition en véhicules essence et diesel ne concerne que les véhicules légers. La reconstruction du nombre de poids lourds a été faite sur les mêmes périodes que celle des véhicules légers, mais elle est plus incertaine. En effet, le nombre de poids lourds est plus faible la première semaine que pour la 3^{ème}. Ainsi, nous n'avons aucun moyen de savoir si le nombre de poids lourds la deuxième semaine était plus proche de celui de la 1^{ère} ou 3^{ème} semaine.

Les variations journalières du trafic se décomposent de la manière suivante:

- le flux maximal de véhicules légers entre 7h30 et 11h30 et entre 15h30 et 19h30 (entre 23 000 et 28 000 véhicules), correspondants aux trajets domicile-travail et travail-domicile, et le flux minimal la nuit avec un minimum entre 23h30 et 3h30.
- Le flux de véhicules légers diminue légèrement le samedi, mais la diminution est plus nette le dimanche (de 20 000 à 23 000 véhicules maximum entre 15h30 et 19h30).

Aucun maximum n'est observable dans la matinée du dimanche, et il est très peu visible le samedi.

- L'évolution des véhicules diesel et essence est très similaire, rendant difficile l'isolation de périodes avec seulement des véhicules essence et vice versa.
- Concernant les variations des poids lourds et des bus, elles sont un peu différentes, surtout concernant les weekends. En effet, le nombre de poids lourds chute considérablement, passant d'une moyenne de 1300 pour les maximums à 130 véhicules. Il est donc facile d'isoler les périodes avec ou sans poids lourds. Les maxima journaliers sont souvent situés entre 7h30 et 11h30 ou entre 11h30 et 15h30. Comme exprimé précédemment, le nombre de poids lourds a considérablement augmenté entre la première et la dernière semaine (36% de plus la dernière semaine).

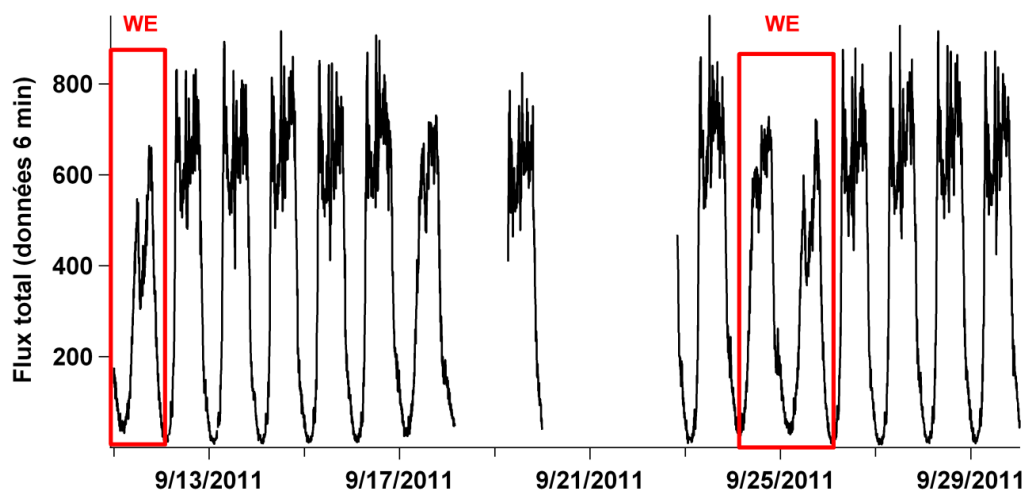


Figure 73: Evolution du trafic (nombre total de véhicules légers et lourds toutes les 6 min) à Echirrolles avec données manquantes

Ces deux parties nous amènent à plusieurs réflexions importantes à prendre en compte, non seulement pour expliquer les variations et la composition des espèces chimiques étudiées par la suite, mais également pour le choix des plages horaires, l'une mettant en évidence une forte influence du trafic routier et l'autre une influence du trafic routier fortement diminuée.

- 1) Une première différence au niveau de la température entre la première semaine et la seconde est bien visible, avec une chute drastique d'une dizaine de degrés au milieu de la campagne due à un orage
- 2) Le lien entre température et force du vent est minime
- 3) Le vent provient principalement du sud, avec des vitesses maximales pour des directions du nord-est
- 4) Deux pics de trafic sont visibles au cours de la journée, l'un entre 7h30 et 11h30 et l'autre entre 15h30 et 19h30, avec des minima la nuit entre 23h30 et 3h30
- 5) Aucune différence marquée pour la différenciation des véhicules légers essence et diesel
- 6) Possibilité d'isoler les weekends pour avoir l'influence des véhicules légers uniquement, sans celle des poids lourds.

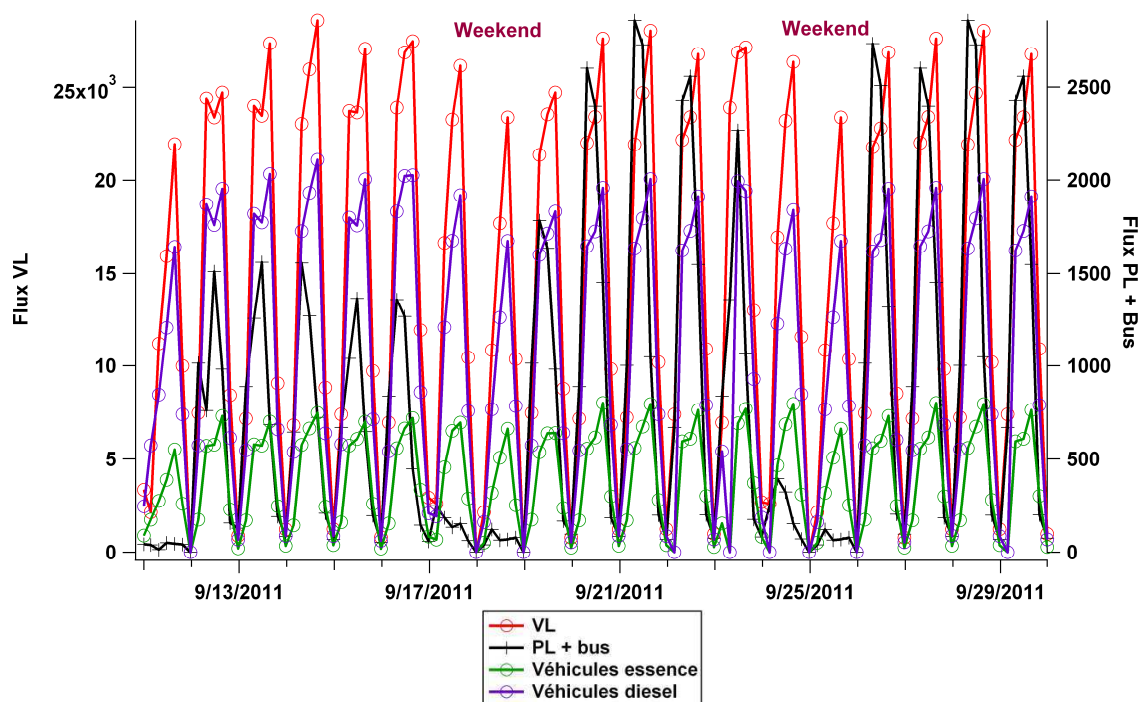


Figure 74: Evolution du trafic reconstitué, sommé sur des périodes de 4h à Echirolles

Les premier et quatrième points nous amènent à choisir les deux plages horaires suivantes: 7h30-11h30 pour obtenir l'influence maximale du trafic et 23h30-3h30 pour considérer son influence minimale. Le premier point indique l'importance de l'influence de la couche limite au mois de septembre. En effet, les polluants émis par le trafic routier durant le pic matinal entre 7h30 et 11h30 peuvent dans doute avoir tendance à plus s'accumuler dans la couche limite dont la hauteur est bien plus faible le matin que l'après-midi. On peut donc s'attendre à une concentration en polluants près du sol plus importante le matin que l'après-midi, pour un nombre de véhicules quasiment identique lors des pics maximaux.

2. Etude des polluants réglementés

2.1. Comparaison Echirolles et Les Frênes

Dans cette partie, on fera une comparaison entre Echirolles, site trafic, et Les Frênes, notre site de fond urbain, afin de mettre en évidence l'influence de la source trafic sur les polluants réglementés: NO, NO₂, PM₁₀ et PM_{2.5} (figure 75).

L'évolution temporelle de ces quatre polluants réglementés montre clairement des concentrations plus élevées à Echirolles qu'aux Frênes. Les concentrations moyennes obtenues à Echirolles en PM₁₀ et PM_{2.5} sont de 24.8 ± 9.9 et 19.2 ± 8.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, tandis qu'aux Frênes elles sont de 19.4 ± 7.1 et 14.9 ± 4.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. On observe donc un incrément d'environ 20% à Echirolles par rapport aux Frênes. Le ratio moyen obtenu PM_{2.5}/PM₁₀ est de 0.76 à Echirolles et de 0.79 aux Frênes, s'inscrivant tous deux entre 0.5 et 0.8, gamme donnée pour des sites européens allant du site de fond urbain au site influencé par le trafic (Van Dingenen et al., 2004). Le ratio plus faible obtenu à Echirolles pourrait être lié à la

contribution plus importante des poussières hors échappement. Cependant, les deux ratios semblent très proches l'un de l'autre, suggérant une source de resuspension élevée aux Frênes également, ou des sources secondaires d'aérosols produisant des particules fines en grand nombre pour les deux sites. Les concentrations moyennes obtenues à Echirolles en NO et NO₂ sont de 45 ± 47 et 49 ± 23 µg/m³, tandis qu'aux Frênes elles sont de 5.3 ± 13 et 19.9 ± 11 µg/m³. Les médianes associées à ces valeurs sont très proches des moyennes, indiquant que les données ne sont pas trop dispersées, notamment vers les fortes valeurs pour la moyenne arithmétique. Le ratio moyen des PM à Echirolles par rapport aux Frênes est de 1.28, ceux de NO et NO₂ sont de 8.5 et 2.5 respectivement. L'incrément des NOx à Echirolles par rapport aux Frênes est d'environ 80%, ce qui en fait un excellent traceur du trafic pour ce site.

Les concentrations en PM₁₀ et PM_{2.5} à Echirolles dépassent bien souvent la valeur limite journalière imposée par l'Europe (cf. Chap 1). Attention cependant, les concentrations mesurées sont des données quart-horaires et non journalières. Les concentrations en NO₂ sont très élevées et sont environ 2 à 3 fois plus élevées que la limite moyenne annuelle qui est imposée par l'Europe, avec des maximaux aux alentours de 130 µg/m³. La valeur limite moyenne horaire actuelle imposée est de 200 µg/m³ à ne pas dépasser plus de 18 fois par an (en vigueur depuis 2010). Les valeurs moyennes des concentrations obtenues durant la campagne sont données en annexe F.

La figure 76 montre la corrélation étroite entre les PM₁₀ et les PM_{2.5} sur chaque site, avec des coefficients de corrélation de Pearson R² de 0.92 et 0.87 pour chacun des deux sites. La meilleure corrélation est attribuée à Echirolles, suggérant une source commune plus influente sur ce site qu'aux Frênes. Cependant, la différence de corrélation est relativement faible. Nous pouvons également remarquer que les premiers jours de la campagne, les ratios PM_{2.5}/PM₁₀ semblent plus faibles (0.76 du 9 au 11/09) à Echirolles indiquant des concentrations en PM₁₀ plus élevées qu'en PM_{2.5}, typique de la remise en suspension des poussières du sol. A la fin de la campagne, ce ratio est plus élevé (0.81), indiquant des concentrations plus élevées en PM_{2.5}, (visible sur la figure 6, du 23 au 27/09). Ceci est probablement dû aux phénomènes de formation d'aérosols secondaires durant la deuxième semaine, provoquant la formation de particules plus fines.

En conclusion, les polluants réglementés ont des concentrations nettement plus élevées à Echirolles qu'aux Frênes, en particulier pour les PM. Un incrément du au trafic sur le site d'Echirolles est bien visible, nous permettant ainsi de nous baser sur le site des Frênes comme fond urbain. Les corrélations entre PM₁₀ et PM_{2.5} à Echirolles et aux Frênes sont excellentes. La meilleure corrélation est trouvée pour le site d'Echirolles, indiquant la contribution d'une source commune plus influente sur ce site qu'aux Frênes. L'influence de la source véhiculaire est également bien visible sur les autres polluants, notamment les NOx. Leurs concentrations dépassent souvent (en valeur quart horaires) les valeurs limites (de moyenne annuelle) imposées par l'union Européenne, ce qui est constamment le cas pour le NO₂.

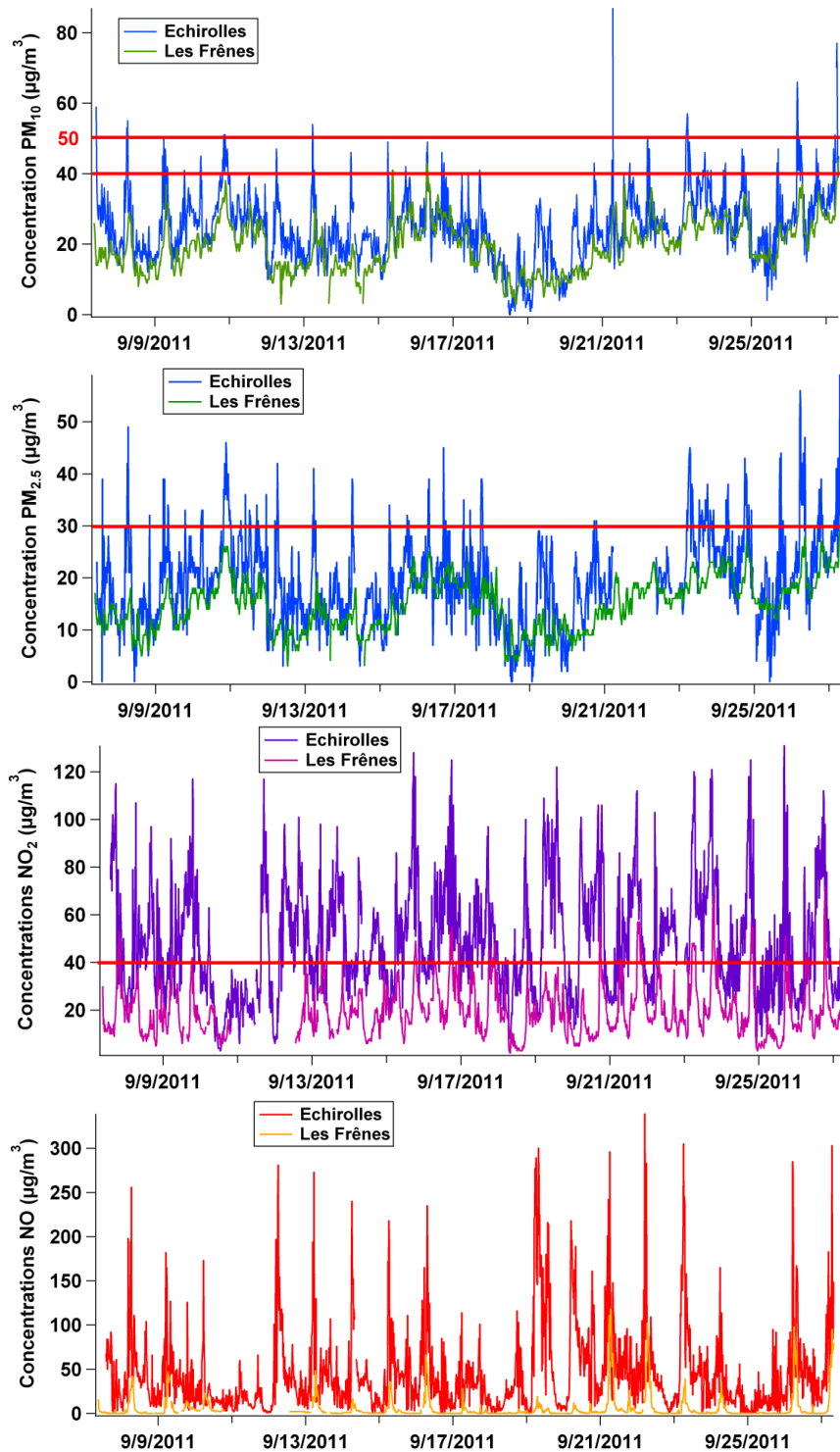


Figure 75: Evolutions temporelles des PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂ et NO à Echirolles et Les Frênes. Les traits rouges indiquent les valeurs limites d'émissions. Il s'agit cependant de valeurs sur des données journalières et non sur des données horaires ou quart-horaires (dans notre étude).

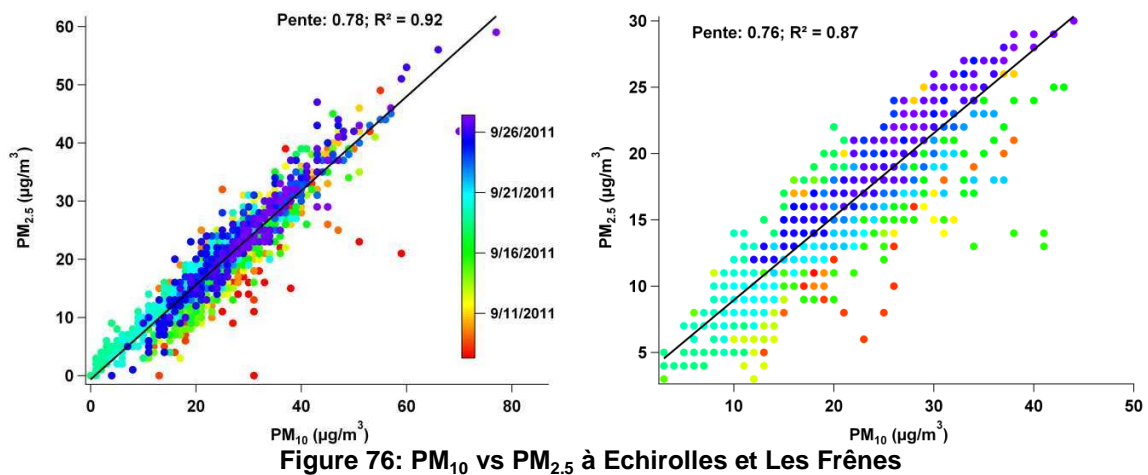


Figure 76: PM_{10} vs $PM_{2.5}$ à Echirolles et Les Frênes

2.2. Influence du trafic et de la météo

La figure 77 présente les profils journaliers normalisés pour chaque polluant réglementé à Echirolles durant les jours ouvrés et les dimanches. Ces profils ont été obtenus en moyennant les contributions quart-horaire (heure TU) de chaque polluant individuellement par rapport à la somme totale journalière de ce polluant. L'heure locale est calculée en ajoutant deux heures à l'heure TU. Nous parlerons en heure locale dans la suite des travaux.

Concernant les PM, deux maxima journaliers sont visibles, entre 6h et 11h30, avec un maximum à 8h30 et entre 18h15 et 20h. Cependant, le premier est le plus visible. Le dimanche, le premier maximum n'est plus observable, mais le second l'est un peu plus, entre 18h et 20h00. Les mêmes observations sont constatées pour le NO et le CO, avec des pics durant les mêmes créneaux horaires. NO₂ a un comportement légèrement différent les jours ouvrés. En effet, aucun pic n'est visible le matin, mais le pic de l'après-midi semble se détacher plus clairement. De plus, les valeurs de concentrations dépassent celles du NO pour ce même pic.

Les observations ci-dessous sont totalement en accord avec l'évolution du trafic, étudiée plus haut. En effet, on observe deux pics journaliers correspondant à un maximum de véhicules, en début et en fin de journée. De plus, l'hypothèse émise concernant la dispersion des polluants beaucoup plus importante l'après-midi dans la couche limite est vérifiée: le nombre de véhicules est légèrement plus important lors du pic de l'après-midi, mais les polluants sont beaucoup plus dispersés, compte tenu de la croissance de la couche limite au cours de la journée, atteignant son maximum en fin de journée.

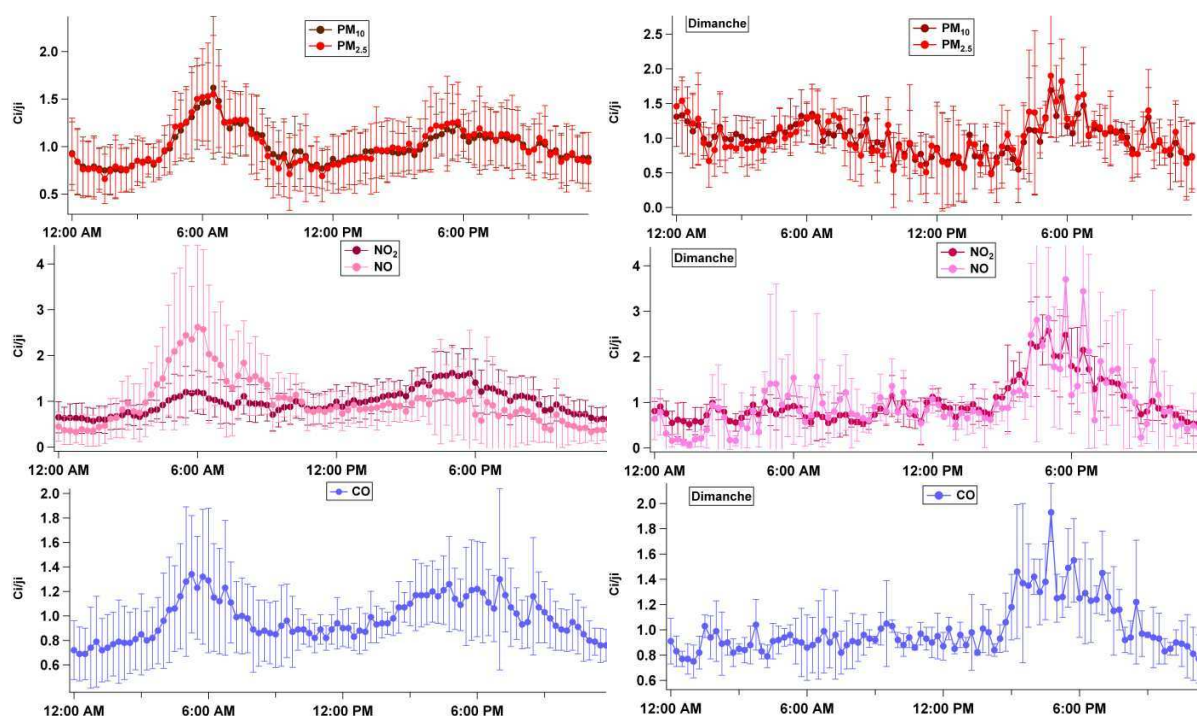
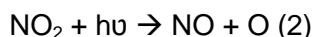


Figure 77: Moyenne des concentrations normalisées par rapport à la journée correspondante. Profil obtenu pour les jours ouvrés (gauche) et pour le dimanche (droite), à Echirolles.

Les oxydes d'azote ont un comportement particulier. A proximité des sources, la quantité de NO émise est plus importante que celle de NO₂. En effet, les véhicules émettent principalement du NO car l'oxydation de ce composé en NO₂ demande des conditions plus drastiques. Toutefois, les pots catalytiques des véhicules diesels, conçus pour oxyder les résidus de carburant imbrûlés en CO₂, ont pour effet secondaire d'oxyder le NO créé dans les moteurs en NO₂. Certains véhicules pourraient donc émettre jusqu'à 50% de NO₂. Dans notre cas, on peut remarquer que le pic du matin est bien visible pour le NO, mais pas pour le NO₂. Ceci témoigne donc de la proximité de la source, ici véhiculaire. Au cours de la journée, la couche limite croît, entraînant une dispersion plus importante du NO, notamment l'après-midi. De plus, le NO s'oxyde en NO₂ par réaction avec l'ozone. NO₂ se transforme à son tour en NO par réaction photochimique. Les réactions sont les suivantes:



La relative stabilité de NO₂ durant la journée est due à sa réaction photochimique. En effet, les températures élevées suggèrent une activité photochimique relativement importante, empêchant une accumulation importante, qui permettrait de voir un pic très marqué l'après-midi notamment. La décroissance de NO au cours de la journée est due à la croissance de la couche limite, maximale en fin d'après-midi, favorisant sa dispersion. De plus, lorsque le soleil se couche (entre 18 et 19h en septembre, heure TU), l'équilibre entre la photolyse du NO₂ et la réaction entre l'ozone et NO est rompu. Seule la réaction entre l'ozone et le NO se poursuit, provoquant une décroissance de NO par rapport à NO₂. Le dimanche, on observe un pic uniquement le soir, à la fois pour NO₂ et NO.

Après avoir vu l'influence du trafic sur les concentrations des polluants réglementés, nous pouvons regarder si les conditions météorologiques ont également une influence. La figure 78 présente des roses des vents des polluants réglementés en fonction de la direction du vent. La répartition de chaque polluant est quasiment homogène suivant la direction du vent. Celle-ci n'a donc pas d'influence particulière sur nos composés, à l'exception de quelques valeurs élevées pour des vents venant de la direction ouest. Les pics isolés ne sont pas significatifs (pour les NOx par exemple), car ils sont le reflet d'une seule valeur, et non d'une moyenne de concentrations pour cette direction. Aucune influence de la température, ni de la vitesse de vent n'a été constatée sur les polluants réglementés. Cependant, les variations temporelles présentent des chutes de concentrations visibles pour le weekend du 17/09, lors de l'orage (figure 75).

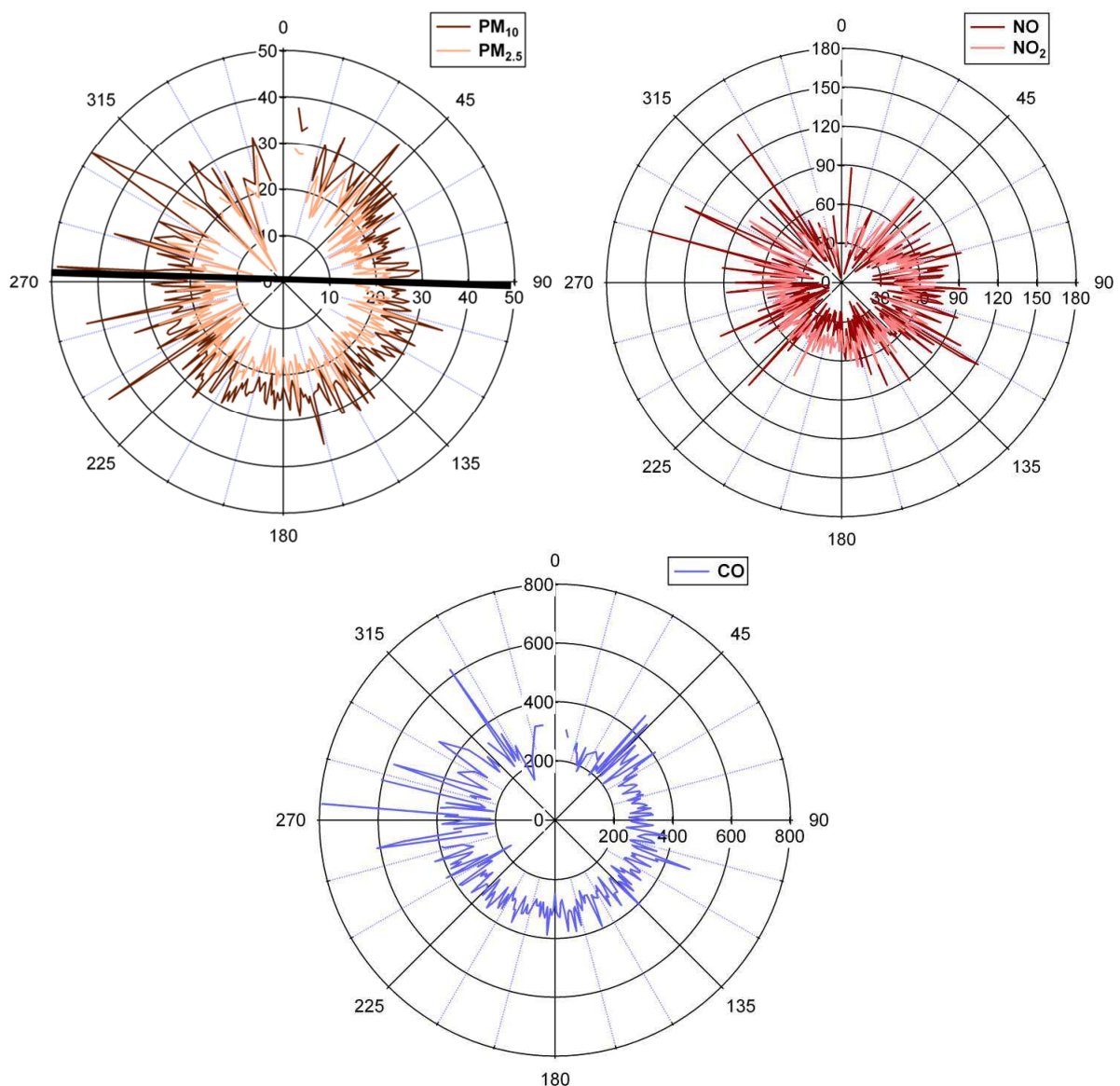


Figure 78: Concentrations moyennes des polluants en fonction de la direction du vent. Le trait noir donne l'orientation de la rocade sud au point de mesure.

En conclusion, l'influence du trafic est bien visible sur les polluants réglementés, puisqu'ils présentent tous un pic bien visible le matin, et un second pic moins visible l'après-

midi. Nous pourrions donc par la suite nous appuyer sur ces cycles, montrant une dynamique des évolutions des composés chimiques bien marquée par le trafic, pour la décomposition des sources (cf. Chap 5 et 6). Les observations ont mis en évidence l'importance de l'influence des conditions météorologiques, concernant la couche limite, mais également l'influence de l'orage des 17 et 18 septembre, provoquant des chutes de concentrations. La direction du vent n'a que peu d'importance sur nos composés. En effet, nous n'avons pas observé d'impact de la direction des vents sur les concentrations de nos polluants, sans doute dû au rôle de la turbulence générée par le trafic sur la dispersion des polluants émis par les véhicules pour des mesures effectuées à moins de 10 m des voies de circulation.

3. Phase gazeuse

3.1. Composés Organiques Volatils

3.1.1. Difficultés rencontrées et comparaison avec le PTR-ToF-MS

Nous avons rencontré quelques difficultés en ce qui concerne les concentrations de COV relevées à Echirolles et aux Frênes. En effet, elles sont apparues très faibles par rapport à ce que l'on s'attendait. En annexe I, une comparaison entre nos mesures et celles trouvées dans la littérature a été faite en prenant deux études récentes faites sous tunnel et une plus ancienne en air ambiant dans une ville européenne. Il est en définitive assez difficile de trouver des études récentes sur les concentrations de COV en milieux urbains dans la bibliographie, cependant le but n'était pas ici de faire une comparaison exhaustive.

La concentration de la plupart des COV quantifiés est plus faible d'approximativement d'un facteur 10, en comparant avec les études sous tunnel et en proximité automobile (Hung-Lung et al., 2007; Jun-lin et al., 2012; Thijssse et al., 1999). De plus, une comparaison a pu être faite avec les données horaires de COV obtenues sur Marylebone road en 2012, mise à disposition par le Department for Environment, Food and Rural Affairs. Cette comparaison montre une différence d'un facteur au moins 10 avec ces données. Il est probablement normal d'avoir des concentrations plus faibles en COV dans notre étude par rapport à l'étude de Thijssse effectuée en 1999, car le parc roulant automobile est plus récent d'une dizaine d'années. On sait que les véhicules ont connu de grandes améliorations au niveau de leur motorisation et donc du rejet de polluants ces dernières années. De plus, on a observé une diminution nette des émissions de COV provenant de véhicules récents par rapport aux valeurs rapportées dans d'autres études plus anciennes dans le chapitre 4. Cependant, ce facteur demeure également pour des études sous tunnel, cette fois beaucoup plus récentes. Remarquons cependant que les concentrations mesurées sont très variables d'une étude à l'autre, ce qui rend la comparaison difficile. Ainsi, malgré ces différences de période de mesure et la dispersion des résultats, cette comparaison avec la littérature semble bien indiquer que les valeurs de nos mesures sont trop faibles par rapport à celles auxquelles on pourrait s'attendre.

Pour aller plus loin, nous avons cherché à comparer l'évolution des concentrations de COV mesurées sur cartouches avec celles déterminées en parallèle avec le PTR-ToF-MS mis en œuvre par le LCE. Cette comparaison est présentée pour quelques espèces avec la

figure 79 et figure 80. On note que les concentrations de toluène obtenues sur la cartouche sont plus faibles d'un facteur 10 environ par rapport à celles obtenues par le PTR-ToF-MS. Par contre, ce facteur n'est pas forcément stable d'un composé à l'autre, variant d'un facteur 8 (pour les xylènes) à 14 (pour les monoterpènes). On retiendra cependant que les évolutions des concentrations sont assez similaires entre les deux techniques. Ceci implique donc un problème au niveau du prélèvement, cependant les débits ont été vérifiés et étaient corrects.

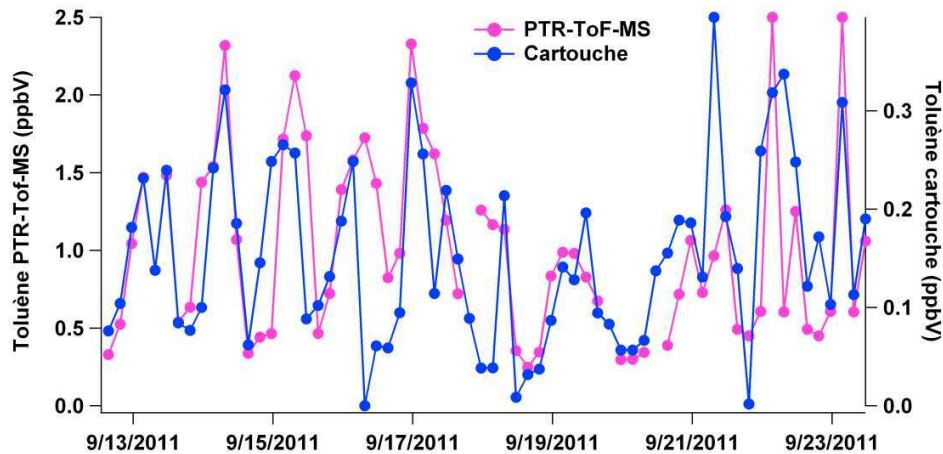


Figure 79: Comparaison de l'évolution temporelle du toluène avec le PTR-ToF-MS et les cartouches Tenax/carbosieve SIII

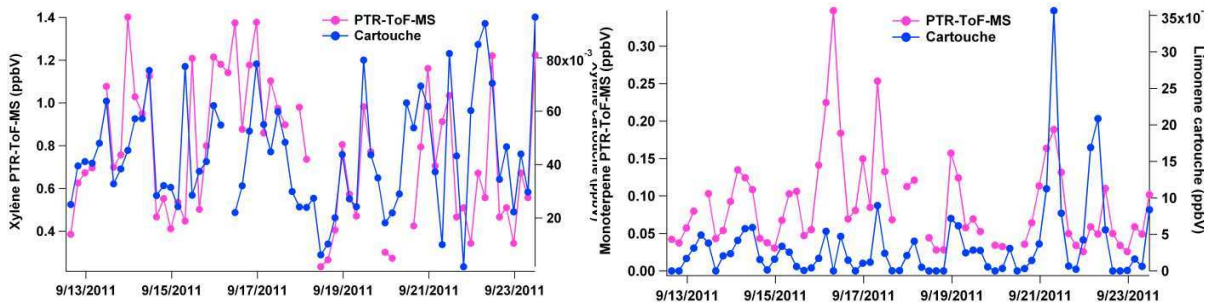


Figure 80: Comparaison de l'évolution temporelle des xylènes (à gauche) et monoterpènes (à droite) avec le PTR-ToF-MS et les cartouches Tenax/carbosieve SIII

Quelques composés sont a priori reliés au trafic, comme les xylènes, les éthyltoluènes et les triméthylbenzènes. En effet, ces composés présentent des coefficients de corrélation de Pearson (R^2) entre 0.4 et 0.5 avec les NO_x et le carbone élémentaire. Ceci est en accord avec la littérature (Hung-Lung et al., 2007; Jun-lin et al., 2012). Cependant, le toluène et le benzène ne présentent aucune corrélation ni avec les NO_x ni avec le carbone élémentaire, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, compte tenu des sources véhiculaires citées dans la littérature pour ces espèces (Liu et al., 2008; Montero et al., 2010).

Les concentrations obtenues aux Frênes sont également trop faibles par rapport à ce qui pourrait être attendu, dans des proportions qui semblent identiques par rapport à des concentrations de fond urbain. En définitive, ces résultats ne seront pas présentés dans ce travail. En effet, les causes des divergences rencontrées se trouvent probablement au niveau de l'analyse ou du prélèvement des COV. Et, malgré un gros travail de vérification

des conditions de ces deux étapes, il n'a pas été possible de trouver la cause réelle de ce problème.

En conclusion, les concentrations mesurées à Echirolles et aux Frênes sont particulièrement faibles, par rapport à celles auxquelles on aurait pu s'attendre en proximité automobile et en fond urbain. Il est cependant difficile de comparer précisément nos valeurs avec la littérature car les concentrations de COV dépendent très fortement de plusieurs facteurs, tels que le lieu de prélèvement et la distance par rapport aux sources, la période de prélèvements, les techniques de prélèvement, d'analyse... Il est de plus difficile de comparer les concentrations à Echirolles avec celles des Frênes car le problème détecté sur les concentrations n'est pas forcément le même pour les deux sites. Cependant, la comparaison entre les techniques on-line et off-line permet de montrer qu'il s'agit probablement d'un problème de niveau de concentrations, car les évolutions présentent de nombreuses similarités. De plus, certains composés sont corrélés avec le trafic, ce qui laisse supposer que les évolutions temporelles n'ont pas été perturbées par le problème rencontré. On peut donc faire l'hypothèse que les évolutions relatives et les profils peuvent contenir de l'information pertinente par rapport aux objectifs de ce programme. Ainsi, dans la suite de ce travail, seuls les profils chimiques seront comparés en pourcentages, afin de s'affranchir du facteur manquant au niveau des concentrations.

3.1.2. Profils chimiques Echirolles et Les Frênes

La comparaison des profils chimiques des COV à Echirolles, aux Frênes et sur banc à rouleaux est présentée à la figure 81. Les alcanes sont distribués autour du C₁₀ et du C₁₁ pour les deux profils, mais celui d'Echirolles présente une contribution plus importante en C₉, alors que celui des Frênes présente une contribution plus élevée pour les alcanes C₁₂-C₁₄. Ces profils sont très similaires à celui présenté au chapitre 4 (4.1) pour le véhicule Euro 3 diesel. En effet, on observe la même gaussienne pour les alcanes, et les proportions des aromatiques sont équivalentes. De plus, nous avons souligné l'importance des triméthylbenzènes dans les émissions diesel, que l'on retrouve également dans ces profils. Cependant, la proportion d'aromatiques est plus importante pour les profils des COV en air ambiant que sur le banc à rouleau. En air ambiant, le trafic comporte aussi bien des véhicules essence que diesel, amenant probablement une proportion plus élevée d'aromatiques, mais pas d'alcanes. En effet, les aromatiques sont également émis par les véhicules essence, contrairement aux alcanes (centrés sur C₁₀) qui sont plutôt la spécificité des véhicules diesel uniquement (d'après notre étude sur banc à rouleau). La conclusion que l'on pourrait tirer de cette similitude est que la source véhiculaire joue un rôle important sur les concentrations de COV en zone urbaine aux Frênes. D'autres sources ne sont cependant pas à négliger non plus.

Seule la contribution du benzène, C₉ et MEK (2-butanone) à la somme totale des COV semblent être plus élevées significativement à Echirolles par rapport aux Frênes. Ces trois composés ont également une contribution élevée à la somme des COV émis par le véhicule Euro 3 diesel. La contribution de l'éthylacétate (EACATE) n'a pas une contribution significativement plus élevée aux Frênes qu'à Echirolles mais celle du C₁₃ en a une. Le premier des deux composés a une contribution importante à la somme totale des COV émis par les émissions du véhicule Euro 3 diesel mais le second n'en a pas.

La comparaison des profils chimiques des créneaux 7h30-11h30 et 23h30-3h30 est présentée à la figure 82. Globalement la contribution des aromatiques à la somme totale des COV est plus importante pour le premier créneau horaire, excepté pour le benzène et le toluène. De même, la contribution des alcanes C9-C11 semble se détacher des autres alcanes présentant une contribution à somme totale des COV plus importante le jour que la nuit. D'après ces observations nous pouvons remarquer l'influence du trafic sur les aromatiques et les alcanes à Echirolles. Soulignons cependant la grande proportion du MEK et du toluène la nuit par rapport au jour, vrai également en concentrations absolues, indiquant peut-être un rejet industriel nocturne, additionné à l'effet de la couche nocturne plus stable.

Les profils chimiques des COV à Echirolles et aux Frênes en fonction des créneaux horaires de la journée sont présentés en annexe G. Ces deux profils sont très similaires et les différences sont minimales. Les créneaux 7h30 (7h30-11h30) et 15h30 (15h30-19h30) semblent se détacher au niveau des aromatiques, à l'exception du toluène, pour lequel la contribution semble plus importante la nuit. Globalement, les contributions des aromatiques sont homogènes durant la journée, à l'exception d'un "creux" entre 11h30 et 15h30, à l'inverse des composés de C12 à C15, MEK, éthylacétate et MIK. Remarquons que les proportions en m+p-xylènes sont supérieures à celles de o-xylènes à Echirolles, et inversement aux Frênes.

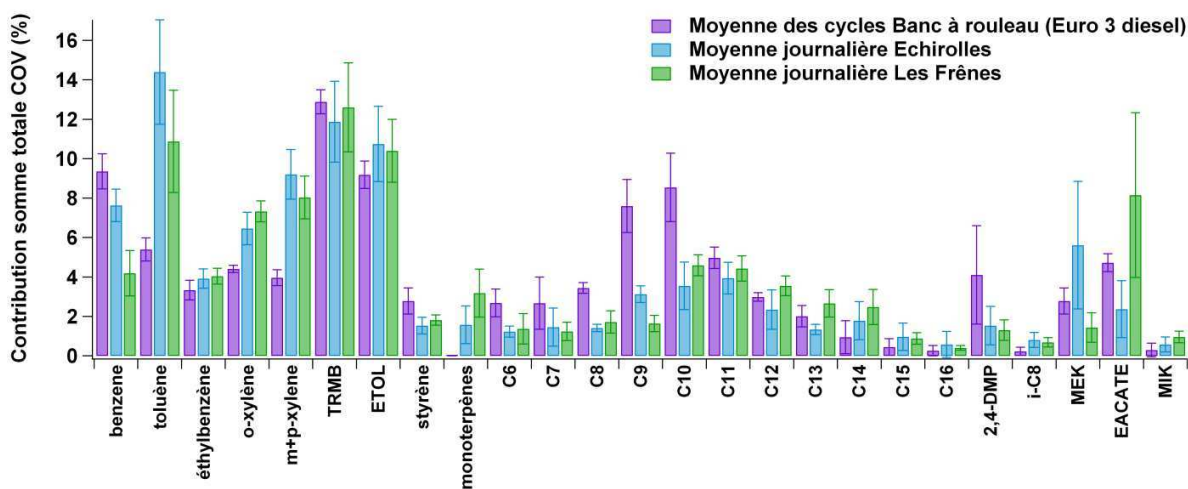


Figure 81: Comparaison des profils chimiques des COV obtenus à Echirolles et aux Frênes durant la campagne de septembre 2011 et sur banc à rouleau

En conclusion, les profils chimiques des COV obtenus pour le site trafic et le site de fond urbain ne sont pas fondamentalement différents. Ces profils sont très similaires au profil chimique des COV des émissions diesel, obtenus lors de l'étude sur banc à rouleau. Ceci suggère une forte influence des émissions diesel sur les émissions de COV, à la fois à Echirolles et aux Frênes. Les mesures de concentrations auraient été très intéressantes de ce point de vue.

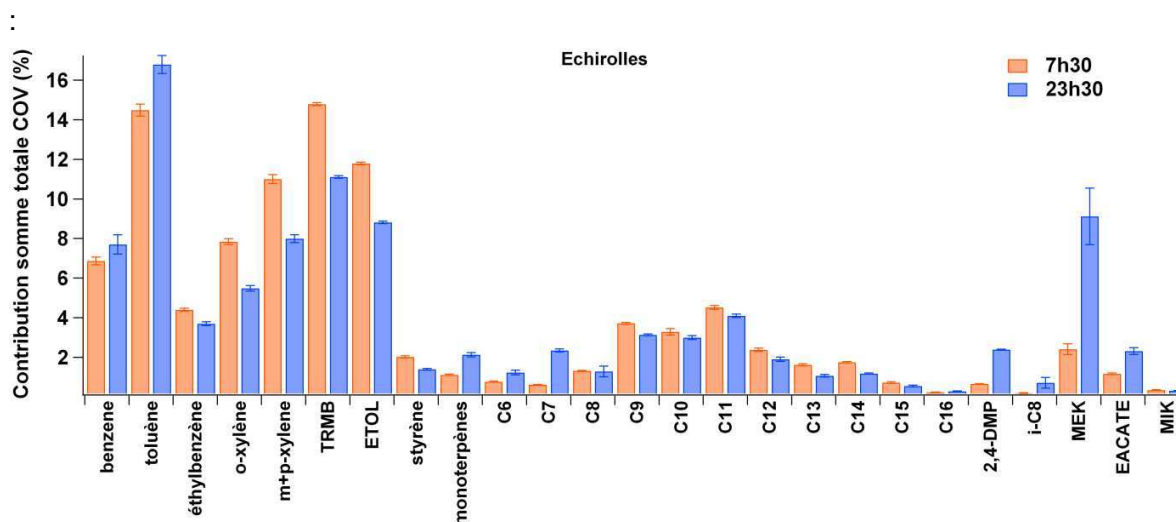


Figure 82: Profil chimique des COV obtenus Echirolles durant la campagne de septembre 2011 pour les deux créneaux horaires sélectionnés

3.2. Composés carbonylés

Les composés carbonylés ont été prélevés avec les mêmes préleveurs automatiques que les COV mais sur des voies différentes. La question se pose donc de savoir si ces données sont elles aussi entachées des mêmes erreurs. Une comparaison bibliographique proposée en annexe H avec quelques études effectuées en bords de route et en sites de fond urbain. La comparaison est faite pour les deux composés carbonylés principaux, que l'on retrouve dans chaque étude faite en site trafic, à savoir le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Les concentrations moyennes mesurées pour ces deux composés dans notre étude sont parmi les plus faibles de la littérature. Cependant, ces concentrations restent du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres études.

Nous pouvons également observer des différences spectaculaires des concentrations selon les études, par exemple pour Shangai entre 1994 (Possanzini et al., 1996), avec 17 ppbv pour le formaldéhyde en juillet et 5.6 ppbv en octobre 2007 (Huang et al., 2008). Pour notre part, nous avons mesuré une concentration moyenne de 1.6 ppbv pour le formaldéhyde sur le site de, en septembre 2011. Nous pourrions avancer l'hypothèse de l'évolution des motorisations durant 17 ans, ce qui a certainement influencé ces concentrations. Cependant, à Berlin en 1996, Thijssse et al ont mesuré une concentration moyenne de 4.5 ppbv de formaldéhyde (Thijssse et al., 1999). De plus, les travaux de Viskari et al en Finlande ont montré que les concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde varient de façon très importante au cours de l'année. En effet, en juillet 1997, ils mesuraient une concentration moyenne de 31.3 ppbv, alors qu'en janvier 1998, une concentration moyenne de 2.1 ppbv était observée (Viskari et al., 2000). Ces diverses études prouvent que la comparaison avec la bibliographie est très délicate, puisque les quantités de composés émis dépendent beaucoup du lieu des prélèvements et de la période de prélèvement notamment. De plus, ces espèces étant secondaires, leur réactivité joue un rôle majeur.

Les profils chimiques des composés carbonylés analysés sont présentés ci-dessous (figure 83 et figure 84). Les composés identifiés et quantifiés avec notre gamme de 176

standards sont au nombre de 13 : formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, butyraldéhyde, benzaldéhyde, isovaléraldéhyde, valéraldéhyde, omp-tolualdéhyde, hexaldéhyde et 2,5-diméthylbenzaldéhyde.

Les composés ayant les concentrations les plus élevées pour les deux sites sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Le ratio Echirolles/Les Frênes est de 1.4 pour le formaldéhyde et de 0.8 pour l'acétaldéhyde. Ces résultats montrent que la source du trafic est peut être l'une des causes de la concentration plus élevée en formaldéhyde à Echirolles qu'aux Frênes, mais on ne peut cependant pas tirer de conclusions formelles compte tenu de la variabilité des écart-types. La présence de l'acétone est particulièrement importante sur le site trafic, mais à nouveau, la variabilité des écart-types nous empêchent de conclure formellement. Les autres composés carbonyles sont présents en proportions très faibles, et beaucoup d'échantillons sont inférieurs à la limite de quantification. Le butyraldéhyde, l'isovaléraldéhyde et le valéraldéhyde ont des concentrations moyennes inférieures à 0.1 ppbv pour les deux sites, à l'exception du butyraldéhyde qui a une moyenne de 0.15 et 0.17 ppbv à Echirolles et aux Frênes respectivement. Ajoutons cependant que l'analyse des corrélations de Pearson des composés carbonyles à Echirolles avec le trafic révèle que l'isovaléraldéhyde a une corrélation significative avec les Poids Lourds et les véhicules légers ($R^2=0.36$, $p<0.01$), le butyraldéhyde et le benzaldéhyde avec les véhicules légers ($R^2=0.30$, $p<0.05$) et l'acétone avec les poids lourds ($R^2=0.28$, $p<0.05$).

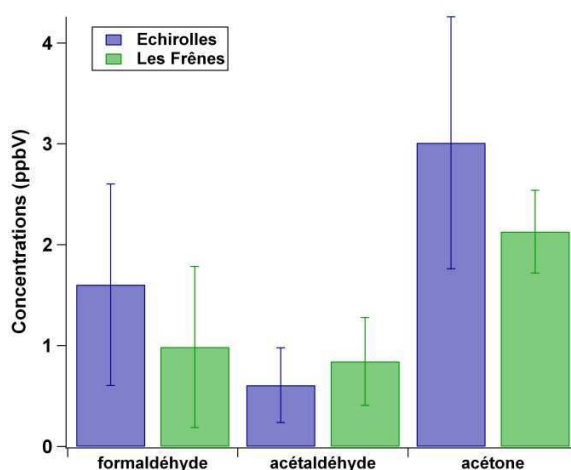


Figure 83: Profils chimiques en concentrations à Echirolles et aux Frênes des trois composés les plus abondants

Les évolutions temporelles sont présentées uniquement pour les trois composés principaux, les autres présentant des concentrations trop faibles (figure 85, figure 86 et figure 87). Sur les trois graphiques, l'influence du weekend orageux et pluvieux est très visible. On observe une chute des concentrations ce jour-là, et les concentrations de la deuxième semaine sont moins élevées, notamment pour le formaldéhyde et l'acétone. On peut également remarquer que la concentration en acétaldéhyde est relativement faible sur le site trafic, par rapport au site de fond urbain. On peut donc supposer que ce composé n'est pas majoritairement émis par la source véhiculaire. De plus, les concentrations de ces trois composés présentent des évolutions périodiques, mais les pics de concentrations ne sont pas réguliers. Il n'y a donc pas une corrélation évidente avec le trafic, ce qui est d'ailleurs confirmé par des coefficients de corrélations inférieurs à 0.2.

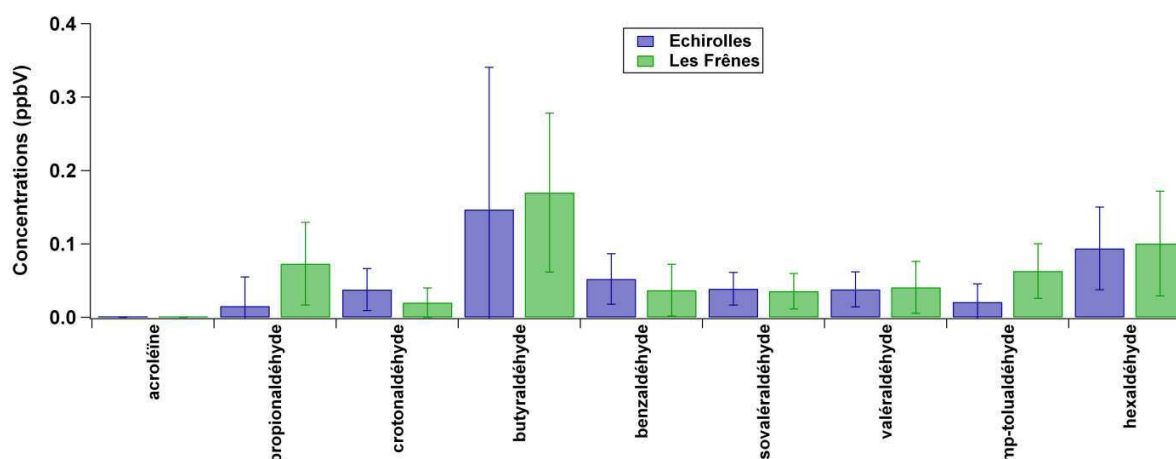


Figure 84: Profils chimiques en concentrations aux Frènes et à Echirolles pour les composés minoritaires

Ces composés sont émis par plusieurs sources dans la troposphère. Ils sont émis par des sources anthropogéniques, mais également formés à partir des réactions d'autres COV avec des radicaux OH notamment. Les COV biogéniques comme les mono-terpènes tels que l'alpha-pinène par exemple, en réagissant avec les radicaux OH forment des composés secondaires tels que le formaldéhyde et l'acétone (Atkinson and Arey, 2003). Au vu des observations précédentes, la formation de composés carbonylés secondaires aurait une influence importante sur les concentrations dans notre étude. De plus, les réactions de photolyses des composés organiques biogéniques ou anthropogéniques en général jouent un rôle probablement important sur la formation du formaldéhyde. Il a été remarqué dans d'autres études que la formation secondaire du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde pouvait être prépondérante sur les émissions primaires sur des sites urbains (Huang et al., 2008; Possanzini et al., 2007). Rappelons aussi que la campagne a été effectuée au mois de septembre, pendant lequel il a fait beau et les températures étaient élevées (25-30°C).

Les composés carbonylés se dégradent par photolyse. Ils sont une source non négligeable de radicaux OH. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde en particulier ont un temps de vie assez court (de l'ordre de 4 et 8h respectivement) avant d'être photolysés (cf chapitre 1), contrairement à l'acétone qui lui a un temps de vie relativement long (60 jours). Ceci peut expliquer en partie pourquoi la concentration en acétone la première semaine est particulièrement élevée à Echirolles: elle s'est accumulée petit à petit dans l'atmosphère.

La comparaison de ces profils chimiques avec ceux obtenus sur banc montre une similarité dans le fait que les composés principaux émis sont bien le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Cependant, la présence particulièrement importante de l'acétone sur le site trafic ne se retrouve pas dans les profils chimiques des véhicules diesel et essence. Une autre source (primaire ou secondaire) serait donc à l'origine de cette concentration élevée.

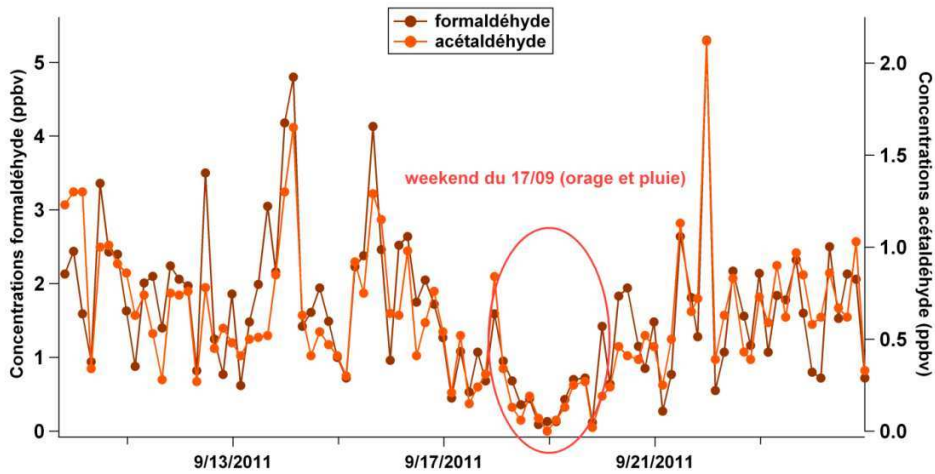


Figure 85: Evolutions temporelles du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à Echirolles

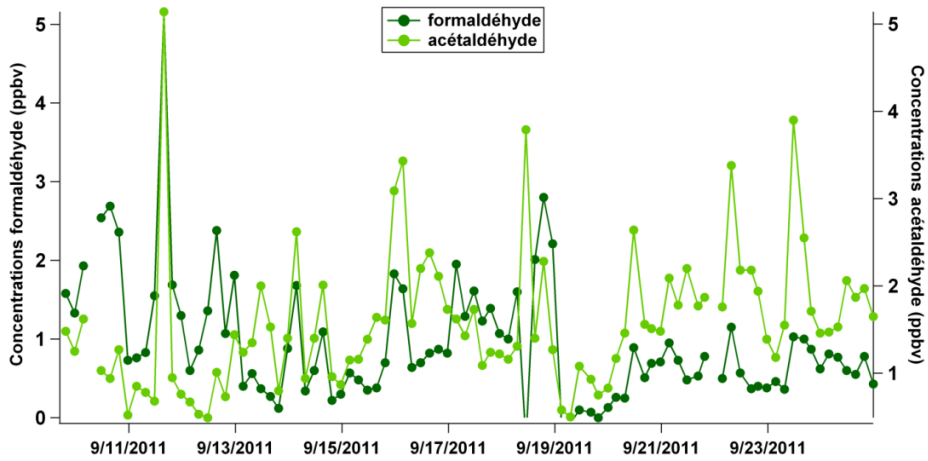


Figure 86: Evolutions temporelles du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde aux Frênes

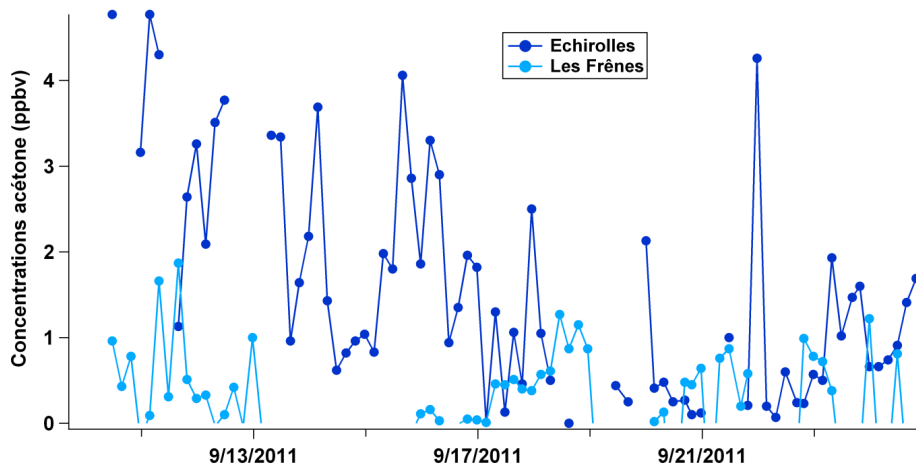


Figure 87: Evolution temporelle de l'acétone pour les deux sites

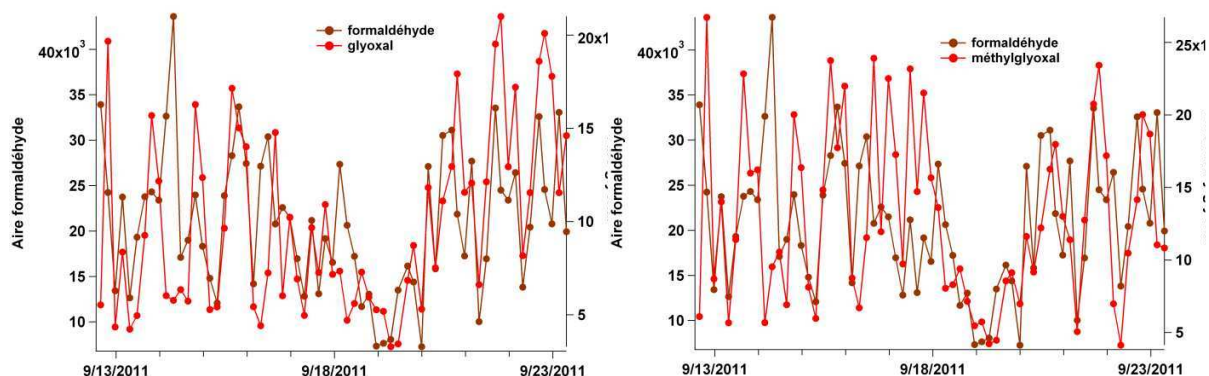


Figure 88: Evolution temporelle du formaldéhyde et du méthylglyoxal à Echirolles

Notre supposition concernant l'origine importante de la source secondaire des composés carbonylés a été vérifiée en identifiant le glyoxal et le méthylglyoxal dans nos échantillons. Le glyoxal est le plus petit dicarbonyl dans l'atmosphère (Volkamer et al., 2001). De plus, il a une durée de vie relativement courte (env 1.3h) avec une variation diurne très rapide (Volkamer et al., 2005). Le terme "di" (dicarbonyl) signifie dimère, indiquant que le glyoxal a deux sites réactifs. Il peut donc s'associer avec une ou deux molécules DNPH. Le glyoxal monomère (associé avec une seule molécule DNPH) est plus difficile à détecter car il se trouve à l'état de trace. Cependant, les pics du glyoxal dimère (associé avec deux molécules de DNPH) et du méthylglyoxal sont clairement visibles.

La durée de vie du glyoxal dépend en grande partie de la présence des radicaux OH dans l'atmosphère. Ceux-ci étant principalement produits par la photolyse du formaldéhyde, l'évolution de ces deux composés a été tracée pour nos séries de mesure. Les graphiques présentés (figure 88) illustrent bien cette hypothèse, présentant des pics entre 15h30 et 19h30 et des concentrations plus basses durant la nuit. Cette tendance est également observée pour l'acétaldéhyde et l'acétone. La corrélation de Pearson obtenue pour le formaldéhyde avec le glyoxal est $R^2=0.47$ ($p<0.01$) et avec le méthylglyoxal $R^2=0.38$ ($p<0.01$).

Notre solution de standards ne contenant pas le glyoxal ni le méthylglyoxal, nous ne l'avons quantifié très approximativement avec la gamme étalons d'un composé de poids moléculaire le plus proche (2,5-diméthylbenzaldéhyde), mais les résultats étant très approximatifs, nous ne les présentons pas ici. Nous présenterons simplement les aires d'intégration. Le glyoxal et le méthylglyoxal sont significativement corrélés (coefficient de Pearson de 0.71, $p<0.01$). Nous avons tracé également les aires obtenues du méthylglyoxal obtenu sur cartouches en fonction de la concentration de ce même composé pour le méthylglyoxal obtenu avec le PTR-ToF-MS (figure 89). La corrélation de Pearson donne un coefficient R^2 de 0.38 ($p<0.01$), ce qui n'est pas excellent. Le méthylglyoxal possédant des di- et mono-dérivés, il n'est peut-être pas complètement dérivatisé sur la cartouche.

En conclusion, la compréhension des évolutions de concentrations des composés carbonylés sur le site trafic s'avèrent relativement complexe. Nous avons observé des concentrations significativement plus élevées en formaldéhyde et acétone sur le site trafic par rapport au site de fond urbain, mais elles ne sont pourtant pas corrélées avec les heures de pointe du trafic routier. De plus, les profils chimiques ne montrent pas de tendance propre au trafic. Ceci nous amène à considérer d'autres sources de composés carbonylés,

importantes également à cette époque de l'année, comme la formation secondaire de ces espèces par dégradation d'autres COV, notamment les COV biogéniques. Ces observations conduisent au fait que les composés carbonylés ne sont pas de bons traceurs des émissions véhiculaires, impliquant la difficulté de séparer les sources sur le site trafic avec ces composés.

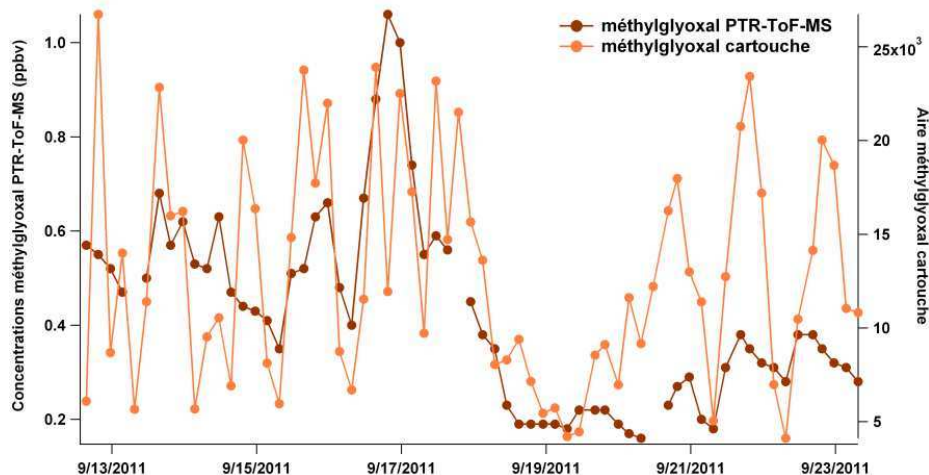


Figure 89: Evolution temporelle et comparaison du méthylglyoxal cartouche/PTR-ToF-MS

4. Phase particulaire

4.1. Distribution en tailles des particules

Les distributions granulométriques des particules en nombre et en volume (supposé proportionnel à la concentration massique) au bord de la rocade sud (Echirolles) sont présentées avec les figure 90 et figure 91. Ces distributions montrent des différences selon les créneaux horaires tout au long de la journée, avec les plus grands nombres de particules pour les créneaux 7h30-11h30, 15h30-19h30 et 19h30-23h30, et la plus grande masse de particules pour le créneau de 7h30-11h30. Les différences entre les créneaux horaires sont cependant plus clairement visibles pour la distribution en volume des particules plutôt qu'en nombre, pour le mode super micronique. Comme observé traditionnellement dans presque tous les types d'environnements, la distribution en nombre est dominée par les particules les plus fines (<0.1 μm), alors que la distribution en masse est dominée par les particules les plus grosses (>1 μm).

Les particules en nombre ayant un diamètre inférieur à 50 nm (nano) sont mieux corrélées avec les émissions des poids lourds (coefficient de Pearson $R^2=0.44$, $p<0.01$) qu'avec celles des véhicules légers ($R^2=0.2$, non significatif). Les particules de diamètre entre 100 nm et 1 μm (fine) en nombre sont mieux corrélées avec les véhicules légers ($R^2=0.47$, $p<0.01$) qu'avec les Poids-Lourds ($R^2=0.30$ $p<0.05$). Les particules grossières (coarse) ne sont pas corrélées avec le trafic. Rappelons que ces corrélations ne sont pas faites avec les émissions mais avec le nombre de véhicules.

Comme nous l'avons vu précédemment les deux pics de trafic se situent entre 7h30 et 11h30 et entre 15h30 et 19h30. La distribution granulométrique en volume montre effectivement que les concentrations de particules les plus importantes se retrouvent dans ces deux créneaux horaires, avec un maximum pour le créneau de 7h30-11h30. Les concentrations les plus faibles sont observées pour le créneau 23h30-3h30, pour lequel le trafic est le plus faible. Pour les particules les plus grosses, on observe que les concentrations les plus faibles sont observées pour le créneau 15h30-19h30 et non pour le créneau 23h30-3h30. Cependant, l'incertitude sur le calcul du volume total est plus élevée pour ce mode à cause du faible nombre de particules.

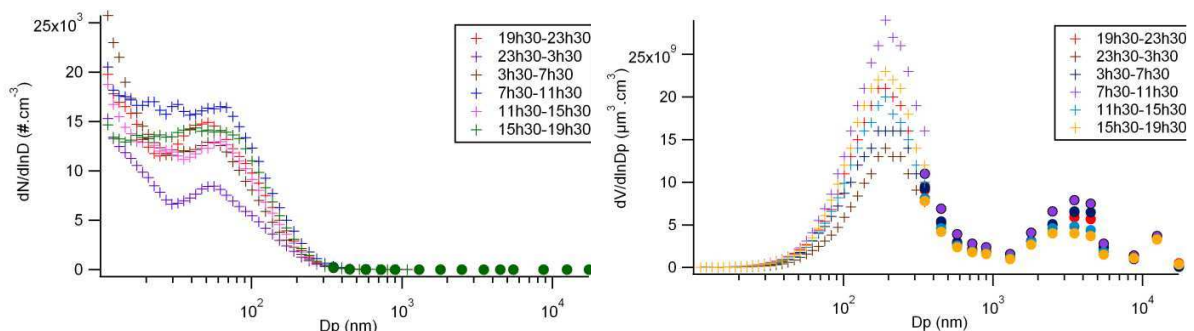


Figure 90: Distributions granulométriques des particules en nombre et en volume en bord de route à Echirolles moyennées sur les créneaux horaires de 4h pour les jours ouvrés. Les croix sont les valeurs obtenues par SMPS et les ronds par OPC.

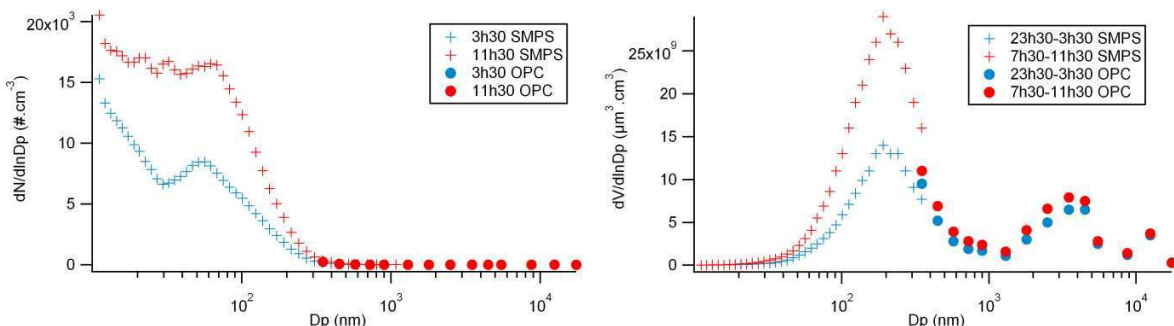


Figure 91: Distributions granulométriques des particules en nombre et en volume en bord de route à Echirolles moyennées sur deux créneaux horaires de 4h pour les jours ouvrés.

En conclusion, les particules de tailles inférieures à 1 μm sont très influencées par le trafic pour ce site de mesure et, avec un pic modal vers 200 nm, elles pourraient être très majoritairement liées aux émissions à l'échappement. Au contraire, on s'aperçoit que les particules de diamètre entre 1 et 10 μm sont moins influencées par le trafic, avec des concentrations les plus faibles ne correspondant pas à un minimum de trafic, bien que les concentrations les plus élevées correspondent bien à un pic de trafic. De plus, aucune corrélation de ce mode avec le trafic n'a été trouvée ($R^2 < 0.1$), ce qui avait déjà été montré par Charron et Harrison (Charron and Harrison, 2005). En première approximation, on peut penser que la remise en suspension par le trafic (qui devrait conduire à un mode dans cette gamme de taille) présente une influence moindre que les émissions directes sur ce site de la Rocade de Grenoble.

Cela dit, ces observations indiquent qu'une discussion sur les espèces chimiques des PM liées aux émissions véhiculaires peut avantageusement être basée sur les prélèvements des deux créneaux horaires: l'un présentant une densité de trafic importante (7h30-11h30) et l'autre très faible (23h30-3h30).

4.2. Lien entre mesures on-line et off-line pour l'étude de sources trafic

4.2.1. Lien entre BC et la taille de particules

Nous avons vu précédemment que les concentrations de particules semblent bien reliées à l'évolution du trafic, notamment en ce qui concerne les particules de diamètre compris entre 100 et 1000 nm, mode que l'on appellera "particules fines" par la suite. La figure 92 présente l'évolution des concentrations du black carbon (BC, issu des mesures de MAAP) et des concentrations en volume du mode accumulation (correspondant aux "particules fines"), moyennées sur les pas de 4h correspondant aux prélèvements des PM₁₀ durant la campagne. Les deux évolutions sont très similaires et le coefficient de Pearson R² donne une valeur de 0.91. Les évolutions de concentration en volume des modes "nano" (Dp < 50nm) et "ultrafine" (50 < Dp < 100 nm) présentent également de fortes similarités avec celles de BC, avec des coefficients de Pearson R² de 0.84 et 0.95, respectivement. A contrario, la figure 93 présente l'évolution du BC avec cette fois celle du mode "Coarse" (gros) pour des particules ayant des diamètres compris entre 1 µm et 10 µm. Cette fois-ci, les deux évolutions présentent de nombreuses différences et le coefficient de Pearson R² est de 0.31 (p<0.05).

BC est un traceur connu du trafic routier. Son excellente corrélation avec la concentration en volume des particules fines soutient encore l'hypothèse que les particules de ce mode sont bien corrélées avec le trafic, et qu'elles proviennent sur ce site en très grande majorité des émissions véhiculaires à l'échappement de la Rocade. A contrario, la faible corrélation de BC avec le mode grossier est probablement due au fait que si les poussières mises en resuspension en font partie, elles sont soumises aux paramètres externes tels que la météo (pluie, sécheresse...). D'autres sources sont également à prendre en compte.

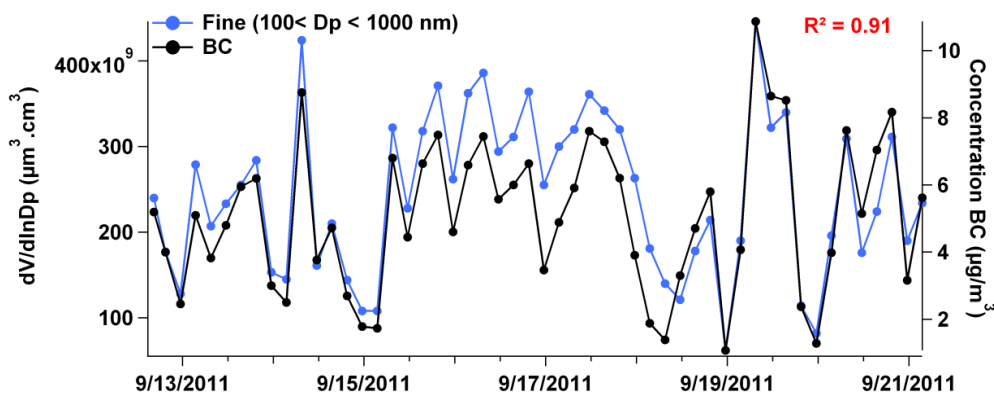


Figure 92: Evolutions de la concentration des particules du mode Fine et du BC durant la campagne de septembre 2011 à Echirrolles

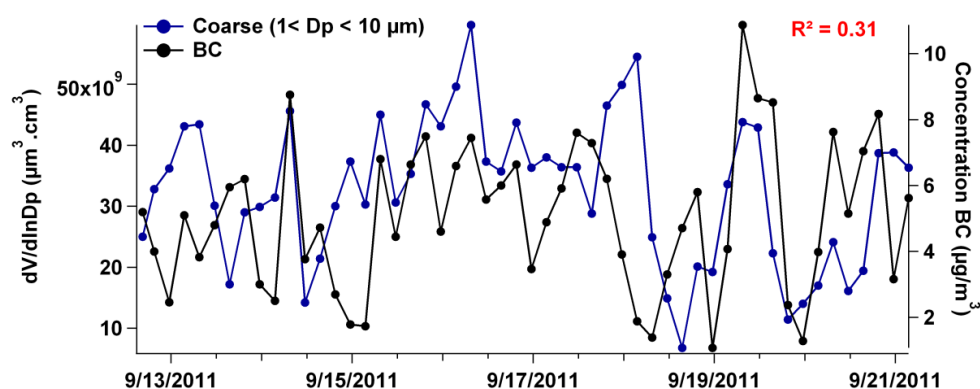


Figure 93: Evolutions de la concentration des particules du mode Fine et du BC durant la campagne de septembre 2011 à Echirolles

4.2.2. Corrélation de BC avec le trafic

Pour tenter d'aller plus loin dans un début d'identification des sources trafic, nous avons tracé l'évolution des concentrations de BC avec celles des flux de véhicules légers (VL) et la somme des poids lourds (PL) et bus (figure 94), puis en faisant la distinction entre véhicules diesel et essence pour les véhicules légers (figure 95). Ces deux figures mettent bien en évidence les pics de concentration de BC visibles le matin principalement. Aucun pic matinal n'est visible durant le weekend (17 et 18/09/11). La concentration de BC décroît fortement la nuit, lorsque les flux de véhicules décroissent également. Cependant, on observe une décroissance beaucoup moins visible de la concentration de BC durant les nuits du jeudi au vendredi (15-16/09) et du vendredi au samedi (16-17/09), que nous n'expliquons pas.

La première figure donne une corrélation de Pearson R^2 de 0.56 ($p < 0.01$) entre BC et les VL, et de 0.43 ($p < 0.01$) entre BC et les PL + Bus. Cela suggère en première approximation que le BC est plus étroitement liée avec les émissions des véhicules légers. Cette hypothèse est confortée par l'évolution observée sur le weekend des 17 et 18, où le trafic poids lourds est quasi nul alors les concentrations de BC évoluent nettement comme un jour de semaine, en suivant le flux des véhicules légers. Il en est de même sur le premier jour présenté sur cette figure qui est un dimanche. A contrario, les évolutions des concentrations de BC ne peuvent pas être attribuées à cette seule variable, dans la mesure où on note des changements de concentrations certains entre des jours où les flux de véhicules légers sont très similaires.

Les corrélations calculées à partir des données présentées avec la figure 95 donnent des coefficients R^2 de 0.41 entre BC et les véhicules essence et 0.46 entre BC et les véhicules diesel. Cependant, la très forte corrélation existant entre les flux de véhicules diesel et essence ne permet pas de les distinguer significativement. Une reconstruction de BC est proposée à la figure 96, à partir du nombre de véhicules légers et du nombre de Poids-Lourds + Bus. Le coefficient de corrélation de Pearson R^2 est de 0.51 entre le BC reconstruit et le BC mesuré. Les coefficients trouvés pour a et b sont significatifs, mais l'ordonnée à l'origine ne l'est pas ($p = 0.129$). La régression linéaire n'est pas mauvaise mais pourrait sans doute être améliorée en prenant en compte les émissions et non les concentrations, ce qui nous permettrait de nous affranchir de la dilution atmosphérique. Ceci

fera l'objet d'un travail ultérieur et pourrait donner des estimations de concentrations de BC intéressantes à partir de la composition du trafic.

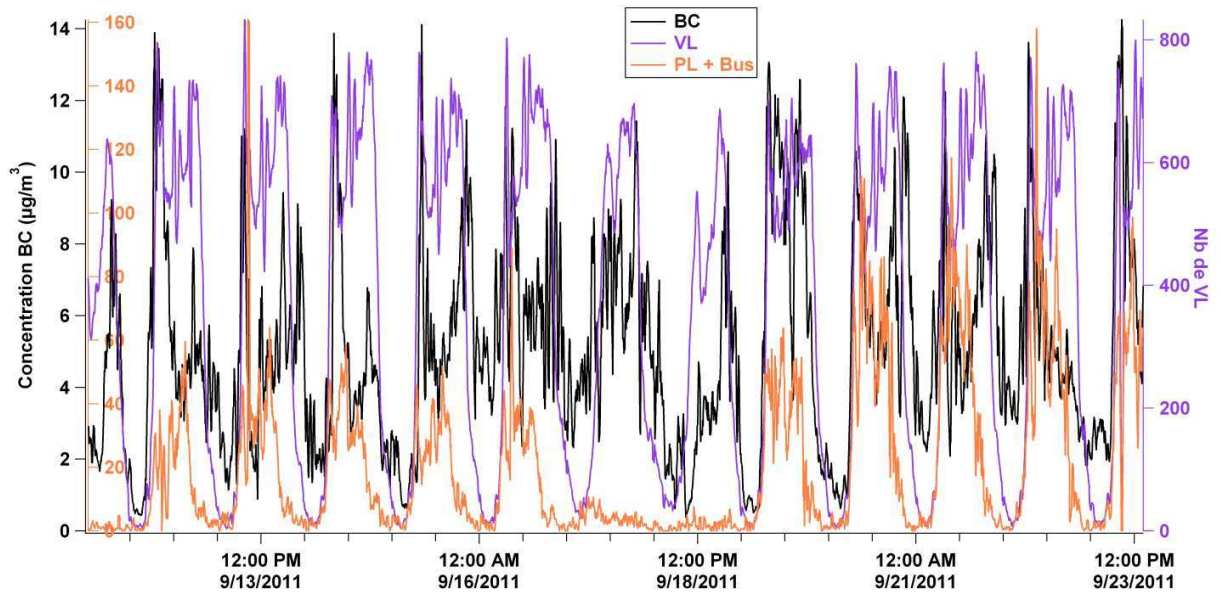


Figure 94: Evolution de BC et du trafic (VL et PL) tout au long durant la campagne de septembre 2011

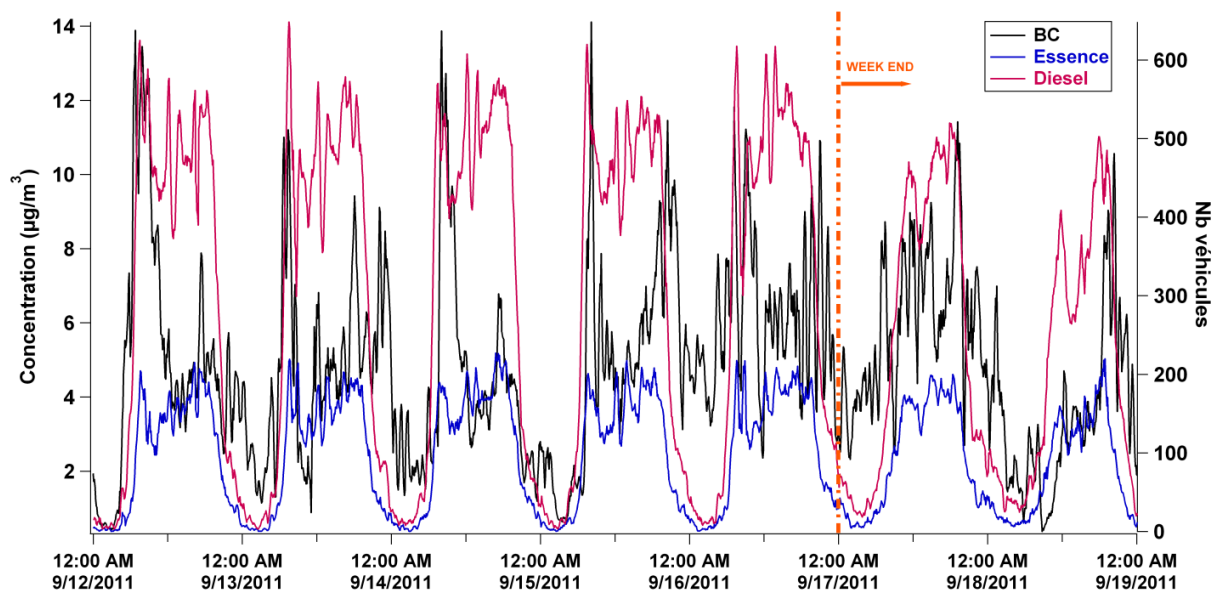


Figure 95: Evolution de BC et du trafic (VL essence et diesel) tout au long durant la campagne de septembre 2011

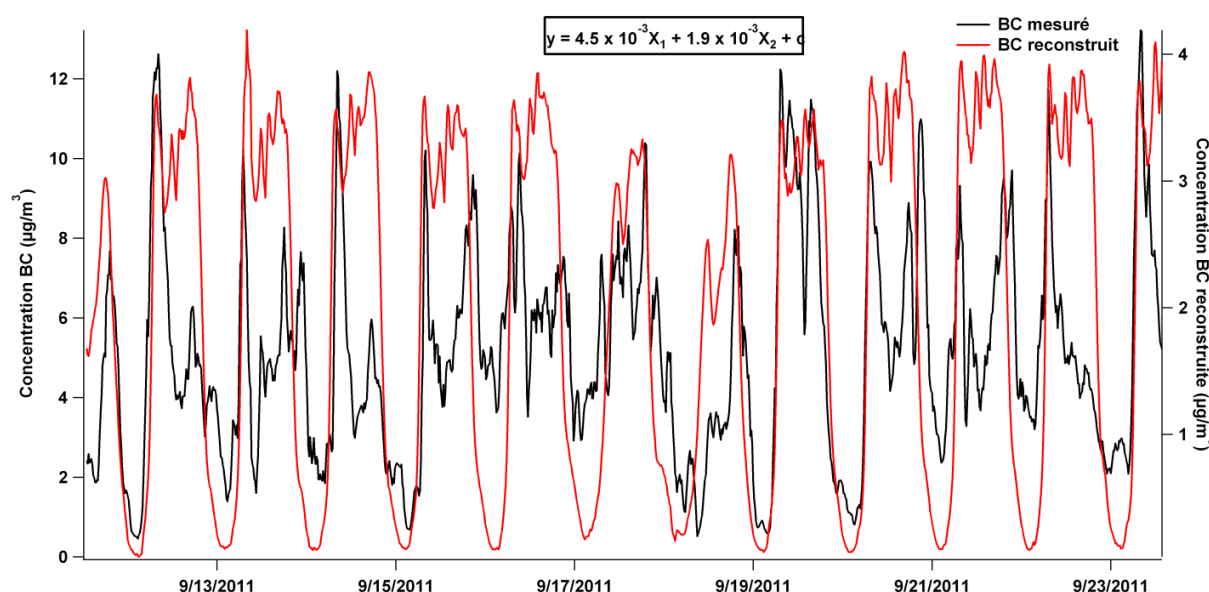


Figure 96: Comparaison du BC mesuré avec le BC reconstruit par régression linéaire à deux variables ($y=ax_1+bx_2+c$), avec x_1 les poids-lourds + bus et x_2 véhicules légers.

Les corrélations significatives ($p < 0.01$) de BC avec le trafic nous permettent de montrer que l'utilisation des instruments on-line comme le MAAP pour enregistrer les concentrations de BC en fonction du trafic apportent indéniablement des informations intéressantes dès lors qu'elles sont couplées avec des données trafic. On peut ainsi montrer que les émissions des véhicules légers (et en particulier les diesel, compte tenu des facteurs d'émission bien plus élevés que pour les motorisations essence) sont certainement impliquées au premier chef dans les évolutions de concentration, sans doute plus que celles des poids lourds. On voit cependant que les évolutions de concentrations, si elles sont très liées avec les évolutions des flux véhiculaires, sont aussi conditionnées pas d'autres paramètres que nous ne maîtrisons pas ici dans la mesure où les relations sont non linéaires. On voit par exemple que ces concentrations diminuent fortement les après-midi, alors que le trafic reste élevé.

Le paragraphe suivant compare BC et EC, c'est-à-dire les données on-line avec les données off-line.

4.2.3. Corrélation de BC et EC

Les observations précédentes ont pu mettre en relation le BC avec l'évolution du trafic. BC est mesuré par le MAAP qui donne des mesures toutes les trente secondes (figure 97). Cet instrument est donc, comme nous l'avons vu, très adapté si on veut avoir une connaissance précise de l'évolution de BC en fonction du trafic.

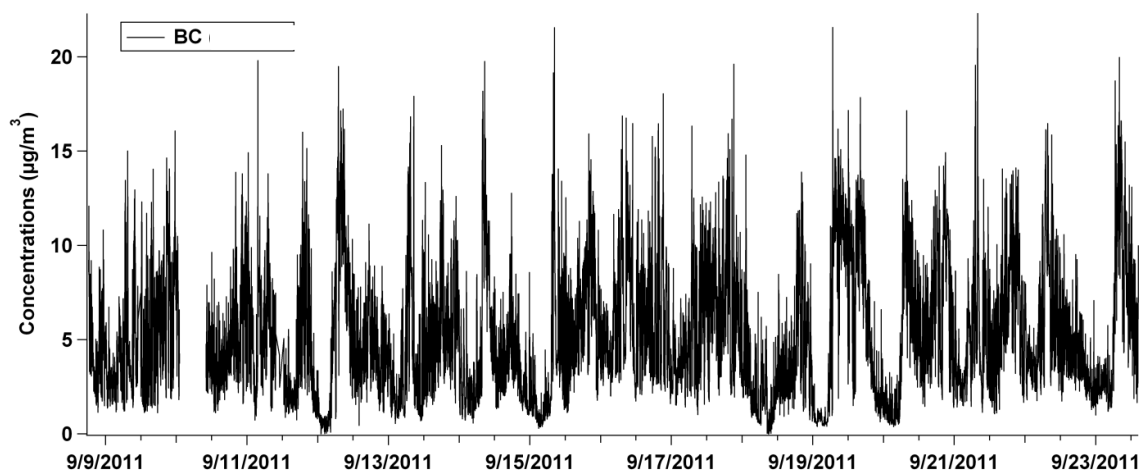


Figure 97: Evolution temporelle du BC tout au long de la campagne de septembre 2011

Les prélèvements sur filtres permettent quant à eux la spéciation chimique de la matière particulaire, dont la mesure du carbone élémentaire (EC). La différenciation entre EC et BC est basée sur le choix de la technique de mesure. BC est mesuré grâce à ses propriétés optiques alors que la mesure d'EC fait aussi intervenir ses propriétés thermiques. De plus, le terme "EC" est utilisé dans la législation relative à la qualité de l'air ambiant, à cause du développement de la technique "thermo-optique", plus largement commercialisée que les techniques de mesure de BC.

La comparaison entre les deux techniques de mesures est proposée avec la figure 98, pour laquelle les mesures de BC ont été moyennées sur les pas de temps des filtres. Les deux évolutions présentent une similarité quasiment parfaite, avec un coefficient de Pearson R^2 de 0.97 ($p < 0.01$). EC a une concentration légèrement plus élevée que le BC (donner ici l'équation de régression), impliquant que soit le MAAP sous-estime légèrement les valeurs de BC par rapport à la technique off-line, ou que l'analyseur thermo-optique surestime légèrement les valeurs d'EC. Rappelons que le MAAP mesure les PM_{10} . La majeure partie du carbone élémentaire se trouve donc dans les PM_{10} . Dans leur étude de comparaison des différentes méthodes de mesure du BC et EC, en particulier la mesure avec le MAAP et par l'analyseur thermo-optique Hitzemberger et al rapportent des résultats similaires (Hitzemberger et al., 2006).

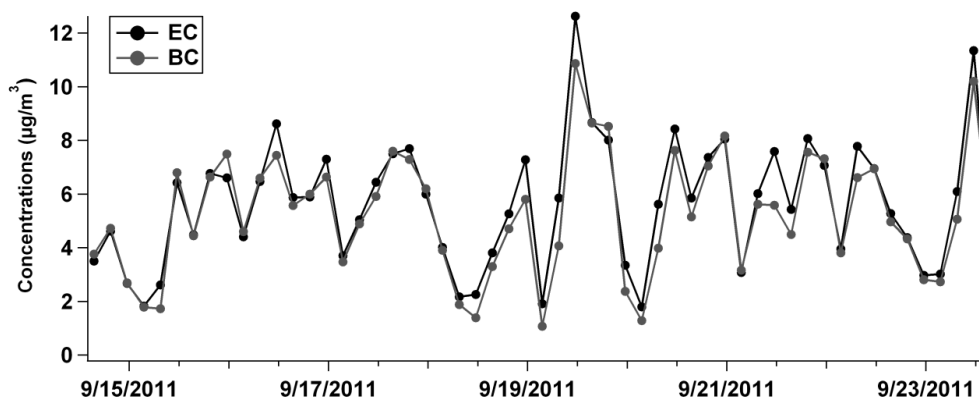


Figure 98: Comparaison des mesures de BC et d'EC

Une comparaison bibliographique des concentrations moyenne d'EC ou de BC est effectuée avec quelques résultats assez récents de mesure sur des sites influencés par le trafic (tableau 19). La concentration moyenne en EC obtenue dans notre étude fait partie des valeurs hautes de la littérature. Hueglin et al (2005) et Amato et al (2009) rapportent une valeur de 5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Berne et 5.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Barcelone respectivement, Reche et al (2011) rapportent une valeur moyenne de 7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Marylebone Road en Angleterre et Ntziachristos et al rapportent une valeur moyenne de 3.2 à Los Angeles (Hueglin et al., 2005; Ntziachristos et al., 2007; Reche et al., 2011). Les plus faibles valeurs sont données par Kudo et al (2012), à Berlin et à Saitama, avec 2.2 et 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement (Kudo et al., 2012). En France, des mesures faites en août 1997 près du périphérique parisien (8 voies) présentent une valeur de BC de 14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ruellan and Cachier, 2001). Ces valeurs sont relativement dispersées mais dépendent fortement de la technique de mesure utilisée, du site de prélèvement, du flux du trafic et également du parc automobile roulant, ce qui peut expliquer la diminution observée entre 1999 et 2009 en suisse par Hueglin et al et Reche et al, ainsi que la valeur de BC particulièrement élevée à Paris.

La concentration moyenne d'EC à Echirolles est plus élevée qu'au Rondeau (étude salage). Durant la campagne, la gamme des valeurs d'EC à Echirolles était beaucoup plus étendue que celle du Rondeau (conditions salage) (1 à 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 2 à 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement). En effet, il est possible de suivre l'évolution d'EC en fonction des pics du trafic à Echirolles puisque les prélèvements étaient de durée beaucoup plus courte qu'au Rondeau. Les concentrations en EC sont donc beaucoup plus variables sur 4h que sur 24h.

EC ou BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Paramètres	Site trafic	Flux véhicules/jour	Périodes de prélèvement	Références
14.3	Aethalomètre	Périphérique (Paris)	160 000	août 1997	Ruellan et al, 2000
5.6	Filtre (PM ₁₀)	Berne (Suisse)	centre ville	avril 1998-mars 1999	Hueglin et al, 2005
3.2	Filtre (PM _{2.5})	Los Angeles	150 000-200 000	fév-avril 2006	Ntziachristos et al, 2007
5.8	Filtre (PM ₁₀)	Barcelone	106 000	fév-avril 2009	Amato et al, 2009
7.8	Aethalomètre	Marylebone Road	80 000	2009	Reche et al, 2011
3.5	MAAP	Berne (Suisse)	20 000-30 000	2009	Reche et al, 2011
2.3	Filtre (PM _{2.5})	Saitama (Japon)	-	juil-août 2009	Kudo et al, 2012
2.2	Filtre (PM _{2.5})	Berlin	-	juil-août 2009	Kudo et al, 2012
3.6	Filtre (PM ₁₀)	Rocade sud	95 000	fév-mars 2012	Cette étude (salage)
5.8	Filtre (PM ₁₀)	Rocade sud	95 000	septembre 2011	Cette étude

Tableau 19: Comparaison des valeurs moyennes d'EC ou de BC avec des travaux antérieurs.

En conclusion, nos valeurs rentrent bien dans la gamme des concentrations mesurées, avec cependant une petite hausse par rapport aux valeurs déjà trouvées précédemment dans la littérature, qui pourrait s'expliquer par le parc constitué majoritairement de véhicules diesel en France. De plus, les deux techniques de mesure sont très comparables, ce qui permet d'utiliser BC comme lien entre les mesures on-line et les mesures off-line sur filtre. Les mesures de EC, avec des concentrations élevées qui rendent la séparation entre EC et OC difficile dans certains cas, sont donc a priori d'une très bonne qualité ce qui les rend utilisables également comme traceur des émissions véhiculaires à l'échappement. Cela confirme aussi que les mesures sur filtre permettent également la recherche de traceurs du

trafic. La suite de ce chapitre est consacrée aux résultats de la spéciation chimique des filtres prélevés sur la rocade sud de Grenoble.

4.3. Etude de la matière particulaire (PM₁₀ et PM_{2.5})

4.3.1. Evolutions temporelles

Les concentrations moyennes de PM₁₀ et de PM_{2.5} durant la campagne à Echirolles étaient de 23.9 ± 8.5 et 18.9 ± 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement. Celles mesurées aux Frênes ont été de 19 ± 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et de 14.9 ± 4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement. En termes de directives européennes, il n'y a eu aucun jour de dépassement de la valeur limite imposée, durant la campagne. Les différentes évolutions temporelles sont présentées avec la figure 99. Les concentrations obtenues pour les PM₁₀ et PM_{2.5} sont dans les deux cas quasiment tout le temps supérieures à Echirolles par rapport aux Frênes, avec très peu de situations où l'inverse est observé. Ceci est en accord avec les typologies des deux sites, avec un enrichissement de 20% pour le site trafic. Cependant, l'incrément n'est que de 20%, contrairement à ce que l'on aurait pu s'attendre avec un site très marqué véhiculaire. En effet, l'enrichissement trouvé entre un site de fond urbain à Londres et un site trafic et en suisse était de 40% environ (Hueglin et al., 2005; Putaud et al., 2010; Reche et al., 2011). Les concentrations de ces sites trafic en PM₁₀ étaient de 40.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour Berne et de 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour Maryleboneroad en moyenne annuelle et de 24.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour Zürich (site de fond urbain) et de 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le site de fond urbain de Londres. Les concentrations des sites trafic sont donc plus élevées que celles trouvées au bord de la rocade sud de Grenoble, mais les concentrations du fond urbain sont sensiblement les mêmes. Il s'agit cependant d'une moyenne sur deux semaines, alors que les valeurs rapportées dans la bibliographie sont des valeurs de moyennes annuelles. Les concentrations présentent une périodicité très marquée, plus à Echirolles qu'aux Fresnes puisque on note un pic de concentration sur le site trafic pour chaque créneau horaire 7h30-11h30, ce qui n'est pas le cas pour le site de fond urbain. Ainsi, à Echirolles, les concentrations de PM sont donc assez nettement reliées au trafic, notamment aux heures de pointes, ce qui est confirmé par le coefficient de corrélation R^2 de 0.7 entre PM₁₀ et EC, malgré la plus faible corrélation de $R^2=0.3$ entre PM₁₀ et nombre total de véhicules, qui est du reste normale compte tenu de la nature des données. La pluie durant le weekend au milieu de la campagne a également un impact très visible sur les concentrations, pour les deux sites.

Remarquons que la concentration en PM₁₀ au Rondeau durant la campagne de février-mars 2012 était de 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est nettement plus élevé qu'à Echirolles. De plus, les valeurs de PM₁₀ au Rondeau sont rangées entre 22 et 94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, alors qu'à Echirolles elles sont entre 5 et 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui prouve l'influence non négligeable des conditions de salage à cette époque sur les particules.

Cependant, une excellente corrélation a été trouvée entre les deux sites, avec un coefficient de 0.84 et 0.79 pour les PM₁₀ et PM_{2.5} respectivement, indiquant une influence dominante des processus régionaux (sources, évolution, et dynamique du transport atmosphérique) sur les concentrations, malgré un impact très visible de la source véhiculaire à Echirolles. La différence de corrélation entre les PM₁₀ et PM_{2.5} provient peut être justement du fait que la source trafic a plus d'influence sur les PM_{2.5} que sur les PM₁₀, impliquant une moins bonne corrélation de cette fraction de PM entre Echirolles et Les

Frênes. Par contre, les coefficients de corrélation de Pearson entre les PM_{10} et $PM_{2.5}$ à Echirolles et aux Frênes donnent quand même des valeurs R^2 de 0.96 et 0.94 respectivement. Cette forte connexion entre les deux fractions de PM a déjà été observée de nombreuses fois pour différents sites (Gehrig and Buchmann, 2003; Marcazzan et al., 2001; Querol et al., 2001).

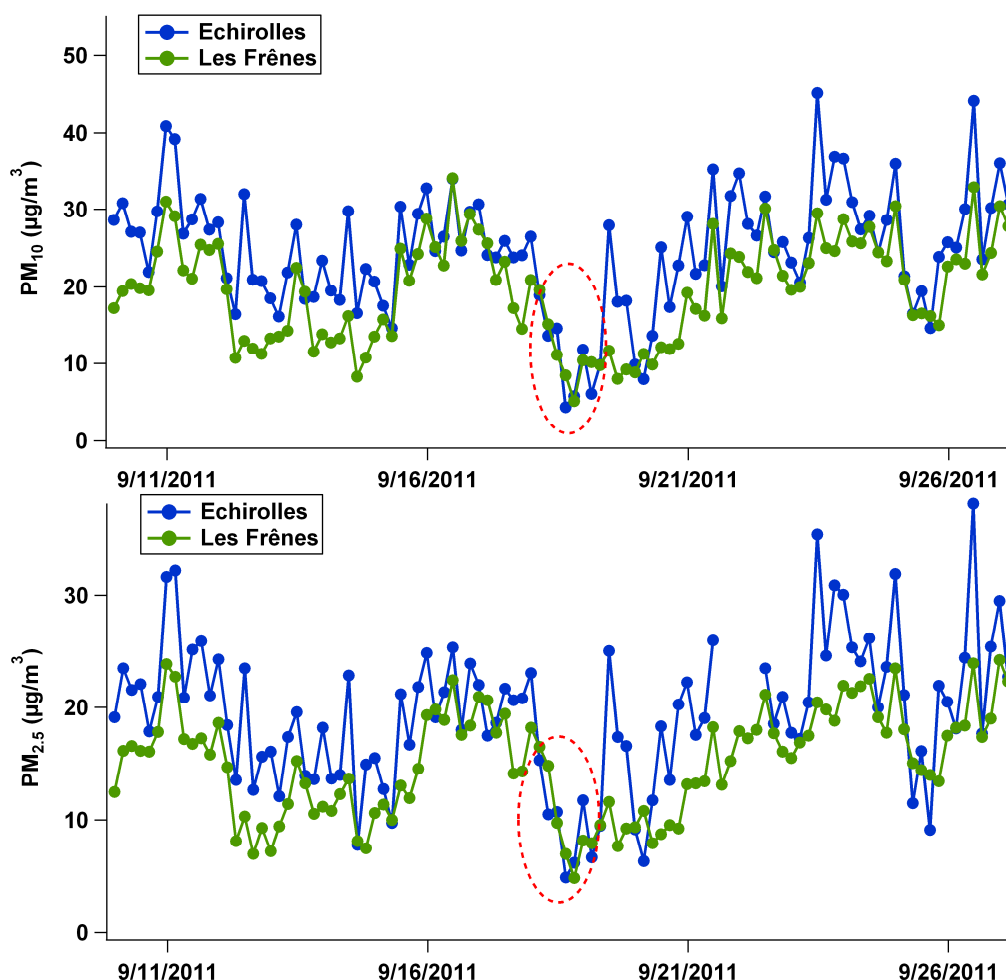


Figure 99: Evolutions temporelles de PM_{10} et $PM_{2.5}$ durant la campagne à Echirolles et aux Frênes. Le cercle rouge met en évidence le weekend du 17-18/09/11.

En conclusion, les PM_{10} et $PM_{2.5}$ sont marquées par l'influence de processus à la fois régionaux et locaux. En effet, l'incrément des concentrations à Echirolles d'environ 20% par rapport au site de fond urbain ainsi que l'évolution périodique des concentrations montrent que la source trafic a une influence importante sur ce site. Une forte corrélation a été trouvée entre les PM_{10} à Echirolles et aux Frênes, ainsi qu'entre les $PM_{2.5}$, montrant cependant l'influence relativement importante des autres sources régionales et urbaines, ainsi que des processus atmosphériques pour déterminer les concentrations mesurées sur les deux sites.

4.3.2. Bilans de masse des PM_{10}

Les bilans de masse des espèces chimiques mesurées dans les PM_{10} sont présentés avec la figure 100 pour Echirolles et Les Frênes, durant la semaine du 19 au 23 septembre, semaine pour laquelle les deux jeux de données sont complets. La masse de PM_{10} identifiée

est de 79% à Echirolles et de 65 % aux Frênes. La contribution majeure à la masse des PM_{10} est obtenue pour la matière organique (OM), avec des fractions de la masse totale de 27% à Echirolles et de 31% aux Frênes. La seconde fraction majeure à Echirolles est donnée pour le carbone élémentaire, avec 25.6% de la masse totale, contre seulement 9.1% aux Frênes. La contribution des métaux est également plus importante à Echirolles, avec 13% de la masse contre 10% aux Frênes. La contribution des ions majeurs, sulfate, ammonium et nitrate, à la masse totale est globalement plus importante aux Frênes qu'à Echirolles, avec 7.2%, 2.4%, 2.4% respectivement pour le premier et 4.9%, 1.5% et 2.3% respectivement pour le second.

La fraction de matière non identifiée peut avoir plusieurs explications. Les facteurs de conversion utilisés pour calculer OM à partir d'OC sont des facteurs théoriques et non calculés directement pour cette campagne. Nous avons choisi un facteur de 1.2 pour le site d'Echirolles, car il est largement influencé par les émissions véhiculaires, et un facteur de 1.4 pour le site des Frênes, typique d'un aérosol urbain (Chirico et al., 2011; Haddad, 2011; Turpin and Lim, 2001).

Une autre partie de cette fraction non identifiée est celle associée aux espèces élémentaires non mesurées (silicium etc.) ainsi qu'aux oxydes de l'ensemble de ces espèces métalliques.

Enfin, les calculs des contributions de chaque espèce chimique déterminée sur filtre (DA80) ont été faits par rapport à la masse totale obtenue par FDMS. Les méthodes de mesures TEOM-FDMS et préleveur DA80 sont des techniques différentes, entraînant des incertitudes de mesures, en particulier pour les espèces volatiles et semi-volatiles.

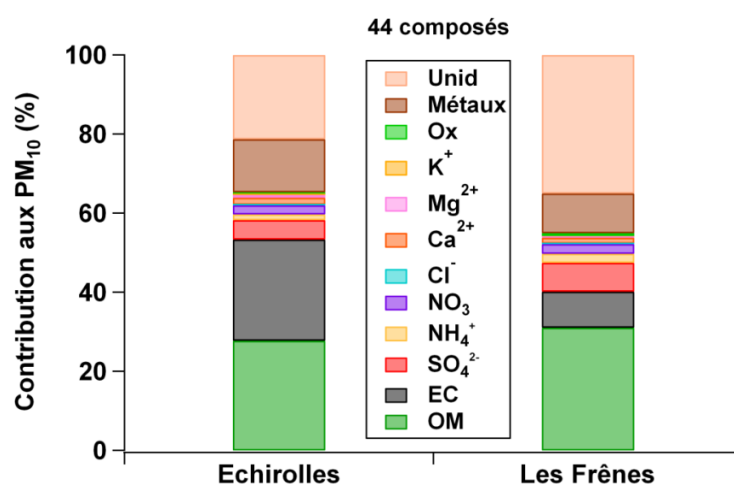


Figure 100: Bilans de masses moyens à Echirolles et aux Frênes lors de la deuxième semaine de la campagne de septembre 2011

Les bilans de masse des deux créneaux horaires sélectionnés en 4.1 sont présentés avec la figure 101. Des différences très nettes sont observables: la contribution d'EC est environ 2.5 fois plus importante pour le créneau de jour que de nuit (27% et 12% respectivement), celle d'OM est de 29% pendant la nuit et de 24% durant le jour, celle des métaux de 23% le jour et 20% la nuit. De plus, la matière identifiée par rapport à la masse totale de PM_{10} mesurée est de 84% le jour et 73% la nuit.

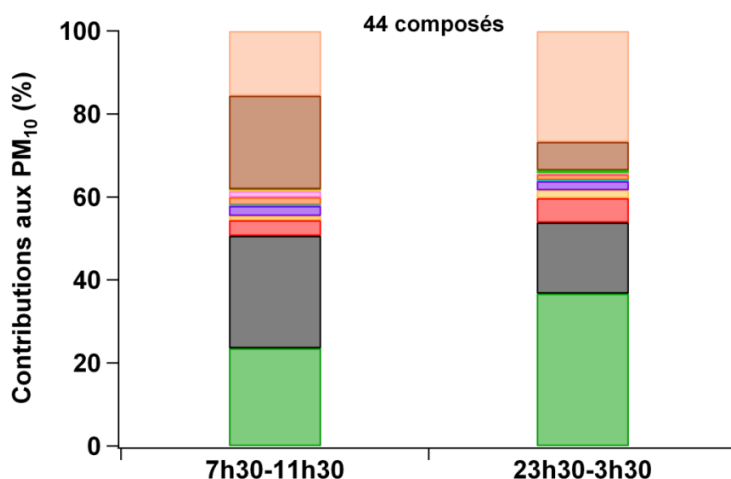


Figure 101: Bilans de masse moyens des PM₁₀ à Echirolles pour deux créneaux horaires

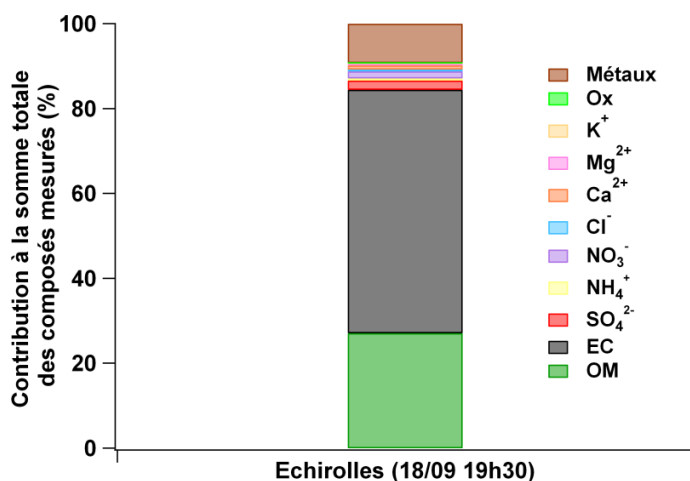


Figure 102: Bilan de masse des PM₁₀ à Echirolles pendant l'orage, entre 15h30 et 19h30)

Le bilan de masse des PM₁₀ obtenu pendant la période des orages du weekend est présenté avec la figure 102. On peut penser que cette composition reflète encore plus que lors des périodes de très fort trafic la composition chimique de la source hyper locale liée aux émissions véhiculaires. Cette fois, la somme totale de composés analysés identifiés était supérieure à la concentration mesurée par TEOM FDMS (dont on sait qu'ils rencontrent des problèmes par forte humidité relative). Nous avons donc calculé les contributions par rapport à la masse totale de composés analysés. La contribution en EC est nettement majoritaire, avec 57% de la masse de PM₁₀ analysée. La matière organique a une contribution d'environ 30%, comme pour les autres bilans de masse. La contribution des ions est plus faible pour ce bilan de masse, suggérant la quasi absence de composés secondaires, de même que la contribution des métaux, indiquant probablement que les poussières ont été "lessivées" de l'atmosphère par la pluie.

En conclusion, l'influence de la source véhiculaire est clairement visible à Echirolles et on note une proportion de métaux 3 % plus importante à Echirolles, impliquant sans doute la resuspension des particules dues au trafic routier et l'usure des matériaux des véhicules. L'influence du trafic est également visible entre le créneau d'heure de pointe et la nuit durant la campagne.

4.4. Ions majeurs: comparaison Echirolles-Les Frênes

4.4.1. Influence régionale et locale

Les ions majeurs constituant l'aérosol atmosphérique sont le sulfate (SO_4^{2-}), ammonium (NH_4^+) et nitrate (NO_3^-). La comparaison entre leurs évolutions temporelles durant la campagne de septembre a été faite entre Echirolles et Les Frênes (figure 103). Les deux sites, rappelons-le, sont éloignés d'environ 1.2 km à vol d'oiseau l'un de l'autre.

Les évolutions temporelles de SO_4^{2-} et NH_4^+ sont très similaires: les courbes de concentrations des deux sites évoluent quasiment en même temps. Les coefficients de corrélations de Pearson donnent des valeurs R^2 de 0.98 et 0.95 pour ces deux ions, respectivement. Cette similarité quasiment parfaite montre que les sites sont influencés par le même fond régional identique dans le bassin grenoblois. La seconde semaine, particulièrement ensoleillée après l'orage, voit une nette augmentation progressive des concentrations de ces ions, associée à leur forte origine secondaire. Cette contribution du fond régional ne perturbe pas notre étude car elle a la même influence sur notre site de fond urbain et notre site trafic, aux incertitudes de mesure près. Nous pourrions donc estimer dans la suite de ce travail que les différences des concentrations d'autres espèces chimiques entre les deux sites sont uniquement dues à des sources locales et non régionales. On note qu'un tel résultat d'une composition chimique assez homogène sur l'ensemble du fond urbain grenoblois a déjà été observé dans plusieurs études réalisées entre le LGGE et Air Rhône Alpes.

Par contre, les évolutions temporelles de NO_3^- présentent quelques différences marquées entre Les Frênes et Echirolles. Le coefficient de corrélation de Pearson R^2 est de 0.77, ce qui témoigne quand même d'une contribution régionale ou urbaine commune, mais les différences observées entre les deux sites impliquent également la contribution d'une source locale à Echirolles. Cette source locale est certainement le trafic, car les concentrations observées sur ce site sont plus élevées qu'aux Frênes. De plus, on sait que les nitrates proviennent de la réaction entre NO_2 et O_3 . La présence des NO_x à Echirolles est bien plus importante qu'aux Frênes compte tenu de la source trafic (2.1). La majorité des pics de concentrations est observable pour les créneaux horaires de 7h30-11h30, période de trafic intense.

Notons également la très bonne corrélation à Echirolles entre le sulfate et l'OC, avec un R^2 de 0.80, entre l'ammonium et l'OC ($R^2=0.77$) et entre le nitrate et l'OC ($R^2=0.66$). Le nitrate est le seul à être corrélé avec EC ($R^2=0.29$, $p<0.05$). Nous pouvons donc conclure sur l'influence des processus de dynamique atmosphérique mais également des sources locales (sur le nitrate) (annexe J).

Les concentrations moyennes mesurées pour SO_4^{2-} , NH_4^+ et NO_3^- sont 1.1 ± 0.5 , 0.3 ± 0.2 et $0.6 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement à Echirolles. Lors de précédentes études, Hueglin et al ont trouvé des valeurs moyennes annuelles de 3.3, 1.4 et $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Berne respectivement, Brüggemann et al ont trouvé des valeurs moyennes annuelles de 3.0, 1.5 et $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Dresden (Allemagne) et Rinaldi et al ont trouvé des valeurs médianes de 3.9, 1.5 et $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Catania (Italie), au centre-ville en bordure de route fréquentée de mars à juin 2005 (Brüggemann et al., 2009; Hueglin et al., 2005; Rinaldi et al., 2007).

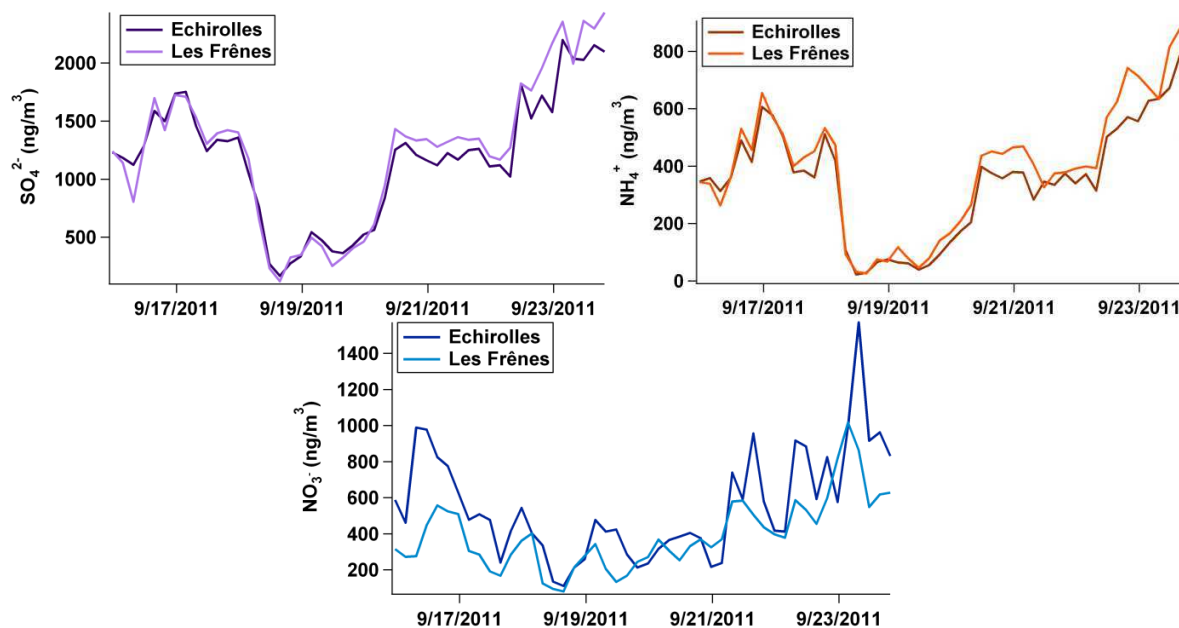


Figure 103: Evolutions temporelles des ions majeurs constituant l'aérosol atmosphérique à Grenoble

Nos valeurs semblent plus faibles que les valeurs répertoriées, mais ces différences peuvent avoir plusieurs origines, notamment le fait qu'il s'agit de moyennes sur une année entière ou plusieurs mois, alors que notre étude n'est basée que sur 2 semaines, comptant de plus un weekend pluvieux. Enfin, elle a été faite en été alors que les études précédentes sont des moyennes globales rassemblant à la fois l'hiver et l'été. Les valeurs de nitrate en particulier sont plus faibles l'été et montrent une grande variabilité en fonction des saisons. Ceci est expliqué par la plus grande partition des nitrates dans la phase particulaire de l'aérosol lors des périodes plus froides (Hueglin et al., 2005).

Ainsi, lors d'une étude récente à Grenoble, au bord de la rocade sud mais sur un autre site de mesures (Le Rondeau), les concentrations moyennes mesurées pour les mois de janvier à mars 2012 donnent des valeurs de 2.8 ± 2.3 , 2.2 ± 1.2 et $5.5 \pm 3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les ions SO_4^{2-} , NH_4^+ et NO_3^- respectivement. La valeur moyenne de nitrate est ici 9 fois plus importante que celle mesurée à Echirolles en septembre 2011, toujours au bord de la rocade sud. Cette différence est certainement due à la partition du nitrate en phase particulaire plus importante en hiver qu'en été.

Le test statistique de Wilcoxon signé a été effectué sur plusieurs composés dont les ions. Les résultats sont donnés en annexe K. Ce test est non paramétrique pour échantillons appariés qui sert à tester si une population tend à avoir des valeurs plus grandes que celles d'une autre population. Dans notre cas, les deux populations sont appariées puisque les mesures de pollution de l'air sont faites simultanément. Les concentrations du fond urbain représenté par Les Frênes sont supposées être une partie des concentrations mesurées Echirolles. De plus, il y a bien la présence de sources de pollutions communes entre Echirolles et Les Frênes (contribution régionale et urbaine). Ce test tient compte de la dispersion des données en plus des valeurs, contrairement aux calculs de la médiane et de la moyenne. L'hypothèse H_0 ("les deux populations ont des

valeurs similaires") est donc testée. $P < 0.01$ signifie que H_0 est rejetée: l'une des séries de données à des valeurs significativement plus élevées que l'autre. $P > 0.01$ signifie donc que H_0 est retenue, impliquant que les deux séries ne sont pas significativement différentes. De plus, les incréments (ou enrichissement) ont été calculés entre Echirolles et Les Frênes.

Les résultats confirment le fait que le nitrate est certainement influencé par le trafic, car on observe un incrément de 26% à Echirolles par rapport aux Frênes, contrairement au sulfate et à l'ammonium. En effet, le sulfate est particulièrement long à être formé dans l'atmosphère, ce qui en fait un bon indicateur des masses d'air âgées et donc d'un transport de ces masses d'air relativement long (Rodhe et al., 1981). Le nitrate, au contraire, peut tout à fait provenir de sources locales ou urbaines car il se forme plus rapidement dans l'atmosphère que les sulfates (Charron et al., 2013; Wagstrom and Pandis, 2011).

D'autres ions ont été analysés pour les deux sites, à savoir: l'oxalate (Ox^-), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}), le calcium (Ca^{2+}), et le chlore (Cl^-). Ces ions ont des évolutions temporelles très différentes, comme le montre la figure 104. La similitude entre les évolutions temporelles de l'oxalate et des sulfates suggère une influence régionale pour l'oxalate, ce qui est en accord avec son origine secondaire (Yu et al., 2005). La chute de sa concentration lors du weekend orageux et pluvieux, nettoyant ainsi l'atmosphère de ces composés secondaires formés par photo oxydation, le montre clairement. De plus, on assiste de nouveau à une croissance progressive de sa concentration, au fur et à mesure des jours particulièrement ensoleillés de la deuxième semaine. L'ensoleillement et le temps stables ont ainsi provoqué l'accumulation des composés d'origine secondaire dans l'atmosphère.

La concentration en Ca^{2+} a une évolution bien différente, indiquant que ce composé serait plutôt dû à une source locale. En effet, sa concentration est significativement plus élevée à Echirolles qu'aux Frênes ($p < 0.01$), impliquant sans doute que cette source locale est le trafic. De plus, on observe des pics de concentration, témoignant de la périodicité des émissions de cette source. Ca^{2+} provient probablement de des ré-émissions de la route et en particulier des poussières terrigènes soulevées par le passage des véhicules, expliquant ainsi la non-stabilité du signal.

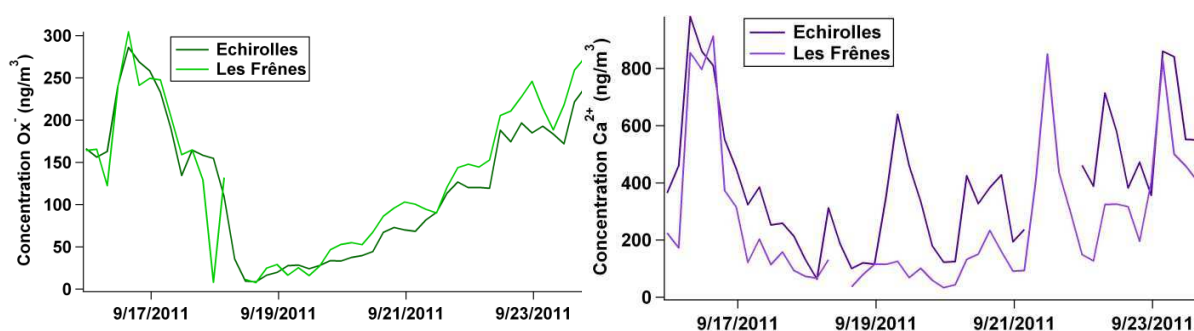


Figure 104: Evolutions temporelles de deux ions, Ox^- et Ca^{2+} à Echirolles et aux Frênes.

La figure 105 présente les moyennes et médianes des concentrations ioniques obtenues à Echirolles et aux Frênes durant la campagne, dans le but de déterminer lesquelles sont influencées par le trafic. Ces espèces sont NO_3^- , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- , sur la base de concentrations plus élevées sur le site trafic. Cependant, le test statistique de wilcoxon indique que les valeurs entre les deux sites ne sont pas significativement différentes,

montrant par là qu'on ne peut pas conclure sur un enrichissement éventuel significatif à Echirolles.

La moyenne des concentrations en sodium est significativement plus élevée à Echirolles (moyenne de 95 ng/m³ et médiane de 81 ng/m³) par rapport aux Frênes (moyenne de 62 et 51 ng/m³ (p<0.01)). La concentration en Mg²⁺ est également significativement plus élevée à Echirolles, mais par contre la médiane est faible par rapport à la moyenne (16 contre 44 ng/m³), influencée par trois valeurs de concentrations particulièrement élevées le 21/09. Les valeurs de K⁺ ne sont pas significativement différentes entre Echirolles et Les Frênes (p=0.532).

Les coefficients de corrélation de Pearson des ions entre eux à Echirolles sont présentés en annexe J. La corrélation forte des ions Ox⁻ et NH₄⁺ avec le sulfate indique la même origine secondaire. Seul Ca²⁺ est corrélé avec le nitrate indiquant peut être l'origine en partie véhiculaire commune.

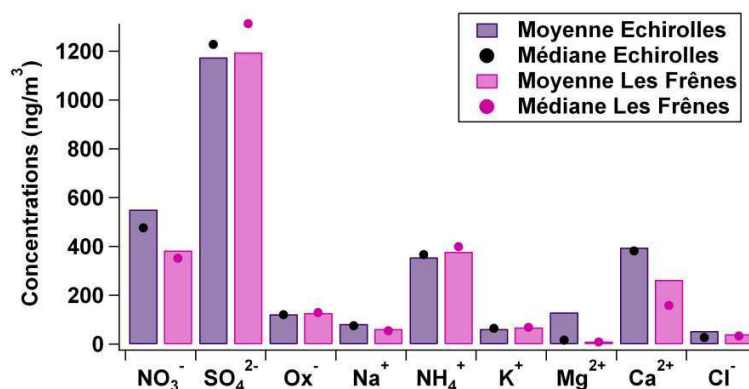


Figure 105: Moyennes et médianes des concentrations à Echirolles et aux Frênes durant septembre 2011

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence des influences régionales et locales à l'aide des évolutions temporelles des composés ioniques et des différences entre les deux sites. Certains ions en particulier présentent des incréments de concentrations sur le site trafic par rapport au site de fond urbain, montrant là encore l'influence des sources trafic sur les concentrations des composés chimiques. Les ions NO₃⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺ sont probablement en partie émis par le trafic.

4.5. Matière Organique Particulaire (MOP)

4.5.1. Influence du trafic sur OC et EC

Les évolutions temporelles d'OC et de EC sont présentées avec la figure 106. Le carbone organique, tout comme le sulfate, ammonium et oxalate, semble très influencé par des contributions urbaine et régionale. En effet, le coefficient de corrélation de Pearson entre les deux sites donne une valeur de 0.83. OC varie donc de façon très similaire sur les deux sites, impliquant l'influence de contributions communes. De plus, la chute de la concentration en OC révèle qu'une partie importante d'OC constitue le fond urbain, et est très probablement secondaire (surtout au mois de septembre). La croissance des concentrations la seconde semaine montre de plus une origine secondaire commune avec

les ions majeurs et l'oxalate. Cependant, le test de Wilcoxon signé indique que les valeurs d'OC à Echirolles et aux Frênes sont significativement différentes. L'incrément calculé est de 23% à Echirolles par rapport aux Frênes, ce qui suggère que le trafic contribue aussi aux concentrations en OC à Echirolles.

La concentration moyenne en OC à Echirolles est de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ environ et les valeurs sont rangées entre 2 et $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, alors qu'elle est de $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ environ au Rondeau, les valeurs étant rangées entre 3 et $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les concentrations de composés organiques sont donc plus importantes en hiver qu'en été sur nos deux sites trafic.

L'évolution temporelle d'EC est tout à fait différente, car elle présente à Echirolles un signal périodique en relation avec le trafic. Nous pouvons voir également une évolution différente du signal durant le weekend, ou aucun pic matinal n'est observé. Deux pics sont pourtant présents, le premier entre 11h30 et 15h30 le samedi matin et le second entre 19h30 et 23h30 le dimanche soir. Le ratio moyen $EC_{\text{Echirolles}}/EC_{\text{Les Frênes}}$ est de 4.4 ± 3.2 , avec un ratio médian de 3.3. L'incrément calculé entre les deux sites est de 78% ce qui confirme une fois de plus l'excellent caractère traceur du trafic qu'est l'EC.

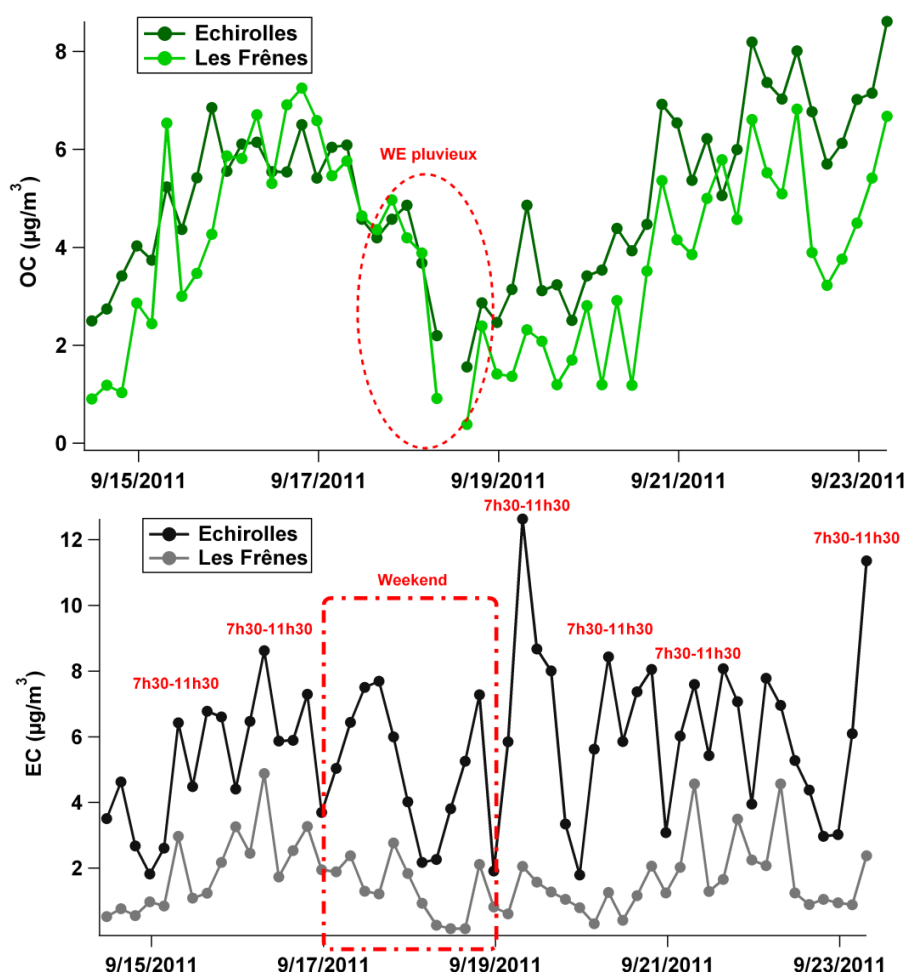


Figure 106: Evolutions temporelles du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC) à Echirolles et aux Frênes en septembre 2011.

La matière organique identifiée est très faible, puisqu'elle ne représente que 3.8% de l'OM totale à Echirolles et 4.2% aux Frênes. Ces chiffres sont comparables à ce qu'on

obtient au laboratoire sur d'autres programmes, avec une spéciation chimique similaire. La constitution de la matière identifiée est donnée avec la figure 107. La contribution des acides carboxyliques (acides malique, malonique, succinique et oxalique) a été déterminée à partir de la concentration de leurs ions. Les acides malique, malonique et succinique ont été regroupés sous le terme d'"acides carboxyliques". Ces acides, avec l'acide oxalique, ont des contributions majeures à la masse totale de matière organique identifiée pour les deux sites, avec en moyenne 40% et 33% de la masse d'OM à Echirolles et 53% et 31% aux Frênes. Les alcanes ont une contribution moyenne de 19% à Echirolles et de 6% aux Frênes, les monosaccharides anhydres (mannosan, glucosan et lévoglucosan) de 7% environ sur les deux sites, les HAP de 0.5% à Echirolles et 0.3% aux Frênes et les hopanes de 0.4% à Echirolles et 0.03% aux Frênes.

Si on regarde la masse de chaque famille d'espèces par rapport à la masse de matière organique calculée (d'après OC) et non par rapport à la masse totale identifiée mesurée, la masse d'alcanes est presque trois fois plus importante à Echirolles qu'aux Frênes, la masse d'HAP est 2 fois plus importante et la masse d'hopanes est environ 20 fois plus importante sur le même site. La masse des acides carboxyliques ne semble pas montrer de différences importantes entre les deux sites.

Les acides carboxyliques les plus abondants dans les atmosphères polluées sont les acides dicarboxyliques tels que l'acide oxalique, suivis par les acides succinique, malonique et malique (Chebbi and Carlier, 1996). Ils proviennent de plusieurs sources, telles que les émissions anthropogéniques, biogéniques et également des transformations photochimiques. Dans notre étude, la plus grande contribution à la matière organique est effectivement celle de l'acide oxalique, suivie des autres acides carboxyliques. Cependant, cette contribution est encore plus importante aux Frênes qu'à Echirolles. On peut donc supposer que la source dominante sur les deux sites est plutôt secondaire, car l'influence de la source véhiculaire n'implique pas de concentrations plus élevées à Echirolles qu'aux Frênes. Cependant, l'influence de la source véhiculaire est bien visible sur les alcanes ainsi que sur les HAP et surtout les hopanes.

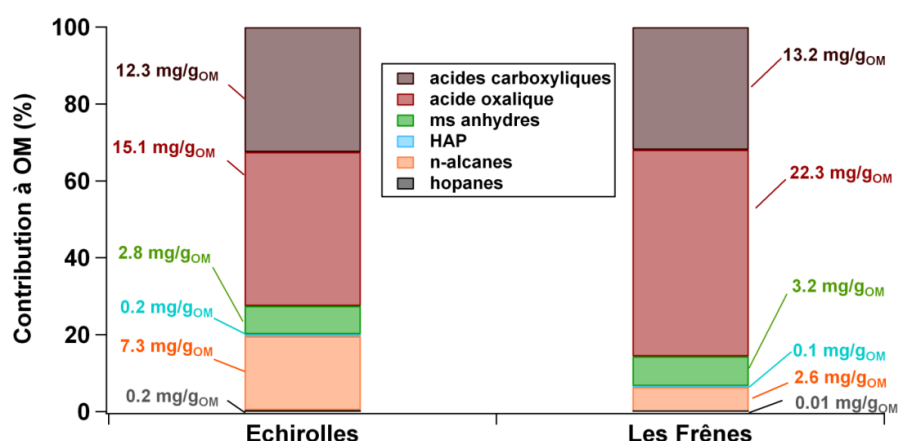


Figure 107: Bilan de masse de la matière organique identifiée mesurée (OM) à Echirolles et aux Frênes, en % de la matière organique identifiée. "ms anhydres": monosaccharides anhydres.

Les mêmes bilans de masse ont été dessinés pour les deux créneaux horaires sélectionnés, avec la figure 108. Plusieurs différences sont clairement visibles sur les contributions des alcanes, HAP et hopanes, plus élevées pour le créneau de trafic intense que pour le créneau de nuit. Les contributions des acides carboxyliques sont également plus importantes le jour que la nuit, excepté pour l'acide oxalique. Cependant, les différences pour ces dernières espèces ne sont pas clairement marquées.

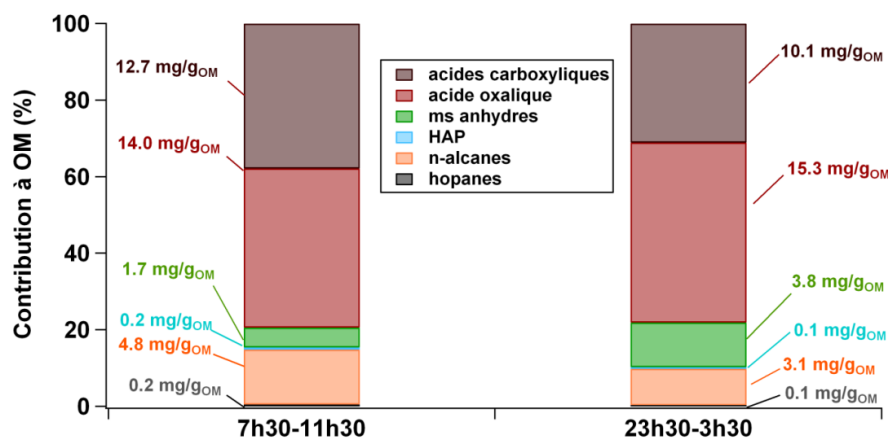


Figure 108: Bilan de masse de la matière organique identifiée mesurée (OM) pour deux créneaux horaires à Echirolles

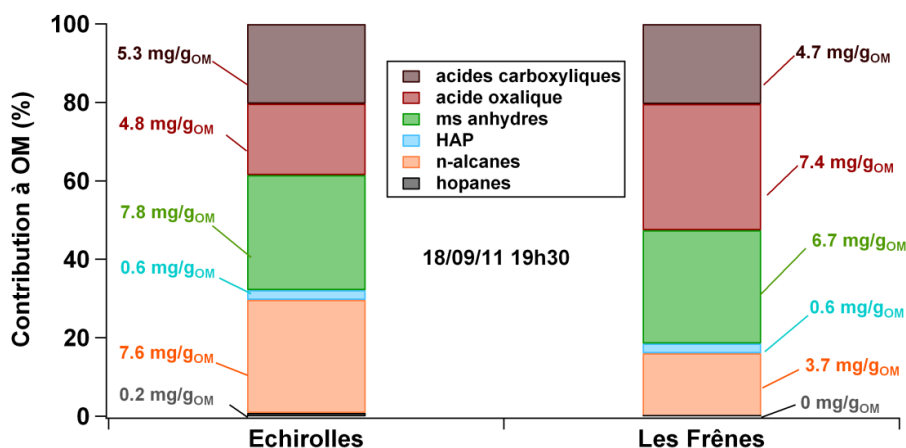


Figure 109: Bilan de masse de la matière organique identifiée mesurée (OM) après la pluie à Echirolles et aux Frênes

La figure 109 présente les bilans de masse obtenus pour un créneau horaire le weekend de pluie à Echirolles et aux Frênes. Comme vu précédemment, l'atmosphère a été lessivée, laissant une plus grande part aux contributions locales. En accord avec cette hypothèse, on note que les contributions des acides carboxyliques ont beaucoup diminuées sur les deux sites, alors que celles des alcanes, des hopanes et des sucres (notamment le lévoglucosan) ont beaucoup augmentées. On note que la fraction massique des alcanes est bien plus élevée à Echirolles laissant donc supposer l'influence des émissions automobiles sur les alcanes sur ce site.

En conclusion, la matière organique (OM) est largement influencée par les composés organiques d'origine secondaires, tels qu'en témoignent les acides dicarboxyliques.

Cependant, les alcanes, HAP et hopanes, même s'ils ont des contributions faibles à l'OM, sont clairement influencés par la source véhiculaire à Echirolles. De même, le carbone élémentaire montre également un signal périodique très marqué ainsi qu'une concentration nettement supérieure à celle des Frênes, impliquant une origine véhiculaire marquée sur le site trafic.

4.5.2. Le lévoglucosan

Un paragraphe spécifique est dédié au lévoglucosan, traceur connu de la combustion de la biomasse (Fine et al., 2002; Simoneit, 2002) puisqu'il est un dérivé de la dégradation thermique de la cellulose. Il peut être détecté dans la matière particulaire à des distances considérables des sources de combustions (Simoneit et al., 1999). La dégradation du composé par hydrolyse acide resterait relativement faible après une période de 10 jours de transport (Fraser and Lakshmanan, 2000). Cependant, Hoffmann et al montrent que le lévoglucosan peut être oxydé par les radicaux OH dans la phase aqueuse de la troposphère., ce qui indique que des précautions doivent être prise si on veut quantifier la source de combustion de biomasse uniquement à partir de la concentration du lévoglucosan dans l'atmosphère (Hoffmann et al., 2010). La concentration moyenne obtenue sur toute la campagne est de 14.9 ng/m^3 à Echirolles et de 14.8 ng/m^3 aux Frênes. Ces concentrations sont très faibles mais représentatives d'une période estivale sur le bassin Grenoblois. En hiver, on peut avoir des concentrations moyennes environ 30 à 40 fois plus élevée (par ex, 530 ng/m^3 en moyenne au Rondeau en février lors de la campagne salage/sablage).

L'évolution temporelle de ce composé sur les deux sites est proposée avec la figure 110. Nous pouvons remarquer que ces évolutions sont très similaires. Le test statistique de Wilcoxon signé le confirme, en montrant que les concentrations ne sont pas significativement différentes d'un site à l'autre. Nous pourrions donc conclure sur l'influence d'une source régionale du lévoglucosan, et sur le fait que ce composé peut venir de plus loin que l'entourage immédiat des sites de mesure. En effet, il n'est pas possible de l'attribuer au chauffage domestique étant donné les températures élevées lors de la campagne, mais il pourrait venir de feux de bois dans les jardins par exemple ou des barbecues tard le soir en été (ce qui expliquerait les pics de concentrations plutôt le soir, accentués par la couche limite basse nocturne). Quoiqu'il en soit, les faibles concentrations indiquent que ces sources restent sans doute très faibles.

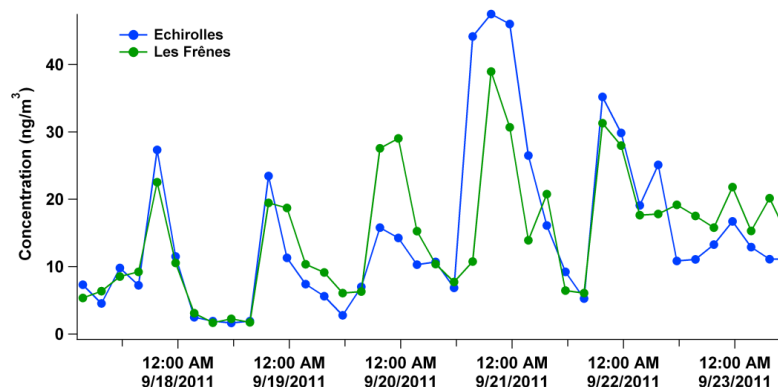


Figure 110: Evolution temporelle des concentrations en lévoglucosan à Echirolles et aux Frênes durant la campagne

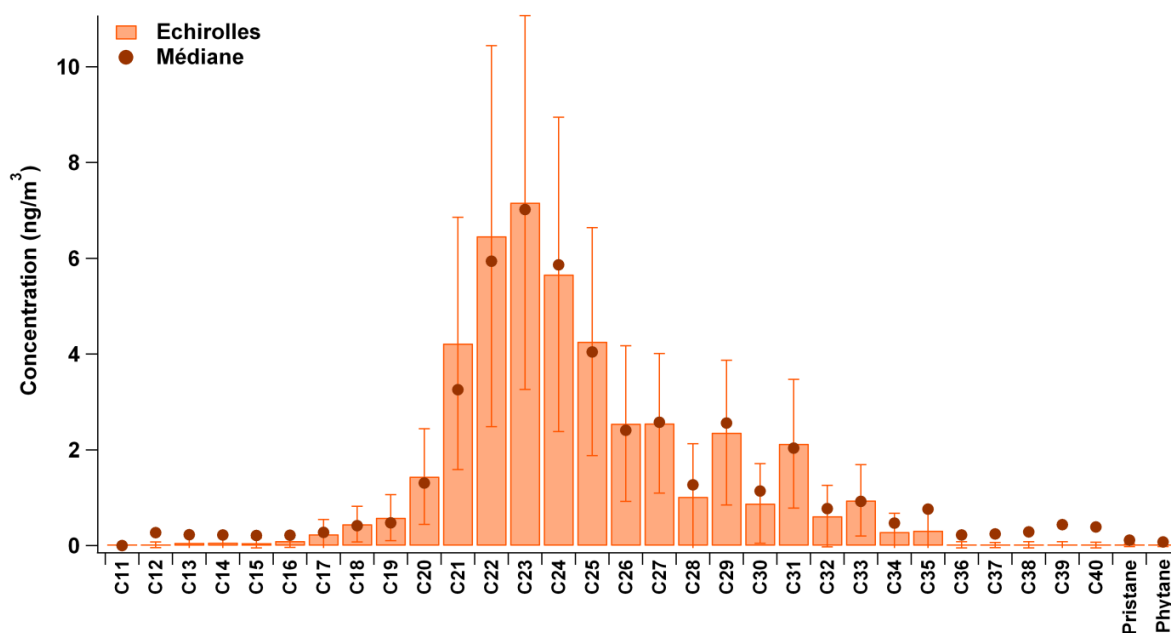
4.5.3. Alcanes et hopanes

a) Profils chimiques à Echirolles et aux Frênes

Les distributions des alcanes sont bien différentes sur les deux sites (figure 111). A Echirolles, ils présentent une distribution similaire à une gaussienne centrée sur le C23, alors qu'aux Frênes, la distribution fait ressortir quelques alcanes à concentrations égales comme le C23 et C25, et les alcanes C27, C29, et C31. He et al ont également remarqué la même distribution des alcanes dans un tunnel en Chine, avec une gaussienne centrée sur C23 (He et al., 2006). Nous pouvons remarquer que les alcanes majoritaires se trouvent entre C21 et C33. Les alcanes impairs ressortent également à Echirolles, à savoir les C27, C29 et C30 mais ils sont dominés par la distribution gaussienne entre C21 et C26.

De plus, en termes de concentrations, il apparaît que les alcanes C21 à C26 ont des valeurs bien supérieures à celles des Frênes (entre 2 et 6 fois plus importantes). Cependant les alcanes impairs C27, C29 et C31 paraissent avoir des concentrations très comparables aux Frênes et à Echirolles.

Cette double distribution ainsi que les concentrations laissent penser qu'au moins deux sources cohabitent à Echirolles, dont l'une des deux est commune à celle des Frênes. Si on soustrait les concentrations des Frênes à Echirolles, on obtient une gaussienne centrée sur le C22 et non plus sur le C23 (figure 118). Cette observation confirme le fait que plusieurs sources sont à l'origine des alcanes. De plus, on n'observe plus les pics prédominants impairs. Les écart-types ont des valeurs relativement importantes, car les concentrations sont très variables en fonction des horaires et des jours. Cependant, les valeurs médianes proches de la moyenne justifient l'utilisation de la moyenne. Le test statistique de Wilcoxon signé nous permet également d'affirmer que les valeurs en concentrations des alcanes C17 à C32 et de C36 à C40 sont significativement différentes à Echirolles par rapport aux Frênes, contrairement aux alcanes de C12 à C16 et de C33 à C35.



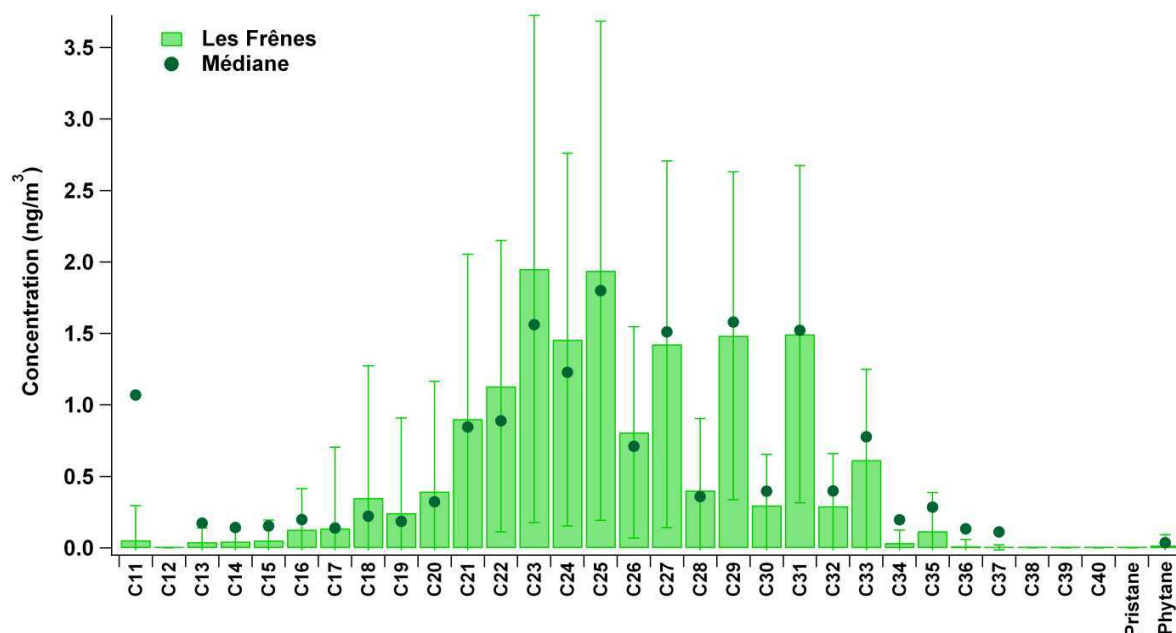


Figure 111: Profils chimiques en concentrations moyennes et médianes des alcanes particuliers à Echirrolles et aux Frênes en septembre 2011

La contribution des composés est bien différente selon les créneaux horaires (figure 112). En effet, les alcanes impairs C27, C29 et C31 ressortent plus nettement pour le créneau horaire de nuit que de jour. Nous pouvons penser que si les alcanes C21 à C26 sont d'origine véhiculaire, il est en effet logique d'avoir une contribution moindre de ces alcanes durant les périodes "creuses" du trafic, ce qui implique une contribution plus importante des alcanes impairs provenant d'une source autre que celle du trafic.

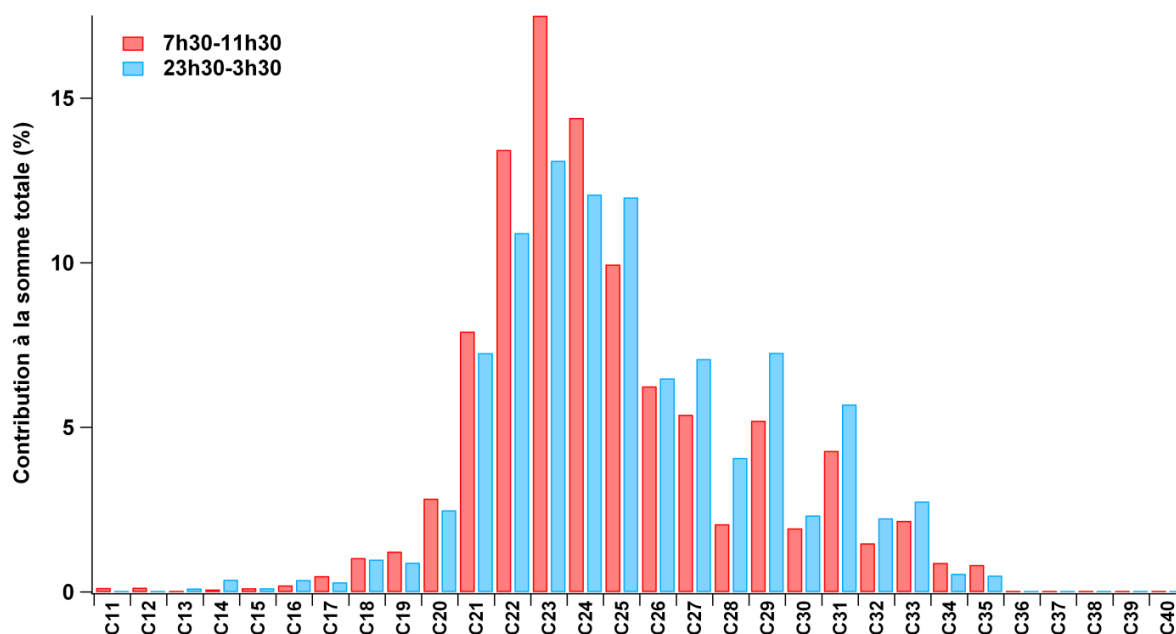


Figure 112: Profils chimiques moyens de la contribution des alcanes particuliers pour deux créneaux horaires sélectionnés

La figure 113 présente un classement des alcanes selon trois critères, à savoir:

- $X_E/X_F > 1$ pour les deux créneaux horaires: Cela signifie que les enrichissements observés pour ces alcanes proviennent sans doute de la source véhiculaire (échappement et hors échappement) très présente à Echirolles
- $X_E/X_F \geq 1$ pour le créneau horaire 7h30-11h30 uniquement: Les alcanes de ce groupe sont peut-être influencés par la source véhiculaire, mais ne peuvent être considérés comme traceurs
- $X_E/X_F < 1$ pour les deux créneaux horaires: Ces alcanes ne sont pas influencés par la source véhiculaire.

Nous pouvons donc séparer les alcanes dont les enrichissements proviennent certainement de la source véhiculaire. Parmi eux, on trouve les alcanes linéaires de C20 à C29, ainsi que le C32. Les autres alcanes comme le C18, C28, C31 et C33 ont un ratio très proche de 1 pour le créneau horaire de trafic intense, ce qui ne permet pas de les classer parmi les indicateurs du trafic.

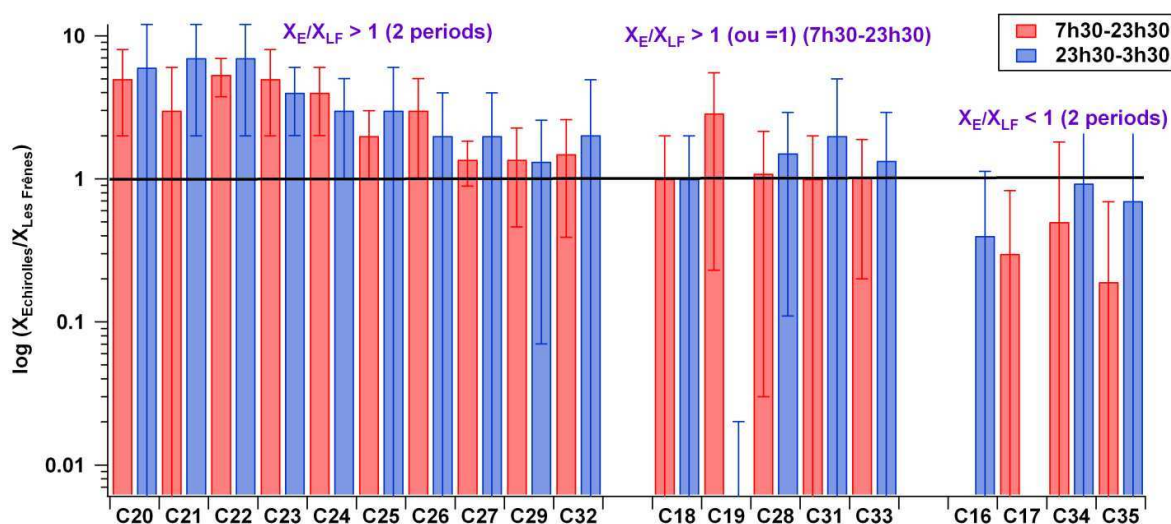


Figure 113: Ratio en log des concentrations moyennes à Echirolles par rapport aux Frênes.

Les profils chimiques en concentrations des hopanes sont présentés pour les hopanes suivants: Trisnorneohopane (H1), 17 α -Trisnorneohopane (H2), 17 α ,21 β -Norhopane (H3), 17 α ,21 β -Hopane (H4), 17 α ,21 β -22S-Homohopane (H5), 17 α ,21 β -22R-Homohopane (H6), 17 α ,21 β -22R-Bishomohopane (H7), 17 α ,21 β -22S-Bishomohopane (H8), 17 α ,21 β -22S-Trishomohopane (H9), 17 α ,21 β -22R-Trishomohopane (H10) (figure 114). Les concentrations des hopanes sont relativement faibles pour les deux sites, et sont proches de la limite de détection pour les hopanes H5-H10. Les seuls hopanes qui ont une grande majorité de leurs concentrations supérieures à la limite de détection sont les hopanes H3 et H4 à Echirolles.

Les hopanes sont connus pour être des traceurs des huiles lubrifiantes des véhicules. Nous n'en avons pourtant pas observé lors des expérimentations sur banc à rouleau (cf. chap 4). Nous avons conclu qu'ils étaient plus spécifiques des véhicules plus anciens et des poids lourds, d'après plusieurs sources citées au chapitre 4. De plus, ils sont souvent présents en faibles quantités, et le prélèvement de 4h n'est probablement pas suffisant pour accumuler assez de matière sur le filtre, pour une bonne détection à l'analyse. Pourtant,

même à faibles concentrations, les différences sont visibles entre les deux sites. Les écart-types sont importants, pour la même raison de variabilité de concentrations en fonction des jours et des horaires que pour les alcanes. La différence de concentration observée, particulièrement pour H3 et H4, montre que ces espèces devraient particulièrement être de bons traceurs des émissions véhiculaires. Ils sont également corrélés significativement avec EC ($R^2=0.5$, $p < 0.01$) et seul H3 est corrélé significativement avec les PLB ($R^2=0.3$, $p<0.05$).

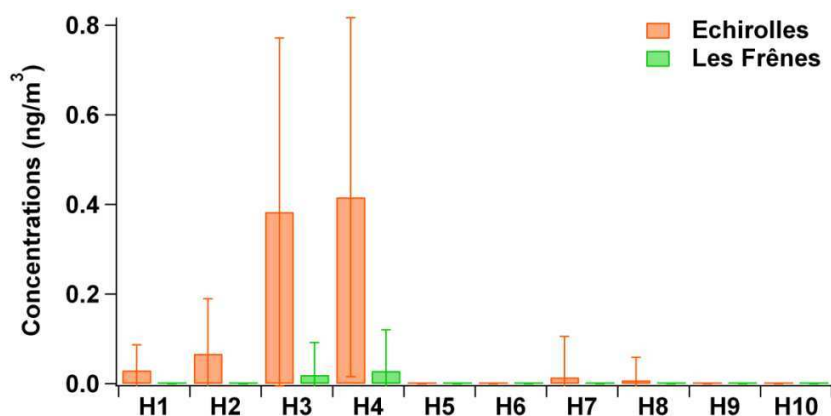


Figure 114: Profils chimiques moyens des hopanes à Echirolles et aux Frênes

Les corrélations des alcanes avec les hopanes ont montré que la somme des concentrations des alcanes C23-C27 est particulièrement bien corrélée avec celle des hopanes H3 et H4 (figure 115). Le coefficient de Pearson donne une valeur de 0.7. De plus, les alcanes C23 à C26 sont les alcanes les mieux corrélés avec EC et NOx, avec des coefficients de Pearson situés entre 0.5 et 0.6. Ces résultats montrent que ces alcanes proviennent probablement d'une même source, la source véhiculaire à l'échappement. Le cercle bleu entoure les points qui ne s'alignent pas avec le reste. En effet, les concentrations des hopanes et des alcanes ont des valeurs particulièrement faibles pour ces valeurs. En comparant avec l'évolution d'EC, on s'aperçoit que ces points correspondent à une décroissance de la concentration en EC par rapport au reste de la campagne (5.3 à 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) durant la journée du 22/09 de 11h30 à 23h30 et la journée du 23 de 11h30 à 19h30. Cela signifierait une décroissance du trafic et donc de la concentration en hopanes. Les concentrations en alcanes correspondantes n'ont cependant pas diminuées de la même façon. Ceci implique bien la présence d'une autre source de ces mêmes alcanes.

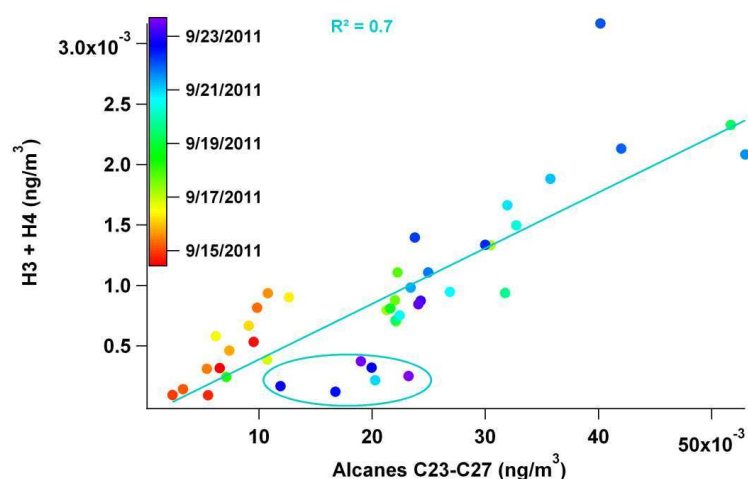


Figure 115: Corrélation entre certains alcanes et hopanes à Echirolles durant la campagne. Le cercle bleu encadre les points des journées du 22 et 23 septembre 2011.

b) Comparaison avec d'autres profils

Nous proposons une comparaison des profils d'alcanes obtenus lors de notre campagne avec les profils obtenus lors d'autres études : profils obtenus sous tunnel à Marseille (El haddad et al. 2011), à Audincourt (Franche-Comté) (Polo, 2011), au Rondeau (ce travail) et à Bern (Gianini et al., 2013) (figure 116 et figure 117). Tous ces sites ont en commun d'être très influencés par le trafic.

La campagne à Audincourt a été conduite par Atmo Franche Comté, en collaboration avec le LGGE, dans le cadre d'une étude des sources, afin de déterminer la cause de dépassement fréquent des niveaux de PM₁₀ dans cette ville. Les analyses ont été effectuées par le LGGE et le LCME. L'étude à Bern a été effectuée par l'EMPA et les filtres ont également été analysés au LGGE et au LCME (Gianini et al., 2013). Tous les filtres prélevés le sont sur des périodes de 24h, excepté pour notre étude. L'étude sous tunnel à Marseille a déjà été présentée précédemment (cf. chapitre 4).

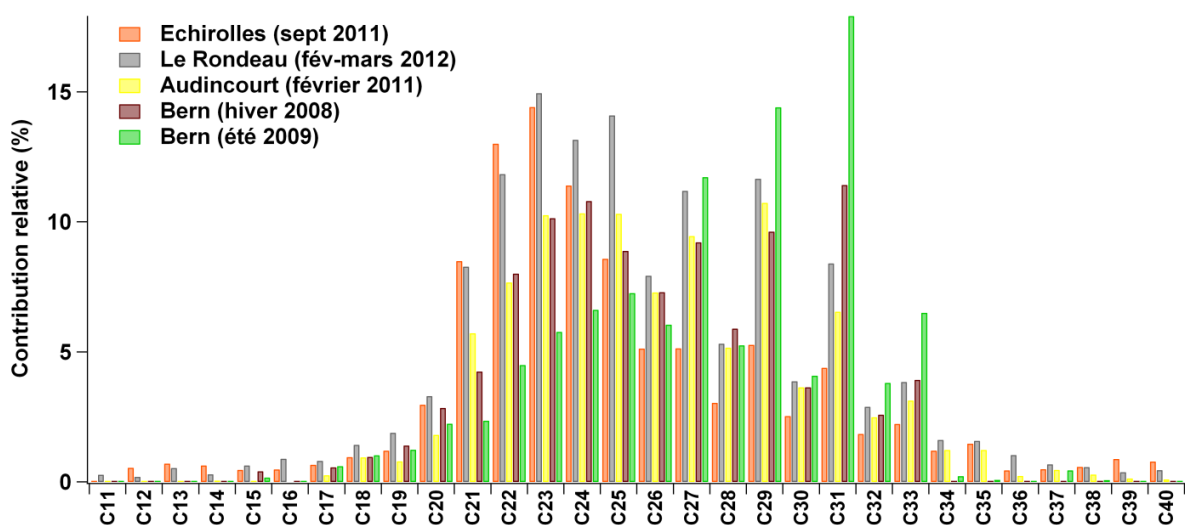


Figure 116: Profils chimiques (%) des alcanes particuliers à Echirolles, au Rondeau, à Audincourt et à Bern

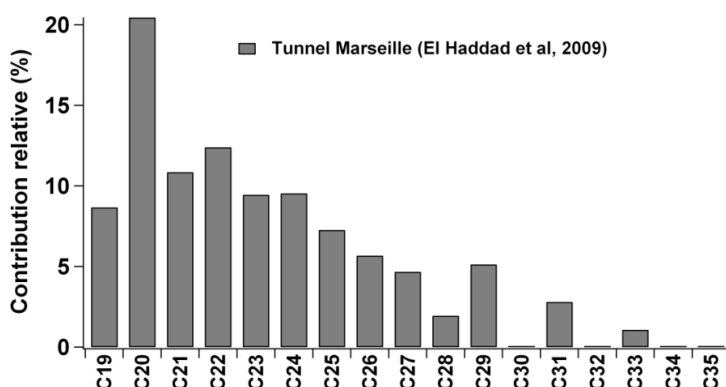


Figure 117: Profil chimique des alcanes pour les PM₁₀ dans un tunnel à Marseille (El Haddad et al., 2009)

Les profils chimiques exposés ici ont tous une contribution relative importante pour les alcanes C23 à C26. Le profil chimique du Rondeau est très similaire à celui obtenu à Echirolles, avec une distribution sous forme de Gaussienne centrée sur le C23. Les profils d'Audincourt et de Bern semblent légèrement décalés par rapport aux deux premiers, ils sont plutôt centrés sur le C24. D'après El Haddad et al (2009), la présence d'alcanes <C27 suggèrent effectivement une source véhiculaire à l'échappement. Nous pouvons également observer des alcanes à poids moléculaire plus important >C27, qui ne seraient pas uniquement dus aux émissions à l'échappement, mais aussi hors échappement. Le profil chimique d'El Haddad et al (2009) présente très peu d'alcanes à poids moléculaire élevé, mais pour le même profil en PM_{2.5} les concentrations de ces alcanes sont beaucoup plus importantes: juste après le prélèvement des PM_{2.5} et avant celui des PM₁₀, le tunnel a été nettoyé, ce qui a retiré certainement une grande part des émissions hors échappement.

Nous pouvons également remarquer la présence d'alcanes impairs (C27, C29 et C31) sur chaque site, sauf sous tunnel. Ces alcanes sont émis plus particulièrement par les sources biogéniques naturelles, mais également par la combustion de la biomasse (Kotianová et al., 2008; Piot, 2011). Ces émissions sont plus importantes en été qu'en hiver, ce qui explique les concentrations élevées pour le profil de Bern (été).

En conclusion, les profils d'alcanes obtenus pour notre étude sont tout à fait en accord avec d'autres études, toutes effectuées sur des sites influencés par le trafic.

c) Comparaison avec les profils obtenus sur le banc

Au chapitre 4, nous avons vu que les profils des alcanes, notamment pour les véhicules diesel sélectionnés, présentaient également une distribution sous la forme d'une gaussienne. Cette distribution ne se retrouve pas pour les véhicules essence. Cependant, cette gaussienne est centrée sur l'alcane C21, alors que celle des émissions en bord de route sont plutôt centrée sur le C23. Cependant, lorsque l'on soustrait le fond urbain au site trafic (concentrations des alcanes aux Frênes à celles d'Echirolles), on observe une gaussienne centrée sur le C22. La figure 118 donne une comparaison du profil obtenu avec celui du banc à rouleau pour le véhicule Euro 3 diesel.

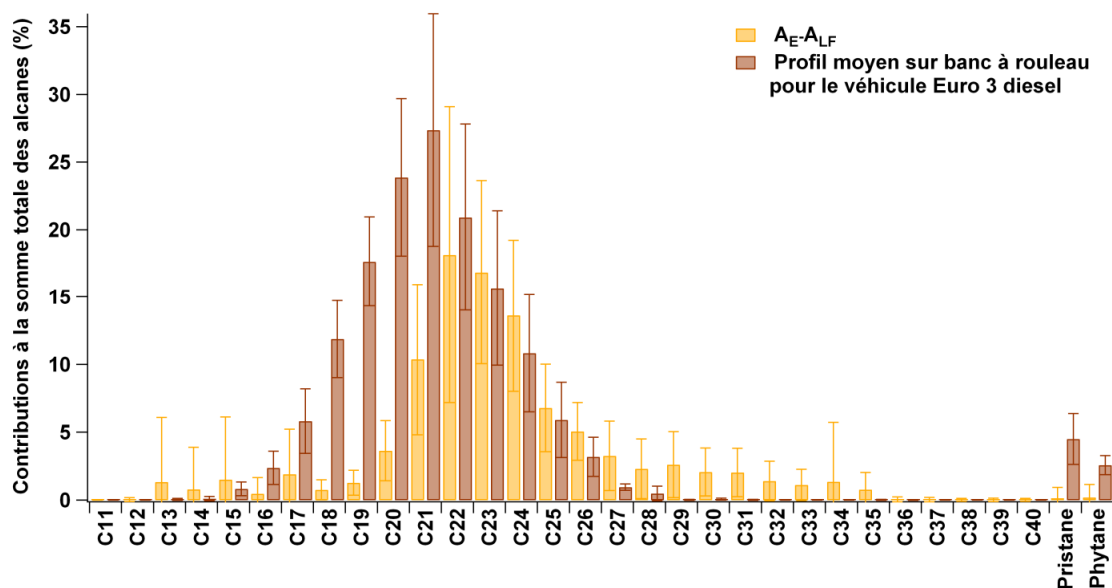


Figure 118: Comparaison des profils sur banc à rouleau et de la soustraction des Frênes à Echirolles

La première indication par rapport à la distribution des alcanes suggère que les émissions au bord de la rocade sud sont influencées par les émissions des véhicules diesel. La seconde indication concernant le décalage observé entre les profils du banc à rouleau et en bord de route met probablement en cause les prélèvements des émissions sur le banc en conditions non réelles, ne représentant pas celles de l'atmosphère en bord de route. La dilution opérée lors des prélèvements sur banc à rouleau, beaucoup plus faible que celle qui est faite dans l'atmosphère ambiante, joue peut-être un rôle dans ce décalage. He et al (2006) ont fait exactement la même observation, disant que les distributions d'alcanes sur banc à rouleau sont différentes de celles en air ambiant. L'explication avancée est que les profils d'alcanes varient fortement selon les véhicules et les résultats obtenus sous tunnel ou en air ambiant seraient un mélange de ces différentes variations (He et al., 2006). Cependant, les alcanes C20 à C27 sont bien reconnus comme indicateur du trafic, notamment des émissions diesel, ce que l'on a observé sur le banc à rouleau, en dépit du décalage de la gaussienne. Concernant les hopanes, il a déjà été rappelé que nous n'en avons pas observé sur le banc à rouleau (inférieur à la détection limite). L'hypothèse émise est que les hopanes sont peut-être spécifiques à certains véhicules (plus âgés en particulier) et des poids-lourds.

4.5.4. HAP

a) Profils chimiques à Echirolles et aux Frênes

Les profils chimiques moyens des HAP pour les deux sites sont présentés avec la figure 119. Les différences entre les deux profils se situent à plusieurs niveaux. Premièrement, les concentrations médianes du phénanthrène (Phe), anthracène (An), fluoranthène (Fla), pyrène (Pyr), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (Chr), benzo(e)pyrène (BeP), benzo(b)fluoranthène, et le dibenzo(a)anthracène sont entre 1 et 5 fois plus élevée à Echirolles qu'aux Frênes. Les concentrations du benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène (BaP), benzo(ghi)pérylène, l'indénopyrène (IP) et du coronène (Cor) sont entre 1 à 2 fois

plus élevées aux Frênes qu'à Echirolles. Le rétène et le triphénylène n'ont pas été détectés sur nos échantillons.

Deuxièmement, les deux composés majeurs à Echirolles sont Fla et Pyr. Les concentrations y sont très variables selon les composés, alors qu'aux Frênes elles varient beaucoup moins d'un composé à l'autre. De ce fait, il est plus difficile de déterminer les composés qui ressortent majoritairement dans le profil pour Les Frênes. Les HAP légers sont majoritairement émis par les véhicules diesel (Fla et Pyr) dans la littérature (El Haddad et al., 2009; Marr et al., 1999), mais nous avons observé que les véhicules essence en émettent aussi des quantités non négligeables.

Pour les deux profils, les composés minoritaires sont l'anthracène, le benzo(k)fluoranthène et le dibenzo(a)anthracène. Les écart-types sont relativement importants, et les valeurs médianes montrent une différence avec les valeurs moyennes, impliquant que ces dernières sont influencées par les valeurs les plus élevées en concentrations.

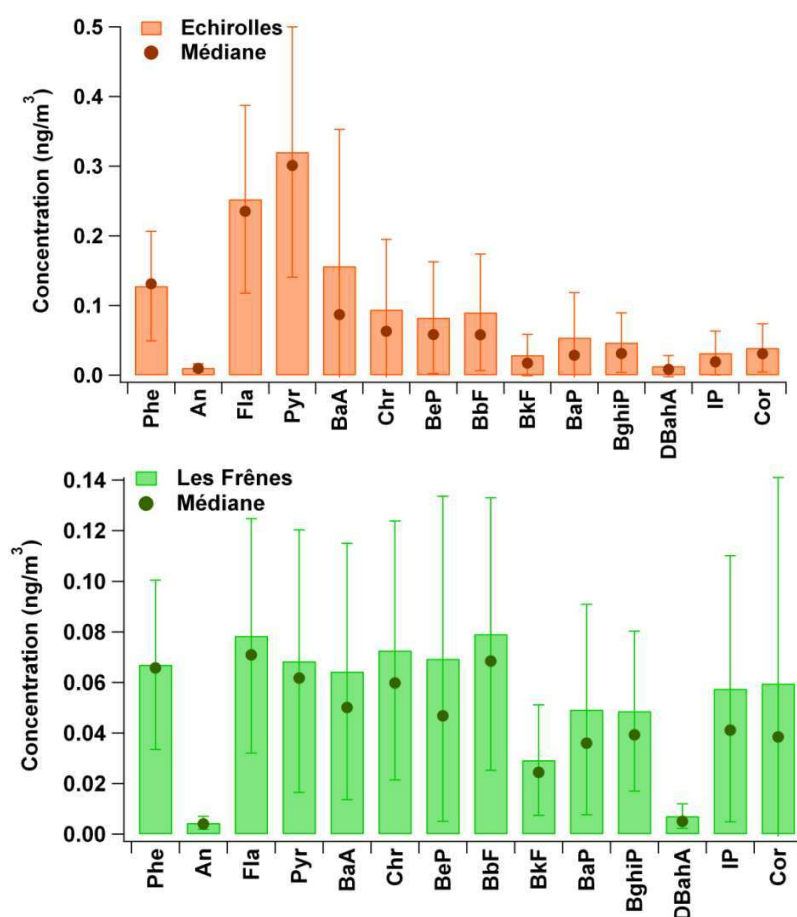


Figure 119: Profils chimiques des HAP particulaires à Echirolles et aux Frênes durant la deuxième semaine de la campagne.

Les corrélations de Pearson montrent que les deux seuls HAP ayant une corrélation significative avec EC à Echirolles sont Fla et Pyr ($R^2=0.51$ et 0.45 respectivement). Phe a une corrélation R^2 de 0.31 ($p<0.05$). Les autres HAP ne montrent aucune corrélation. De plus, le test statistique de Wilcoxon signé confirme que les concentrations de Phe, Fla et Pyr sont significativement plus élevées à Echirolles qu'aux Frênes, de même que le BaA et

l'IP, contrairement au Chr, BeP, BbF et BkF pour lesquels les concentrations ne sont pas significativement différentes entre les deux sites.

De même que pour les alcanes, deux créneaux ont été sélectionnés et les profils moyens obtenus sont présentés avec la figure 120. Ce profil est très intéressant car il nous permet de sélectionner les HAP particulièrement émis par les émissions véhiculaires et ceux qui ne le sont pas. Les HAP dont les concentrations sont supérieures pour 7h30-11h30, période de trafic intense, sont uniquement Phe, Fla et Pyr. La totalité des HAP restants présentent des concentrations supérieures la nuit (23h30-3h30) par rapport au jour (7h30-11h30).

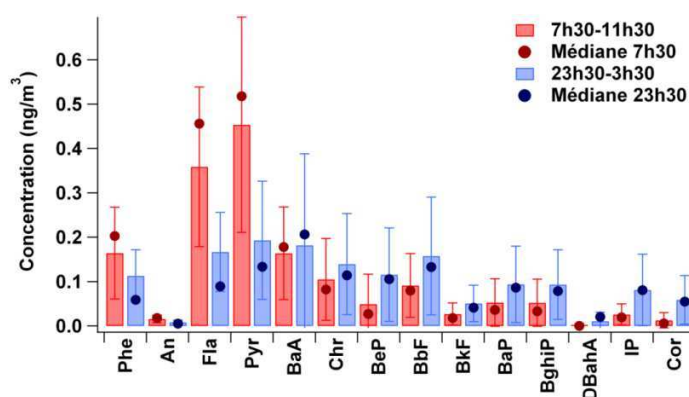


Figure 120: Profils chimiques moyens des HAP particulaires pour deux créneaux horaires sélectionnés à Echirolles

La figure 121 nous permet de séparer les HAP en deux groupes, à savoir:

- $X_E/X_F > 1$ pour les deux créneaux horaires: cela signifie que les enrichissements observés pour ces HAP proviennent sans doute de la source véhiculaire (échappement et hors échappement) très présente à Echirolles
- $X_E/X_F < 1$ pour le créneau horaire 7h30-11h30: ces HAP ne sont pas influencés par la source véhiculaire.

Nous constatons que seulement 5 HAP (Phe, An, Fla, Pyr et BaA) sur les 14 étudiés présentent un enrichissement causé sans doute dûs à la source véhiculaire. Dans notre cas, les concentrations ne semblent pas se détacher à Echirolles par rapport aux Frênes.

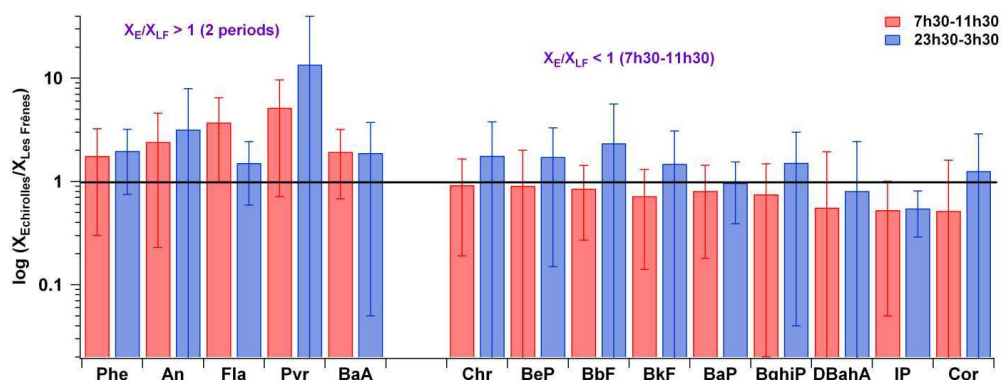


Figure 121: Ratio des concentrations entre Echirolles et Les Frênes pour les HAP

En conclusion, les profils d'HAP particuliers présentent des différences de concentrations notamment entre Echirolles et Les Frênes, notamment pour les HAP légers. L'influence véhiculaire se voit surtout pour le fluoranthène et le pyrène. En effet, la grande majorité des HAP ne présente pas de différence de concentrations lors de la période de pointe de trafic, et ces concentrations sont mêmes supérieures la nuit (effet de transfert de phase et/ou effet de la couche nocturne plus stable la nuit). Seuls les HAP légers et le BaA semblent avoir un enrichissement significatif par rapport aux Frênes, ce qui permet de les classer dans les indicateurs de trafic.

b) Comparaison avec d'autres profils HAP

La comparaison des profils de HAP particuliers est faite de la même manière et pour les mêmes sites et campagnes que celle des alcanes (figure 122). Encore une fois, les profils chimiques du Rondeau et d'Echirolles sont très similaires, avec comme composés majoritaires Fla et Pyr. Pour chaque site, les composés minoritaires sont An, BkF et DBahA. Les contributions du BeP et du Cor à Bern sont particulièrement élevées. Le BaP et le BghiP ont des contributions plus élevées à Audincourt et à Bern par rapport aux deux sites de la rocade sud de Grenoble. Nous pouvons également remarquer que les contributions des HAP sont globalement plus élevées en été qu'en hiver à Bern. Le profil d'HAP provenant d'une étude sous tunnel ne montre pas de similarités avec ceux obtenus en air ambiant, excepté la grande contribution de Fla et Pyr (figure 123).

En France, la majorité du parc roulant est constitué de véhicules diesel, alors qu'en Suisse, ce sont les véhicules essence qui prédominent. Ces signatures spécifiques se distinguent relativement bien sur les profils. En effet, à Echirolles et au Rondeau, les composés majoritaires par rapport à Bern sont Fla et Pyr, spécifiques des émissions diesel alors qu'à Bern, les composés majoritaires par rapport aux deux premiers sites sont IP, Cor et BghiP qui sont spécifiques des émissions essence (Riddle et al., 2008; Zielinska et al., 2004b). A partir de ces observations, on pourrait en déduire que le parc automobile à Audincourt, autour du site de mesure serait constitué d'une plus grande proportion de véhicules essence.

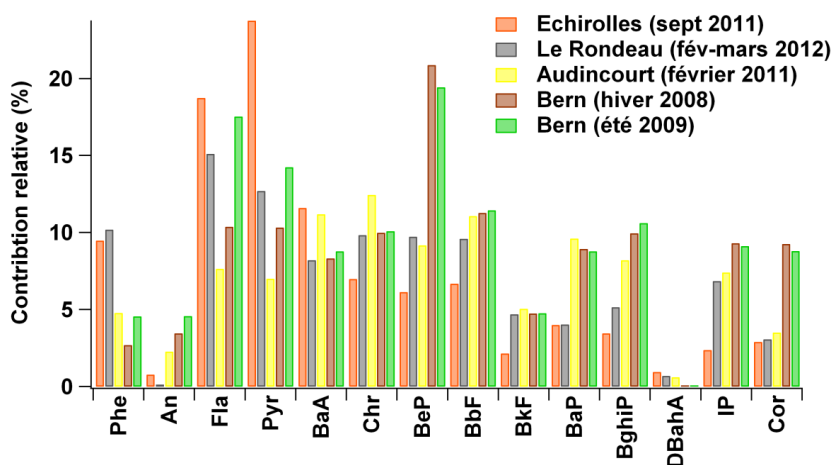


Figure 122: Comparaison de plusieurs profils chimiques de HAP particuliers pour des sites influencés par le trafic.

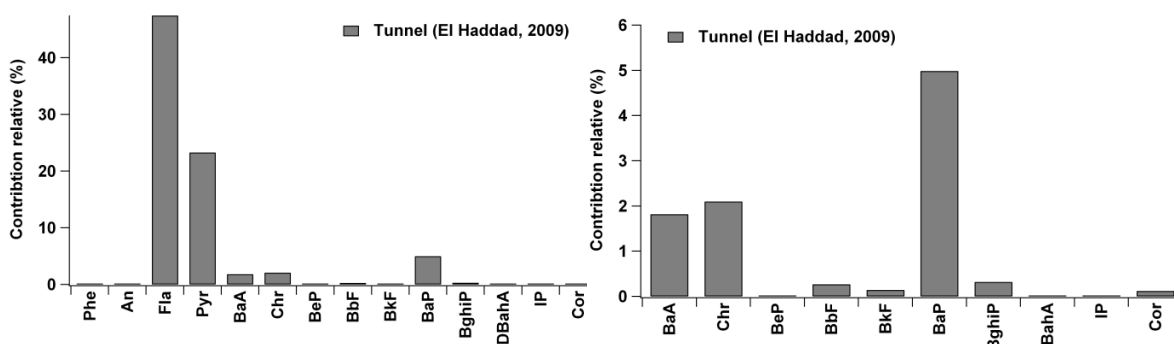


Figure 123: Profil chimique des HAP particuliers prélevés dans un tunnel à Marseille (El Haddad et al., 2009).

En conclusion, les HAP ne semblent pas être particulièrement intéressants pour l'analyse des sources véhiculaires (Marchand et al., 2004). En effet, ils proviennent d'une multitude de sources et la signature chimique véhiculaire est difficile à distinguer entre le site de fond urbain et le site trafic. Les deux composés qui semblent apparaître plus clairement comme provenant d'une source véhiculaire sont le fluoranthène et le pyrène, apparaissant comme provenant d'une source d'émissions diesel probable. Cependant, ces composés sont très réactifs, ce qui les rend instables dans l'atmosphère. Il est donc difficile de les utiliser comme traceurs de sources, mais peuvent être cependant des indicateurs utiles.

c) Comparaison avec le banc à rouleau

Les profils obtenus avec le banc à rouleau montraient une forte influence des composés légers, tels que Fla et Pyr pour les véhicules diesel. Ceci confirme donc probablement l'influence relativement importante de la source des émissions véhiculaires diesel sur les HAP mesurés à Echirolles. Il avait été constaté la difficulté de tirer des conclusions claires sur les profils de HAP. Le prélèvement en phase gaz n'a pas été fait à Echirolles, ce qui ne nous permet pas de comparer avec la partition gaz-particule faite sur le banc à rouleau. Cependant, il est fort probable que les concentrations de HAP en phase gazeuse en bord de route soient particulièrement élevées par rapport à la phase particulaire. En effet, la dilution étant beaucoup plus importante dans l'atmosphère que lors de nos expériences sur banc à rouleau, cela entraîne une augmentation des concentrations en phase gazeuse et leur diminution en phase particulaire. Fla et Pyr, étant des composés à faibles poids moléculaires, sont donc principalement concernés par ce phénomène. Enfin, on retiendra que les HAP légers tels que Phe, Ant, Pyr et Fla peuvent être des indicateurs des émissions véhiculaires, ce qui est en accord avec les observations des expérimentations sur le banc à rouleau.

4.6. Métaux

4.6.1. Comparaison des profils chimiques avec d'autres études

Les profils chimiques des métaux sont présentés dans ce paragraphe. En premier lieu, nous pouvons comparer les concentrations moyennes et les médianes à Echirolles et aux Frênes (figure 124). Les concentrations sont données en annexe J.

Certains éléments présentent des différences élevées entre la moyenne et la médiane en particulier Mg, Mo pour les deux sites et Al pour Les Frênes. En effet, les évolutions temporelles révèlent une dispersion très importante des données en fonction des horaires, allant d'une valeur inférieure à la détection limite jusqu'à une valeur particulièrement élevée, ce qui majore la moyenne. Ces éléments n'ont pas été pris en compte dans la suite de ce travail (chapitre 6). De plus, certains éléments ont la majorité de leurs valeurs inférieures à la limite de quantification, comme c'est le cas pour K, Mo, Ni et Ce pour les deux sites. Les éléments tels que Co et La ont des concentrations faibles à Echirolles mais inférieures à la limite de quantification aux Frênes.

Les concentrations les plus élevées sur chaque site sont trouvées pour Fe avec une moyenne 1371 ng/m³ à Echirolles et pour Ca avec une moyenne 652 ng/m³ aux Frênes. La concentration en Fe à Echirolles est environ 3 fois plus élevée qu'aux Frênes. Les autres éléments majeurs sont Al, Ca, Na et Zn. Les valeurs de Zn sont également très disparates variant de la détection limite à 800 ng/m³.

Les écart-types sont très importants à cause de la disparité des concentrations selon les plages horaires.

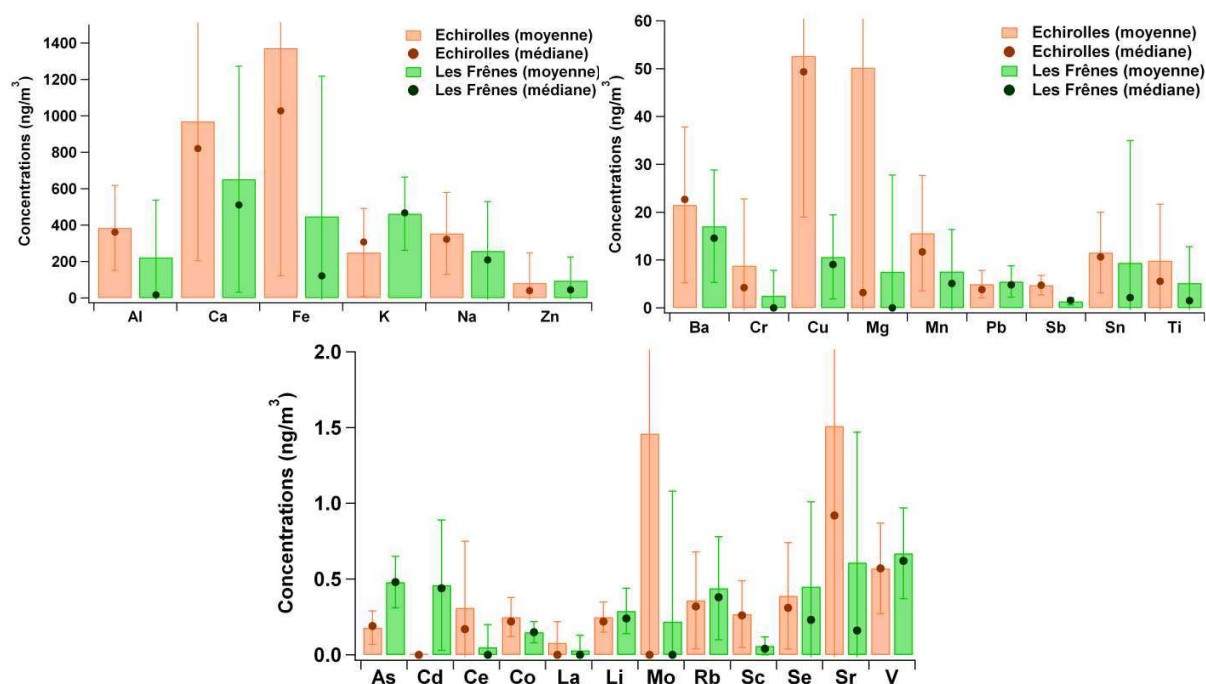


Figure 124: Profils chimiques des concentrations moyennes et médianes pour Echirolles et Les Frênes durant la seconde semaine de la campagne.

Une comparaison a été effectuée entre les métaux analysés sur les filtres de 4h à Echirolles et aux Frênes, avec les métaux analysés sur des filtres de 24h au Rondeau en hiver, lors d'un épisode de salage/sablage des routes (figure 125). Seuls les métaux communs aux deux sites sont exposés ici.

Mo, Sr, Ni et Zr semblent avoir des contributions particulièrement importantes au Rondeau, contrairement à Echirolles, où la grande majorité des valeurs de concentrations pour ces éléments étaient en dessous de la limite de détection. Le prélèvement de 24h pour ces éléments semble donc nécessaire pour accumuler plus de matière sur les filtres. Pour

l'ensemble des autres éléments, les contributions sont relativement similaires. Les contributions en Cu, Fe, Mn, Co et Sn étaient quasiment similaires au Rondeau qu'à Echirolles, alors que celles des éléments de concentrations plus faibles comme As, Cd, Ce, Cs, Li, Pd et Ti étaient plus importantes au Rondeau.

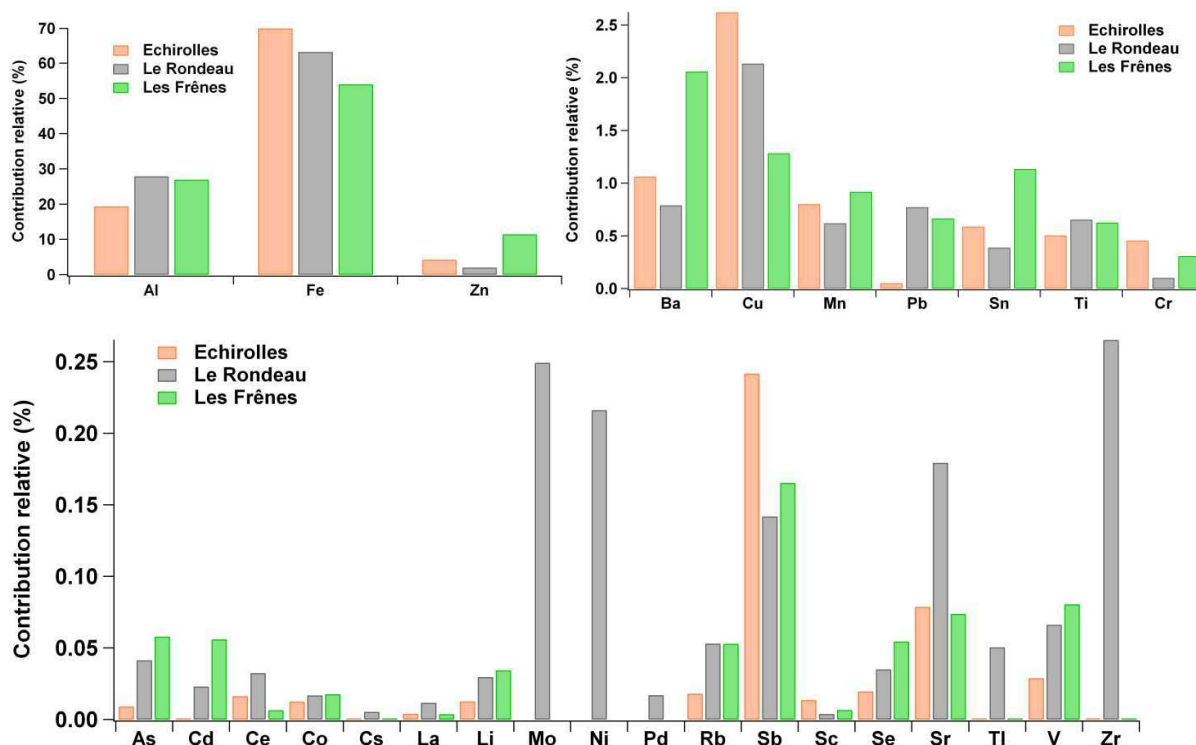


Figure 125: Contributions des espèces métalliques à la somme totale des éléments analysés sur chaque site: Echirolles, Le Rondeau et Les Frênes.

En conclusion, nous constatons que malgré des méthodes analytiques performantes, les prélèvements de 4h ne nous permettent pas de voir toutes les espèces qui pourraient être intéressantes pour l'étude du trafic comme Mo, Ni et Pd (spécifique aux véhicules avec FAP) et Ce (d'après le chap.4, il pourrait être spécifique aux véhicules essence). Il était difficile de prévoir ce genre de résultat, car peu d'études de ce type ont été faites, notamment en France. Cependant, les métaux tels que Cu, Fe, Sn etc., qui sont représentatifs du trafic sont bien analysables sur nos filtres. Les prélèvements de 4h nous permettent en outre de suivre l'évolution de ces éléments métalliques en fonction du trafic.

4.6.2. Sélection des métaux reliés au trafic

La comparaison de l'analyse des métaux à Echirolles et aux Frênes nous donne un certain nombre d'informations utiles pour différencier la source des émissions véhiculaires à l'échappement et hors échappement. En effet, les métaux proviennent à la fois de l'abrasion du moteur et des pièces métalliques, des huiles lubrifiantes etc. ce qui sont une partie des émissions à l'échappement, mais ils proviennent également de l'usure des pneus, des freins, de la route etc. ce qui est une partie des émissions hors échappement. (cf. Chap 1) Leur sélection la plus pertinente possible est donc nécessaire pour l'étude des différentes sources liées au trafic.

La figure 126 présente les ratios $X_{\text{Echirolles}}/X_{\text{Les Frènes}}$ sélectionnés pour les deux créneaux horaires spécifiques. Les métaux sont classés en trois catégories:

- $X_E/X_F > 1$ pour les deux créneaux horaires: les métaux de ce groupe proviennent sans doute de la source véhiculaire (échappement/ hors échappement) à Echirolles.
- $X_E/X_F > 1$ pour le créneau horaire 7h30-11h30 uniquement: Les métaux de ce groupe proviennent probablement de la source véhiculaire.
- $X_E/X_F < 1$ pour les deux créneaux horaires: Ces métaux proviennent très probablement de sources multiples, et non majoritairement de la source véhiculaire.

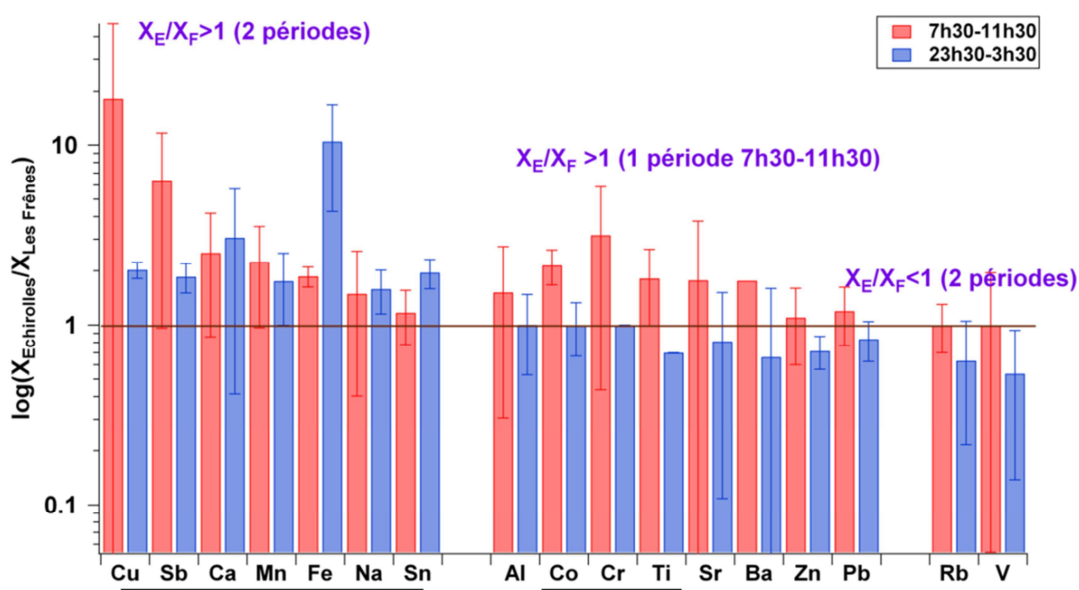


Figure 126: Comparaison des ratios des métaux pour deux créneaux horaires sélectionnés à Echirolles et aux Frènes. Les métaux soulignés sont ceux pour lesquels les concentrations entre Echirolles et Les Frènes sont significativement différentes (test de Wilcoxon signé).

Les métaux appartenant au premier groupe sont le cuivre (Cu), l'antimoine (Sb), le calcium (Ca), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le sodium (Na) et l'étain (Sn). Il est surprenant de voir que le ratio du Fe est beaucoup plus élevé la nuit que le jour. Ceci est dû au fait que la concentration moyenne du Fe aux Frènes est très faible durant la nuit (34 ng/m^3) par rapport à Echirolles (288 ng/m^3). Le jour, cette différence de concentration est beaucoup moins élevée, avec une valeur moyenne de 2154 ng/m^3 aux Frènes et 3980 ng/m^3 à Echirolles. Cu, Fe, Sb, Cr et Sn sont également retrouvés dans l'étude d'Amato et al, comme étant des traceurs du trafic car ils ont un enrichissement de plus de 76%, 73%, 80%, 75% et 75% respectivement entre le site de fond urbain et le site trafic intense (Amato et al., 2011). Dans notre étude, l'enrichissement moyen sur toute la campagne de ces métaux est de 82%, 88%, 67%, 80% pour Cu, Fe, Sb et Sn. Na se retrouve dans le premier groupe de notre étude, avec un enrichissement moyen de 36%, et d'après le test de Wilcoxon signé, les différences de concentrations sont significatives. On retiendra qu'Amato et al (2011) ne le retiennent pas dans leur liste des espèces liées aux émissions véhiculaires directes et indirectes.

Concernant Sn, le test statistique rapporte que les concentrations entre le site de fond urbain et le site trafic sont significativement différentes et l'enrichissement est de 80% à Echirolles. Cependant, Sn présente des pics de concentrations aux mêmes horaires à 214

Echirolles et aux Frênes, entre 7h30 et 11h30. Sn est un indicateur bien connu du trafic, et Amato et al (2011) le classent dans le groupe des traceurs du trafic avec un enrichissement de 75%. Ceci suggère une influence véhiculaire aux Frênes. Il sera donc considéré par la suite avec les indicateurs du trafic. Mn est également un indicateur du trafic dans notre étude avec un enrichissement de 61% entre le site de fond urbain et le site trafic. Amato et al ont trouvé un enrichissement de 54% pour ce même élément.

Les métaux appartenant au second groupe sont l'aluminium (Al), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le titane (Ti), le strontium (Sr), le baryum (Ba), le zinc (Zn) et le plomb (Pb). Les concentrations sont significativement différentes pour Co, Cr et Ti. Le ratio de Zn est très proche de 1. En effet, l'évolution de sa concentration aux Frênes et à Echirolles est très dispersée, présentant des valeurs allant de 20 à 800 ng/m³ selon les horaires. Les valeurs de Ba et de Co aux Frênes sont pour la grande majorité en dessous de la limite de quantification, quelques valeurs à Echirolles le sont également. D'après les enrichissements calculés et les résultats du test statistique, les métaux qui peuvent être considérés comme spécifique du trafic sont Cr (enrichissement de 60%) et Ti (81%). Les autres métaux, Al, Sr et Ba présentent tous des incréments significatifs, mais les résultats du test statistique montrent que les concentrations ne sont pas significativement différentes. En effet, le test prend en compte les valeurs inférieures à la limite de quantification. Sr et Ba en présentent un nombre élevé. Concernant Al, son incrément est très significatif mais les résultats du test statistique sont peut-être perturbés par la présence de pics de concentration très élevés aux Frênes. Une partie de sa concentration est cependant sûrement liée au trafic. Zn et Pb présentent des incréments moyens négatifs sur toute la campagne, et sur la figure ils sont à la limite du groupe 2. Ces métaux sont en fait à placer plutôt dans le groupe 3, car ils ne sont pas spécifiques du trafic, ce qui confirme les résultats d'Amato et al (Amato et al., 2011).

Les métaux appartenant au troisième groupe sont le rubidium (Rb) et le vanadium (V). Rb et V sont en effet des traceurs connus de la combustion du bois et des émissions industrielles respectivement (Godoy et al., 2005; Hays et al., 2011; Thorpe and Harrison, 2008a).

En conclusion, ce premier travail nous a permis de classer une première fois les métaux selon leurs concentrations moyennes, leurs médianes et un test statistique. Le premier groupe, les traceurs "évidents" du trafic, sont Cu, avec un incrément de 82%, Fe (88%), Sn et Ti (80 et 81%), malgré quelques valeurs en dessous de la limite de détection). Le second groupe, associé également avec des traceurs du trafic mais ayant un enrichissement moins élevé que le premier est constitué de: Mn (61%), Sb (67%), Cr (60%) et Ca (62%). Ceci est en accord avec l'étude faite en site de fond urbain, site trafic et site "trafic intense" à Barcelone, où les métaux traceurs du trafic trouvés sont Fe, Ba, Cu, Sb, Cr, Ti et Sn (Amato et al., 2011).

Dans la suite du travail, nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux corrélations des métaux entre eux et avec EC afin de préciser les sources communes possibles du trafic à Echirolles, avant de revenir à la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur banc dynamométrique.

4.6.3. Distinction entre composés provenant des émissions à l'échappement et hors échappement

a) Corrélations des métaux avec EC, NO_x, PM₁₀ et trafic

Les corrélations des éléments métalliques séparés par les trois groupes formés ci-dessus avec EC, NO_x, PM₁₀ et véhicules essence, diesel et PLB (poids lourds + bus) sont présentées dans le tableau 20. Nous pouvons remarquer que les corrélations les plus élevées des métaux du groupe 1 sont trouvées avec EC et NO_x, suivies par PM₁₀. Les corrélations avec les véhicules diesel et les Poids Lourds + Bus (PLB) sont également plus élevées pour ce groupe que pour les autres métaux. Ceci confirme donc bien notre hypothèse concernant le lien entre les espèces de ce groupe et le trafic. Les corrélations montrent qu'ils proviennent de la source à l'échappement (EC et NO_x), mais potentiellement aussi de la source hors échappement (PM₁₀). Na n'est corrélé avec aucun des autres éléments. Sa meilleure corrélation est trouvée pour les PM₁₀ et PLB. Il est mis en resuspension par le passage des véhicules, plutôt qu'émis directement par les véhicules eux-mêmes. On peut supposer que Na pourrait venir des sels, transportés sur une très longue distance et peut également se trouver dans les poussières du sol. Ca appartient au premier groupe mais il provient probablement en grande partie plutôt d'une source hors échappement plutôt qu'une source à l'échappement (qui n'est pas à négliger d'après sa corrélation avec EC, moins bonne ($R^2=0.38$) mais pourtant significative ($p<0.01$), de son enrichissement par rapport aux Frênes et de sa bonne corrélation avec les PM₁₀ (bien que cette dernière observation ne soit pas exclusive pour déterminer l'origine hors échappement)).

Les corrélations les plus élevées trouvées dans le second groupe se retrouvent principalement avec les PM₁₀ et les PLB. Cr, Ti, Sr, Ba, Zn et Pb semblent être également relativement bien corrélés avec les poids lourds, cependant les concentrations de Zn ne sont pas significativement différentes entre Echirolles et Les Frênes. Soulignons qu'il n'y a pas absence totale de corrélation de ces éléments avec EC, excepté pour Co. Nous pourrions donc imaginer que les métaux de ce groupe sont principalement des émissions hors échappement et en particulier émises par les poids lourds (usure des pièces métalliques des poids lourds?), ce qui expliquerait une certaine corrélation avec EC et PLB.

Les meilleures corrélations de Rb et V se retrouvent avec les PM₁₀. Aucune corrélation n'est visible avec EC, NO_x et le trafic. Ceci confirme l'hypothèse que ces éléments contribuent aux PM₁₀ par d'autres sources, telles que celles de la combustion de biomasse ou les émissions industrielles.

Éléments métalliques		EC		NOx		PM ₁₀		Essence		Diesel		PLB	
	Nom	Pearson	Spearman	Pearson	Spearman	Pearson	Spearman	Pearson	Spearman	Pearson	Spearman	Pearson	Spearman
Groupe 1	Cu	0.79**	0.83**	0.76**	0.81**	0.73**	0.77**	0.61**	0.65**	0.66**	0.70**	0.50**	0.60**
	Sb	0.61**	0.62**	0.64**	0.72**	0.77**	0.75**	0.46**	0.42**	0.49**	0.46**	0.56**	0.60**
	Ca	0.38**	0.44**	0.39**	0.53**	0.65**	0.72**	0.34**	0.42**	0.38**	0.47**	0.55**	0.61**
	Mn	0.65**	0.77**	0.67**	0.79	0.66**	0.72**	0.40**	0.46**	0.47**	0.50**	0.56**	0.64**
	Fe	0.66**	0.74**	0.65**	0.69	0.63**	0.70**	0.48**	0.65**	0.54**	0.70**	0.48**	0.58**
	Na	0.08	0.04	0.07	0.20	0.31*	0.25	0.21	0.16	0.18	0.15	0.36**	0.27*
	Sn	0.72**	0.79**	0.70**	0.79**	0.74**	0.77**	0.6**	0.69**	0.65**	0.73**	0.60**	0.68**
Groupe 2	Al	0.29*	0.29*	0.22	0.29	0.45*	0.44**	0.15	0.11	0.19	0.16	0.30*	0.23
	Co	0.05	0.04	-0.07	0.02	0.35*	0.38**	0.06	0.15	0.05	0.17	-0.15	0.08
	Cr	0.31*	0.4**	0.27*	0.33*	0.26	0.19	0.17	0.04	0.20	0.04	0.27*	0.21
	Ti	0.32*	0.45**	0.3*	0.46**	0.42**	0.5**	0.32*	0.56**	0.36**	0.60**	0.38**	0.56**
	Sr	0.25	0.28*	0.29*	0.35**	0.33*	0.28*	0.26*	0.34*	0.28*	0.34**	0.38**	0.35**
	Ba	0.33*	0.35**	0.24	0.28*	0.51**	0.52**	0.47*	0.47*	0.49*	0.52*	0.27**	0.29**
	Zn	0.23	0.38**	0.22	0.39**	0.34**	0.50**	0.22	0.27*	0.24	0.35*	0.39**	0.45**
Pb	0.39**	0.35**	0.37**	0.42**	0.58**	0.59**	0.14	0.13	0.17	0.13	0.36**	0.38**	
Groupe 3	Rb	0.15	0.09	0.13	0.14	0.52**	0.55**	0.20	0.14	0.21	0.24	0.12	0.23
	V	0.20	0.25	0.07	0.14	0.51**	0.57**	0.09	0.17	0.12	0.22	-0.03	0.09

Tableau 20: Corrélations de Pearson et de Spearman pour les différents métaux avec EC, NOx, PM₁₀ et les différentes classes de véhicules, pour les mesures à Echirrolles. Corrélations significatives: ** p<0.01 et * p<0.05.

b) Corrélations des métaux entre eux

Quelques métaux sont sélectionnés ici, d'après leur lien avec le trafic confirmé précédemment. L'évolution du signal de Cu est comparée à celle d'EC avec la figure 127. La corrélation entre ces deux espèces est excellente, avec une valeur $R^2 = 0.79$. Le graphique montre un signal très marqué par les pointes de trafic entre 7h30 et 11h30. On peut également observer l'effet du weekend, avec la disparition du pic le matin. Celui-ci est décalé le samedi et s'étale de 11h30 à 23h30. Cette corrélation quasi parfaite suggère une source commune, la source de trafic à l'échappement. Le cuivre est souvent associé à l'usure des freins dans la littérature car il en est un des composants, mais ses propriétés permettent son usage sous forme d'alliage (cuivre/étain par exemple) ou seul, pour réaliser des bielles, des barres, tuyaux, fils mécaniques... Il est donc présent dans presque tous les composants mécaniques et électromécaniques des véhicules, du système moteur au châssis en passant par le système de distribution électrique. Il est donc possible de le retrouver en sortie d'échappement. La corrélation entre Cu et Sn est de 0.92 et les évolutions temporelles sont là encore très similaires (figure 128). Cela pourrait confirmer le fait que Cu et Sn viennent de la même source voir du même alliage Cu/Sn utilisé entre autre dans les moteurs. Cu et Mn, et Cu et Sb sont également bien corrélés avec des coefficients de Pearson R^2 de 0.81 et 0.77, respectivement.

La figure 129 présente l'évolution de Fe avec EC. Leur corrélation est un peu moins bonne que celle de Cu et EC, avec un coefficient de 0.66, et on note bien une dynamique du signal très différentes entre les deux espèces. Cela suggère que Fe proviendrait de sources différentes, possiblement à la fois à l'échappement et hors échappement. De plus, Fe est bien corrélé avec un assez grand nombre d'éléments tels que Cr (0.74), Mn (0.89), Sn (0.92), Ti (0.81), et également avec Zn, Al, Ca, Sb et Ba (0.60 environ). Le fer est également très bien corrélé avec Cu (0.83). Ceci pourrait suggérer que Cu, Fe, Sn, Sb et Mn font partie d'un même groupe, provenant d'une même source trafic à l'échappement. De plus, un autre groupe d'éléments bien corrélés entre eux, contenant une proportion plus faible de Fe et Cu, mais aussi de Sb, Ca, Ba... proviendrait de la source hors échappement.

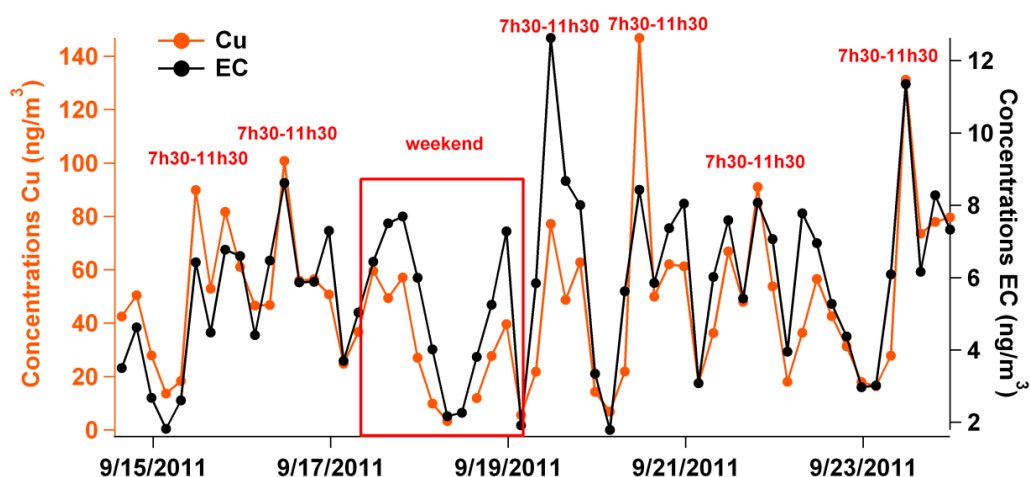


Figure 127: Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations de Cu et EC au cours de la campagne à Echirolles.

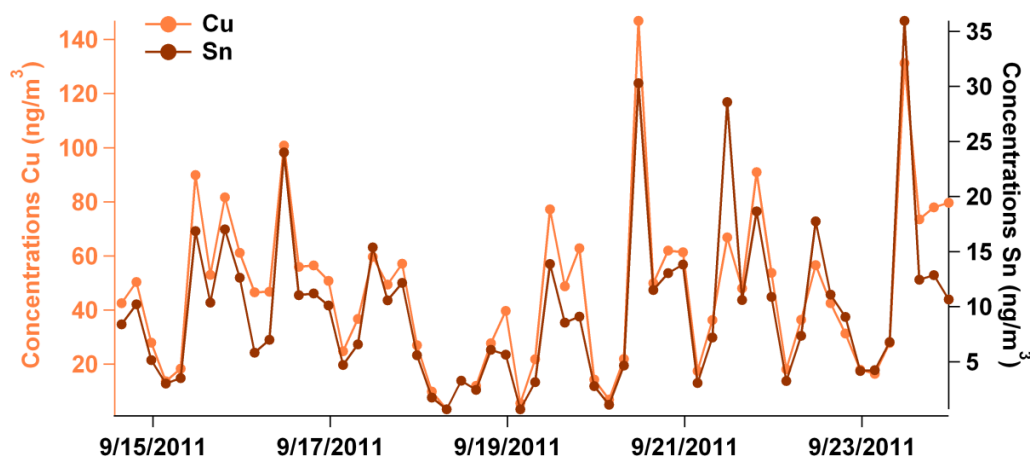


Figure 128: Evolutions temporelles de Cu et Sn à Echirolles durant la campagne.

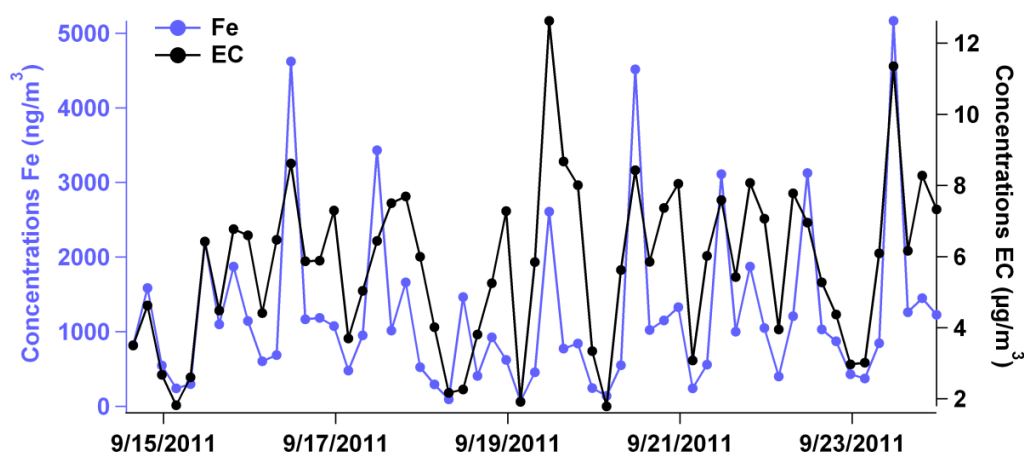


Figure 129: Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations de Fe et EC au cours de la campagne à Echirolles.

Le cobalt est corrélé avec un seul élément, le vanadium. Leur coefficient de corrélation de Pearson donne une valeur R^2 de 0.62 ($p < 0.01$). Les évolutions de leurs concentrations

ne montrent pas de changement en fonction des heures de trafic (figure 130), mais on peut cependant remarquer une hausse des concentrations entre les vendredi et samedi 16 et 17 septembre. Puis une décroissance est observable, atteignant son minimum le dimanche et lundi (sans rapport avec l'orage qui a eu lieu entre samedi et dimanche). Il s'agit peut-être d'une source industrielle.

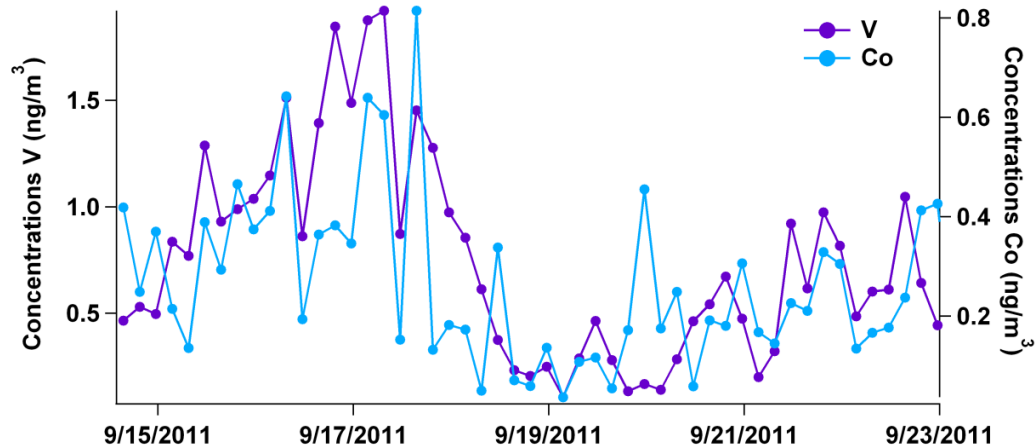


Figure 130: Evolutions temporelles des concentrations de V et Co au cours de la campagne à Echirrolles.

En conclusion, les métaux sont des éléments essentiels pour l'analyse des sources de trafic. Nous avons pu proposer des groupes à l'aide des corrélations et des évolutions temporelles, qui pourraient caractériser différentes sources liées au trafic, à l'échappement et hors échappement.

4.6.4. Comparaison avec les résultats obtenus sur le banc à rouleau

Rappelons que lors de l'expérimentation sur le banc (cf. Chap 4), nous avons abouti à plusieurs conclusions. Premièrement, les métaux que l'on retrouvait pour les quatre véhicules et pour chaque cycle (diesel et essence) étudiés étaient Fe, Ca, Al, Zn, Cu, Na et Mg en quantités relativement importante et également Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr et Sn en quantités plus faibles. Mo, Ni et Pd pourraient marquer une spécificité des véhicules diesel avec FAP, alors que Cr et Ce seraient plutôt issus des émissions essence du véhicule Euro 2. Co n'était émis par aucun véhicule. Bien entendu, il ne s'agit de résultats que d'un seul véhicule de chaque catégorie, impliquant des incertitudes élevées.

Dans l'étude en proximité automobile, on vient de voir que les métaux Cu, Fe, Sn, Sb et Mn seraient issus des émissions à l'échappement. De plus, Ca, Cr, Sr, Ti, Ba, Zn et Al sont également corrélés avec EC mais plus faiblement que la première série. Les métaux des deux séries ont également été observés sur le banc à rouleau. Dans les émissions véhiculaires sur le banc, Ca avait une contribution non négligeable à la somme totale des métaux. Cependant, il est corrélé avec EC, mais plus faiblement que les métaux du second groupe. On peut donc en conclure qu'il provient de la source à l'échappement mais probablement en plus grande majorité de la source hors échappement. De même pour Al, sa contribution était une des plus importantes à la somme des métaux pour l'expérimentation sur banc à rouleau, mais en proximité automobile, une corrélation

relativement faible est observée avec EC. La majeure partie de la quantité d'Al analysée ne provient donc pas des émissions véhiculaires à l'échappement mais d'autres sources influentes, qui prennent le pas sur les émissions à l'échappement.

Concernant Fe, il avait également l'une des contributions majeures aux émissions à l'échappement sur le banc à rouleau, ce que l'on retrouve également en proximité automobile. Cu avait une faible contribution aux émissions totales lors de l'expérimentation sur banc à rouleau, mais il était présent dans toutes les émissions des véhicules testés. De plus, le ratio moyenné pour tous les cycles et véhicules confondus entre Fe et Cu était d'environ 30 et on trouve 27 en proximité automobile. De même, le ratio moyen trouvé entre Fe et Mn sur banc était de 74 et on trouve en proximité automobile un ratio de 87. Ces ratios sont donc très proches et fournissent des éléments valables pour parler de source à l'échappement.

Concernant Sb, aucune valeur n'a été détectée lors de l'expérimentation sur banc à rouleau, mais on trouve en proximité automobile une corrélation forte entre cet élément et EC. Sb est peut-être émis à l'échappement par d'autres véhicules que ceux que l'on a testé sur le banc, mais ceci amène également l'hypothèse que Sb soit émis par des sources hors échappement comme l'usure des freins. Etant bien corrélé avec Cu, cela amène le fait que Cu soit également émis par la source hors échappement, et provienne également de l'usure des freins.

Ti était observé dans chaque émission véhiculaire, mais il a une corrélation faible avec EC en proximité automobile. L'enrichissement entre Les Frênes et Echirolles relativement important font de lui plutôt un traceur des émissions hors échappement qu'à l'échappement. La majeure partie de sa concentration dans l'air ambiant provient probablement d'une source d'usure de pièces automobiles (notamment des poids lourds). Cette observation est valable pour Sr et Ba.

Observons que Co n'a aucune corrélation avec EC, confirmé par le fait que l'on a rien observé le concernant sur le banc. Remarquons également que les concentrations en Mo, Ce et Ni sont trop faibles pour être utilisées par la suite. Zn est corrélé avec EC mais pourtant aucun incrément significatif entre Echirolles et Les Frênes n'est observé. Les mesures sur banc montrent donc qu'il est bien émis par les émissions véhiculaires mais les mesures sur site indiquent qu'il possède sans doute d'autres sources urbaines importantes. Des quantités faibles mais analysables ont été observées pour Cr en proximité automobile, mais il est difficile de le définir comme un traceur des émissions essence (car vu en quantité non négligeable dans les émissions essence), compte tenu du faible nombre de véhicules essence testés sur le banc à rouleau. D'autres tests seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

En conclusion, les deux parties de l'étude, sur banc et en proximité de circulation sont donc concordantes sur bien des points, et nous permettent d'identifier de façon sûre des traceurs des émissions à l'échappement comme Fe et Cu. Cependant, la détermination de l'origine des métaux n'est pas évidente car elle peut être multiple. En effet, les métaux peuvent provenir à la fois des émissions à l'échappement et hors échappement. La combinaison des deux études nous aide à trancher sur l'origine majeure de chaque élément.

5. Synthèse

A la fin de ce chapitre, une synthèse des résultats exposés est sans doute nécessaire, afin de prendre du recul.

En premier lieu, l'étude du trafic accompagnée de celle des distributions de tailles des PM en nombre et en volume nous a amené à sélectionner deux créneaux horaires spécifiques, permettant une approche des sources des différentes espèces chimiques considérées. Nous avons donc sélectionné le créneau de 7h30-11h30, représentant l'une des deux périodes de pointe du trafic (préférée à celle de 15h30-19h30 à cause de l'évolution de la couche limite), et une seconde période de 23h30 à 3h30, période pour laquelle le trafic est le plus faible sur la rocade sud. Ainsi armés, nous avons considéré l'influence que pouvaient avoir les conditions météorologiques (direction et force du vent) sur les concentrations, et notamment sur celles des polluants réglementés. Nous avons conclu que la direction et la force du vent n'étaient pas particulièrement influentes sur le site d'Echirrolles du fait sans doute de la très grande proximité de la source véhiculaire, et peut-être également de la turbulence générée par les flux de véhicules.

Ce site se révèle très fortement influencé par le trafic d'après la comparaison entre les concentrations qu'on y observe par rapport à celles mesurées au site de fond urbain des Frênes, pour les NO_x, les PM₁₀ et les PM_{2.5}. Les concentrations moyennes des NO_x présentent un incrément de 60-80% à Echirrolles par rapport aux Frênes, alors que les concentrations des PM voient une augmentation d'un peu plus de 20% sur le site trafic. Si la direction et la force du vent n'avaient pas d'impact sur les émissions des éléments, les évolutions temporelles des éléments constituant les fonds urbains et régionaux montrent un impact important de la météo (pluie, beau temps). Cet impact est bien moins important pour les composés constamment émis à proximité des instruments de mesure.

En second lieu, une comparaison entre les mesures de BC et d'EC nous a permis de mettre en évidence une corrélation excellente entre les prélèvements on-line et off-line, autrement dit entre des prélèvements en continu et ceux de 4h. Les premiers pourront permettre une étude en temps réel de l'évolution de BC en fonction du trafic, car ces dernières mesures sont aussi faites sur des pas de temps de 6 min. Cette étude, qui pourrait peut-être permettre une tentative de déconvolution des sources diesel et essence pour le BC sort du cadre de nos travaux, d'autant plus que les données trafic diesel et essence sont colinéaires, ce qui implique d'utiliser un outil plus performant que les régressions linéaires multiples. L'excellente corrélation avec les prélèvements off-line offre une garantie supplémentaire sur la qualité de ces derniers, qui permettent la spéciation chimique organique et inorganique de plus de 100 composés chimiques particuliers prélevés dans l'atmosphère. La comparaison BC et EC permet ainsi de faire le lien entre les deux techniques de prélèvement.

Fort de ces premiers résultats, nous avons cherché à mettre en évidence les espèces chimiques particulièrement influencées par le trafic, en suivant la démarche de comparaison entre le site de fond urbain et le site trafic, ainsi que celle entre les créneaux horaires sélectionnés. En passant en revue les composés gazeux et particuliers, nous avons pu dresser une liste de composés "utiles" pour discriminer les sources liées au trafic. Dans cette liste, nous avons: EC, certains alcanes (C23-C27), les hopanes, les métaux, dont

certaines sont considérés dans notre étude comme traceurs spécifiques des émissions directes liées au trafic (Cu, Fe, Sb, Sn, Mn et Ti). Les métaux sont très utiles pour la différenciation des sources trafic à l'échappement et hors échappement (Ca par exemple). Cependant, certains composés ont été classés comme provenant de sources plutôt régionales et/ou secondaires tels que certains ions, une grande partie du carbone organique ainsi que certains composés organiques volatiles dont les carbonyles. Les HAP ne sont pas conseillés pour l'étude des sources de trafic, car ils proviennent de plusieurs sources. Cependant, les HAP les plus légers comme le pyrène et le fluoranthène présentent une signature certainement véhiculaire, mais ils sont très réactifs donc instables dans l'atmosphère.

Ensuite, une comparaison avec d'autres profils chimiques a été faite à plusieurs reprises, notamment avec des prélèvements réalisés au Rondeau, autre site de mesure de la Rocade Sud de Grenoble. Les mesures faites sur ce site sont l'objet d'une étude spécifique, en hiver, afin de déterminer la part des émissions hors échappement (et en particulier liées au salage des routes) dans des conditions hivernales. Cette comparaison nous a permis de confirmer certains résultats.

Finalement, la comparaison avec les résultats obtenus sur le banc à rouleau a complété ceux obtenus en proximité automobile. Elle a permis en grande partie de confirmer les résultats obtenus (alcanes, HAP, certains métaux), tout en marquant certaines différences (hopanes). Nous avons pu déterminer de façon plus certaine l'origine de certains éléments métalliques, afin de les classer en deux sources, à l'échappement et hors échappement.

A l'issue de ce chapitre, le travail d'investigation effectué sur chaque composé analysé nous permet maintenant d'avoir les bases et les fondements nécessaires à la caractérisation des sources proprement dites. Le dernier chapitre est donc dédié à la détermination et la quantification des sources obtenues sur notre site trafic, en comparaison avec l'étude menée au Rondeau en hiver.

Chapitre 6: Discrimination des sources à Echirolles et au Rondeau

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude des discriminations des sources sur les deux sites trafic étudiés. Nous présenterons les objectifs précis de cette étude, puis nous préciserons l'outil utilisé dans ce chapitre. Dans une troisième partie, une comparaison des résultats obtenus avec le modèle est faite pour nos deux sites trafic. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus issus d'une seconde étude faite pour le site d'Echirolles, avec des paramètres différents. En conclusions, une vision critique sur la base des résultats obtenus dans les chapitres précédents est proposée sur ces premiers résultats.

Table des matières du chapitre 6

Chapitre 6: Discrimination des sources à Echirolles et au Rondeau.....	223
1. Objectifs de l'étude: comparaison de deux sites trafic	225
2. Approche par la Positive Matrix Factorization (PMF)	225
2.1. Le modèle récepteur	225
2.2. Paramètres choisis pour nos études.....	227
3. Comparaison des profils obtenus entre Echirolles-Le Rondeau.....	229
3.1. Contribution des sources	229
3.2. Profils chimiques et temporels.....	232
3.3. Contribution des facteurs aux PM ₁₀ en fonction des créneaux horaires	244
3.4. Evaluation de la qualité des solutions obtenues	247
4. Etude PMF avec les composés organiques à Echirolles.....	252
4.1. Espèces utilisées.....	252
4.2. Contribution globale aux PM ₁₀ , OC et EC	252
4.3. Profils chimiques et temporels.....	255
4.4. Point sur les facteurs reliés au trafic	258
4.5. Evaluation de la qualité des solutions obtenues	262
5. Conclusions.....	264

1. Objectifs de l'étude: comparaison de deux sites trafic

L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en lumière les contributions des sources trafic (à l'échappement et hors échappement). Pour cela, nous avons utilisé nos deux sites trafic, a priori très semblables: le flux du trafic est sensiblement le même et sa typologie est similaire puisque les deux sites sont placés au bord de la rocade sud de Grenoble, éloignés l'un de l'autre d'environ 2 km à vol d'oiseau.

Cependant, quelques différences sont à souligner malgré tout. Premièrement, la période de prélèvement n'est pas la même et a une influence importante au Rondeau notamment. Pour ce site, les prélèvements ont été effectués en hiver, afin d'avoir des conditions de salage. Rappelons en effet que le but de cette étude est d'observer et de quantifier la source des émissions hors échappement due au sel de route. Concernant le deuxième site, Echirolles, les prélèvements ont été effectués en été, durant une période particulièrement chaude et ensoleillée. De plus, la durée de prélèvement n'était pas non plus la même: au Rondeau les filtres ont été prélevés sur des périodes de 24h durant deux mois, et à Echirolles sur des périodes de 4h durant 2 semaines.

L'intérêt de cette comparaison est d'étudier si la méthodologie de déconvolution des sources appliquée à des bases de données de chimie très proches (entre les deux sites) conduit à une séparation et quantification des deux sources à l'échappement et hors échappement similaire pour ces deux études. De plus, l'atout que fournit la forte variabilité des espèces sur les créneaux de 4h en fonction du trafic nous permet de supposer que malgré le nombre limité d'échantillons (par rapport à celui de plus d'une centaine recommandé par les utilisateurs de la PMF), la PMF pourrait être capable de séparer efficacement les sources notamment celles liées au trafic. L'idée est en particulier de répondre à la question suivante: "La PMF est-elle capable de séparer les sources correctement avec une base de données chimiques bien étudiée en fonction du trafic au préalable (notamment à Echirolles), malgré un nombre d'échantillons limités?".

2. Approche par la Positive Matrix Factorization (PMF)

2.1. Le modèle récepteur

Le modèle récepteur utilisé dans ce travail pour identifier et quantifier les différentes sources sur chaque site est la Positive Matrix Factorization (EPA PMF v3.0). Aucune connaissance relative aux sources influençant le site de mesure n'est requise a priori, ce qui constitue l'un des grands avantages de cette approche. Il s'agit d'une analyse multivariée permettant la réduction des variables en facteurs. Une matrice de données (X) est décomposée en deux matrices, la matrice des contributions (G) des facteurs et la matrice des profils des facteurs (F). La méthode est décrite de façon détaillée dans les références suivantes (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997). L'équation peut donc s'écrire de la façon suivante:

$$X = FG + E \quad (1)$$

où E est la matrice résiduelle, c'est-à-dire le résultat de la différence entre les concentrations mesurées de la matrice X et les concentrations modélisées par le PMF de la matrice Y, tel que:

$$E = X - Y \quad (2)$$

Et:

$$Y = FG \quad (3)$$

Or la matrice des concentrations des espèces modélisées Y de dimensions i par j , tel que i est le nombre d'échantillons et j les espèces chimiques mesurées, est définie de la façon suivante:

$$Y_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} \quad (4)$$

où p est le nombre de facteurs identifiés par le PMF. g_{ik} représente les éléments de G et f_{kj} ceux de F . Une fonction Q est associée aux matrices F et G , telle que:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{E_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (5)$$

Alors, d'après (1), (2), (3), (4) et (5):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (6)$$

où σ_{ij} représente l'incertitude associée à chaque valeur (i) de chaque espèce mesurée (j). Le PMF est basé sur la méthode des moindres carrés, mais contrairement à la méthode traditionnelle ACP (analyse par composantes principale), il prend en compte les incertitudes (déviations standards) réelles des valeurs de la matrice de données X . De plus, le modèle contraint les solutions de sorte qu'aucun échantillon ne puisse avoir une contribution de source négative, d'où le nom de Positive Matrix Factorization. L'objectif du modèle est donc de minimiser $Q(E)$ appliquée aux matrices F et G , pour lesquelles toutes les valeurs sont nécessairement positives (Paatero, 1997). En effet, cette méthode entraîne le fait qu'il n'y a pas une solution unique possible à l'équation (1). Ainsi, une paire de matrices (F, G) peut se transformer en une autre paire (\hat{F}, \hat{G}) par rotation pour une même fonction Q (Paatero et al., 2002). Pour cela, on peut estimer la variabilité de la solution PMF en utilisant la technique du "bootstrap", qui permet de générer une nouvelle matrice de données X avec les données initiales. Chaque nouvelle "paire" de matrices F, G obtenue à partir d'une matrice X différente est alors comparée à la solution initiale. Cette méthode permet d'évaluer la stabilité de la solution.

Deux paramètres importants sont Q_{robust} et Q_{true} . Q_{true} correspond à la fonction "réelle" Q de la matrice X et Q_{robust} est la fonction Q associée aux deux matrices F et G qui "tentent" de reconstruire X . Il est donc important que Q_{robust} soit la plus proche possible de Q_{true} . De plus, d'après les explications ci-dessus, Q_{true} doit être la plus faible possible.

Pour tester la stabilité des matrices solutions F et G , une autre technique est applicable, la technique "F-PEAKS". Elle permet de transformer ces matrices par rotations positives ou négatives au moyen d'un coefficient r déterminé. Si $r > 0$, il influe sur la composition des profils, si $r < 0$, il influe sur la contribution de ces profils. Il s'agit donc de retrouver des valeurs de Q proches de la solution initiale, des profils et des contributions également similaires.

Une procédure rigoureuse est mise en place pour utiliser le modèle de la façon la plus adaptée au site étudié. Le choix des paramètres de l'analyse PMF doit répondre à deux critères, à savoir: 1) Les profils de sources ne changent pas de manière significative et sont donc reproductibles, signifiant que le système est stable, 2) Les espèces récepteurs ne réagissent pas chimiquement ou ne subissent pas de changements de phase (solide/gaz ou solide/liquide) durant le transport de la source au récepteur, ou alors les réactions de transformation chimique et de partition gaz-particules sont connues (cas des sulfates et nitrates) (Belis et al., 2013). Ceci soulève également le fait qu'une étude géochimique du site est nécessaire au préalable afin de choisir les espèces représentatives du site à inclure dans le modèle. Les métaux sont très utilisés dans le PMF car ils répondent tout à fait à la deuxième condition. Cependant, les composés organiques commencent à être intégrés dans le PMF, malgré le fait qu'ils entrent souvent en conflit avec la condition 2. Ceci est accepté si l'étude PMF se fait pour un site proche des sources (Belis et al., 2013).

La sélection des espèces chimiques est donc primordiale. Le travail fait dans les chapitres précédents a permis de déterminer des espèces traceurs spécifiques de la source véhiculaire notamment. Dans ce chapitre nous allons tout d'abord procéder à une analyse PMF incluant uniquement les métaux afin de comparer efficacement les deux sites trafic, Echirolles et Le Rondeau. Ensuite, une seconde analyse PMF est exposée, mais cette fois en incluant les composés organiques considérés comme spécifiques à la source véhiculaire pour le site d'Echirolles.

La procédure suivante est construite dans notre travail pour tenter d'aboutir à une solution que nous considérons comme la plus robuste possible et la plus pertinente géochimiquement : 1) Sélection des espèces et détection des « outliers » (valeurs extrêmes isolées), 2) Calcul des incertitudes pour chaque espèce, 3) Choix du nombre de facteurs solutions, 4) Observation des profils obtenus, 5) Contribution de ces profils aux PM_{10} , EC et OC, 6) Evaluation de qualité par divers critères. Une telle procédure est discutée en détail dans Waked et al. (2013) Par souci de clarté, nous plaçons la contribution des profils avant l'observation de chaque profil de source obtenu, afin d'avoir en premier lieu une vision globale des solutions.

2.2. Paramètres choisis pour nos études

Les paramètres utilisés pour les deux campagnes dans l'analyse PMF sont résumés dans le tableau 21. Le nombre d'échantillons inclus dans le PMF est de 52 pour Echirolles (MOCOPo/PM Drive) et de 58 pour Le Rondeau. L'observation des évolutions temporelles des concentrations de chaque espèce chimique sélectionnée est nécessaire afin de repérer les éventuels "outliers". En effet, ils peuvent conduire à une perturbation des solutions données par le modèle, ainsi qu'à une mauvaise reconstruction de ces mêmes espèces. Nous avons donc enlevé trois échantillons qui perturbaient le système, que ce soit à Echirolles ou au Rondeau. Le principal facteur nous indiquant la présence d'outliers dans le système est le ratio donné par les fonctions Q. En effet, si ce ratio est supérieur à 1.5, cela signifie qu'il y a un épisode marqué et occasionnel que le modèle ne parvient pas à expliquer. Il faut donc chercher à minimiser ce ratio au maximum. Le ratio trouvé à Echirolles pour $Q_{\text{robust}}/Q_{\text{true}}$ est de 1.06 et celui trouvé au Rondeau est de 1.05 indiquant une bonne reconstruction de la matrice initiale.

Les espèces sélectionnées pour les deux campagnes n'incluent pas les composés organiques à l'exception du lévoglucosan (pour les deux sites) et les polyols (uniquement pour la campagne au Rondeau). Les espèces considérées comme "weak" sont les espèces pour lesquelles le rapport signal/bruit est inférieur à 2.

Campagnes	MOCOPo/PM-Drive	Salage
Sites	Echirolles (trafic)	Le Rondeau (trafic)
Périodes	9-23 septembre 2011	février-mars 2012
Durée de prélèvement	4h	24h
Nombre d'échantillons	52	58
Nombre de facteurs	7	6
Méthode de calcul des incertitudes	OC (10%), EC (15%), lévo (15%), formule de Gianini pour ions et métaux	OC (10%), EC (15%), lévo et polyols (15%), formule de Gianini pour ions et métaux
Espèces chimiques utilisées "strong"	EC, OC, lévoglucosan, ions (sans Ca ²⁺), Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Rb, Sb, Sn, Sr, Zn	EC, OC, polyols (arabitol, sorbitol, mannitol) lévoglucosan, ions, Al, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Rb, Sb, Se, Sc, V, Zn, Ti
Espèces chimiques "weak"	Sr et Rb	Al, Cd et Ni
Q robust	1439.1	3295.3
Q true	1518.5	3457.3

Tableau 21: Paramètres utilisés pour l'analyse PMF pour les deux campagnes

Les espèces choisies pour le site d'Echirolles ont été sélectionnées d'après le travail exposé dans le chapitre 5. Nous avons déterminé les traceurs du trafic tels que Cu et Fe. D'autres métaux tels que Cr, Mn, Ca, Sn et Sb ont également des incréments significatifs qui sont sans aucun doute reliés au trafic. V, Rb et Zn ont également été inclus, les deux premiers pour leur spécificité par rapport à la combustion de biomasse et les émissions industrielles et le dernier pour sa corrélation avec le trafic, malgré le fait que les concentrations ne soient pas significativement différentes entre le site de fond urbain et le site trafic. As, Cd, Co et Ba n'ont pas été inclus dans le PMF pour des raisons de stabilité de la solution. De plus, aucun incrément n'était visible entre Echirolles et Les Frênes pour As et Cd, et les concentrations n'étaient pas significativement différentes pour Ba en raison de quelques événements de fortes concentrations aux Frênes. Concernant le lévoglucosan, ses concentrations n'étaient pas significativement différentes entre Echirolles et Les Frênes, mais sa présence dans le PMF était nécessaire pour la stabilité des résultats. Nous l'avons donc inclus.

Les incertitudes σ_{ij} sont calculées en utilisant une méthode adaptée à nos deux études, définie après de nombreux tests conduits sur un jeu de données similaire pour Lens (Waked et al, 2013). Les incertitudes pour les métaux et les ions sont calculées avec la formule suivante:

$$u_{ij} = \sqrt{(DL_j)^2 + (CV_j x_{ij})^2 + (a x_{ij})^2} \text{ (Gianini et al., 2012)}$$

où DL_j est la détection limite pour le composé j , CV_j est le coefficient de variation pour le même composé et a le facteur ($a=0.03$) appliqué pour tenir compte d'autres sources d'incertitudes qui pourraient s'ajouter. La limite de détection est calculée comme deux fois l'écart-type des blancs effectués pendant la campagne et le coefficient de variation est déterminé en répétant plusieurs fois l'analyse d'un même échantillon. Les incertitudes d'OC, EC et le lévoglucosan sont calculées en prenant pour valeur 10% de la masse d'OC mesurée et 15% de la masse de chaque élément concerné pour EC et le lévoglucosan (Cavalli et al., 2010; Lim et al., 2003; Piot et al., 2012; Schmid et al., 2001).

Pour chaque site, un nombre de facteurs variant entre 5 et 8 a été testé afin de trouver la solution la plus fiable possible. La solution à 7 facteurs a été retenue pour Echirolles et celle à 6 facteurs pour Le Rondeau. L'évaluation du choix de ces facteurs se fait en particulier en regardant les résultats des bootstraps, ainsi que la vraisemblance géochimique des profils des facteurs. Ces deux résultats sont discutés en 3.3.

3. Comparaison des profils obtenus entre Echirolles-Le Rondeau

3.1. Contribution des sources

Les profils chimiques des facteurs "solutions" donnés par le PMF pour le site d'Echirolles permettent de proposer les différentes sources suivantes :

- les émissions à l'échappement (traffic exhaust),
- les émissions hors échappement (traffic non exhaust),
- la combustion de biomasse et d'énergie fossile (bio and fossil fuel combustion),
- l'usure des pièces métalliques (metals processing),
- les « sels » (salt),
- le sulfate secondaire (sulfate-rich)
- le nitrate secondaire (nitrate-rich).

Les sources obtenues au Rondeau sont

- les émissions à l'échappement (traffic),
- les poussières (dust),
- la combustion de biomasse (biomass burning),
- le sel de route (road salt),
- le sulfate secondaire (sulfate-rich)
- le nitrate secondaire (nitrate-rich).

Les figure 131 et 132 présentent la contribution aux PM_{10} , et à OC et EC des différentes sources obtenues au Rondeau et à Echirolles, respectivement. L'une des premières différences que l'on peut observer entre les deux campagnes est la forte contribution de la source sulfate-rich à Echirolles. On retrouve 25% de la masse totale des PM_{10} associée à cette source, alors qu'elle n'est que de 15% au Rondeau. Ceci confirme une fois de plus la

forte présence des espèces secondaires en été, période de la campagne à Echirolles. A l'inverse, la contribution du nitrate-rich aux PM₁₀ est moins importante à Echirolles qu'au Rondeau, avec 14% pour le premier et 19% pour le second.

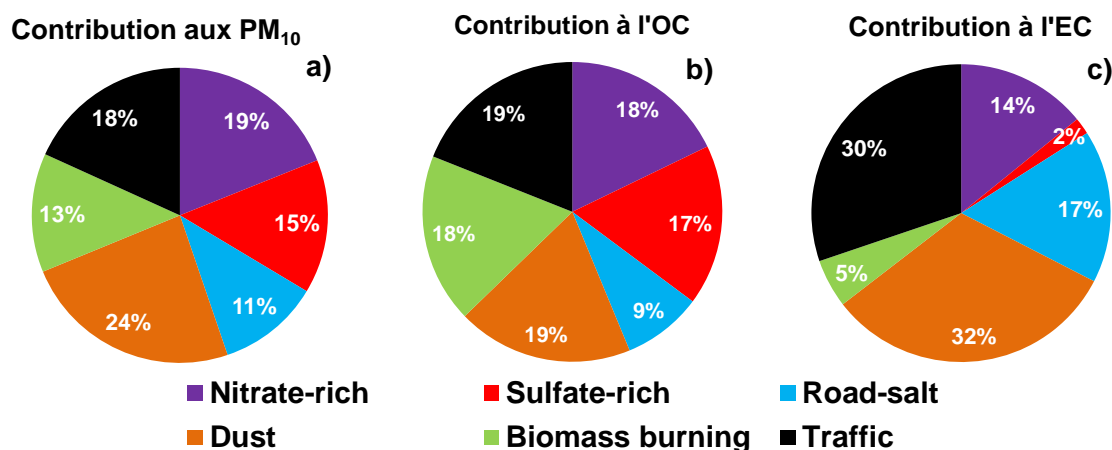


Figure 131: Contribution des sources (%) identifiées à la masse totale de a) PM₁₀, b) OC et c) EC pour la campagne salage/sablage au Rondeau

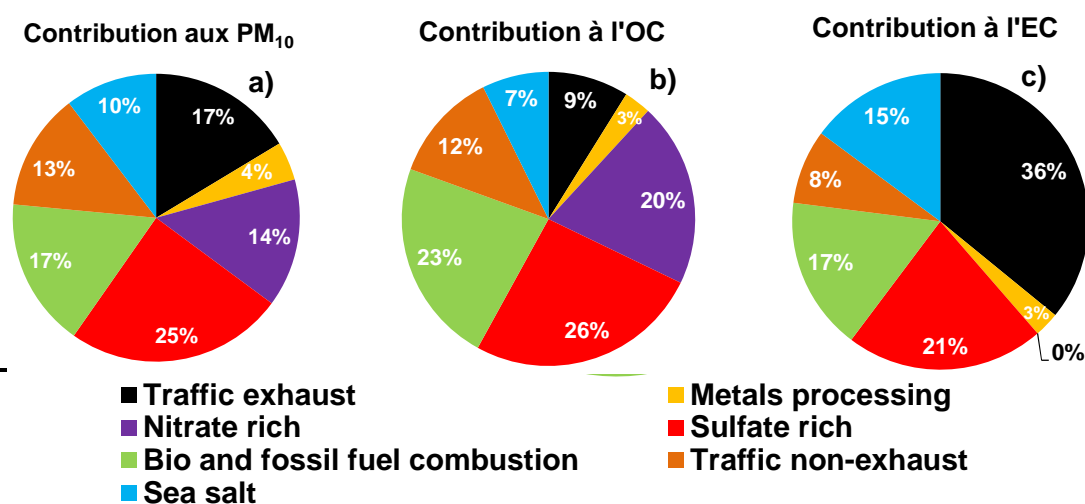


Figure 132: Contribution des sources (%) identifiées à la masse totale de a) PM₁₀, b) OC et c) EC pour la campagne MOCOPo à Echirolles

La source trafic à l'échappement contribue à 18% aux PM₁₀ au Rondeau et à 17% à Echirolles. La contribution majeure de cette même source à l'EC (30% au Rondeau et 36% à Echirolles) est également bien visible. Cependant, cette contribution à l'EC à Echirolles paraît bien faible, compte tenu de l'enrichissement de près de 80% observé au chapitre 5 entre Les Frênes et Echirolles pour cette espèce. Les contributions observées aux PM₁₀ sont tout de même en accord avec les contributions de la source trafic répertoriée en Europe, de 15 à 39% aux PM₁₀ sur des sites trafic (Belis et al., 2013). La contribution à l'OC de la source trafic à l'échappement au Rondeau (19%) est particulièrement importante par rapport à Echirolles (9%). Ceci pourrait être expliqué par le fait que plusieurs sources trafic ont été identifiées à Echirolles (trafic hors échappement, usure des pièces métalliques), contrairement au Rondeau où elles sont réunies dans un même facteur. Nous pouvons également supposer qu'une part plus importante des espèces semi-volatiles issues des émissions véhiculaires se retrouve dans la phase particulaire en période hivernale ce qui augmente la contribution de cette source à l'OC.

La source "Dust" est un mélange de poussières de fond (urbain et régional) et de poussières de remise en suspension locale des poussières de route. Ces différentes sources n'ont a priori pas de signature différente. La contribution de la source des poussières (Dust) au Rondeau est très élevée (24% des PM_{10}), alors qu'à Echirolles la contribution aux PM_{10} de la source trafic hors échappement est de 13%. Ceci pourrait en partie s'expliquer par le fait que la source des poussières (Dust) au Rondeau rassemble sans doute le fond urbain de dust mais aussi une partie de source de combustion (de la source véhiculaire à l'échappement ?), au vu de sa contribution importante à EC (32%). Néanmoins, les contributions pour chaque site se trouvent bien dans la gamme de 9-37% indiquée pour ce genre d'étude en Europe (Belis et al., 2013). La contribution de la source trafic hors échappement à Echirolles est identique à celle reportée en Suisse (13%) (Gianini et al., 2012).

La source "biomass burning" est bien marquée au Rondeau où elle contribue à 13% aux PM_{10} et à 18% à l'OC. Remarquons la très faible contribution de cette source à l'EC (5%). Cette source est reliée à la combustion du bois et notamment au chauffage domestique pour cette période hivernale. Les concentrations associées à cette source (cf. figure 150) sont en accord avec celles mesurées en général sur Grenoble en hiver (Piot, 2011).

La source "bio and fuel combustion" déterminée à Echirolles contribue à 17% aux PM_{10} et à 23% à l'OC. Il s'agit très probablement d'un mélange de sources de combustions car la contribution à l'EC est relativement importante (17%), et les concentrations de lévoglucosan très faibles (au plus quelques dizaines de ng/m^3). Les origines de cette source sont plus largement expliquées par la suite.

La source "road salt" a une contribution de 11% aux PM_{10} , contribution similaire à celle trouvée en Suisse (10%) (Gianini et al., 2012). Cependant, le sel de route est responsable des concentrations de PM_{10} élevées (supérieures à $50 \mu g/m^3$) certains jours, comme cela a été observé à Stockholm en Suède (Furusjö et al., 2007).

La source "metals processing" qui se dégage à Echirolles ne contribue que pour 4% en moyenne aux PM_{10} . Cette source est attribuée à l'usure des pièces métalliques des véhicules, et potentiellement en partie aux industries.

La contribution de la source biomasse à l'OC est plus importante qu'aux PM_{10} , en accord avec la littérature (Puxbaum et al., 2007). De même, les concentrations à l'OC du sulfate et du nitrate sont plus élevées (35% et 46% au Rondeau et à Echirolles respectivement), indiquant par cela la production d'aérosols secondaires sur ces sites, plus importantes en été (Echirolles) qu'en hiver (Le Rondeau).

En conclusion, la contribution majeure à l'EC est la source de trafic à l'échappement, celle à l'OC et aux PM_{10} est la source secondaire des aérosols (avec une différenciation entre sulfate et nitrate) sur les deux sites. Mais on retrouve bien sur ces deux sites trafic des contributions élevées des sources véhiculaires, comprenant à la fois les sources à l'échappement et hors échappement.

3.2. Profils chimiques et temporels

La composition chimique des facteurs décrits dans la suite du texte est montrée aux figure 133 et 134. Nous nous référons plusieurs fois à ces figures dans la suite de l'interprétation des résultats.

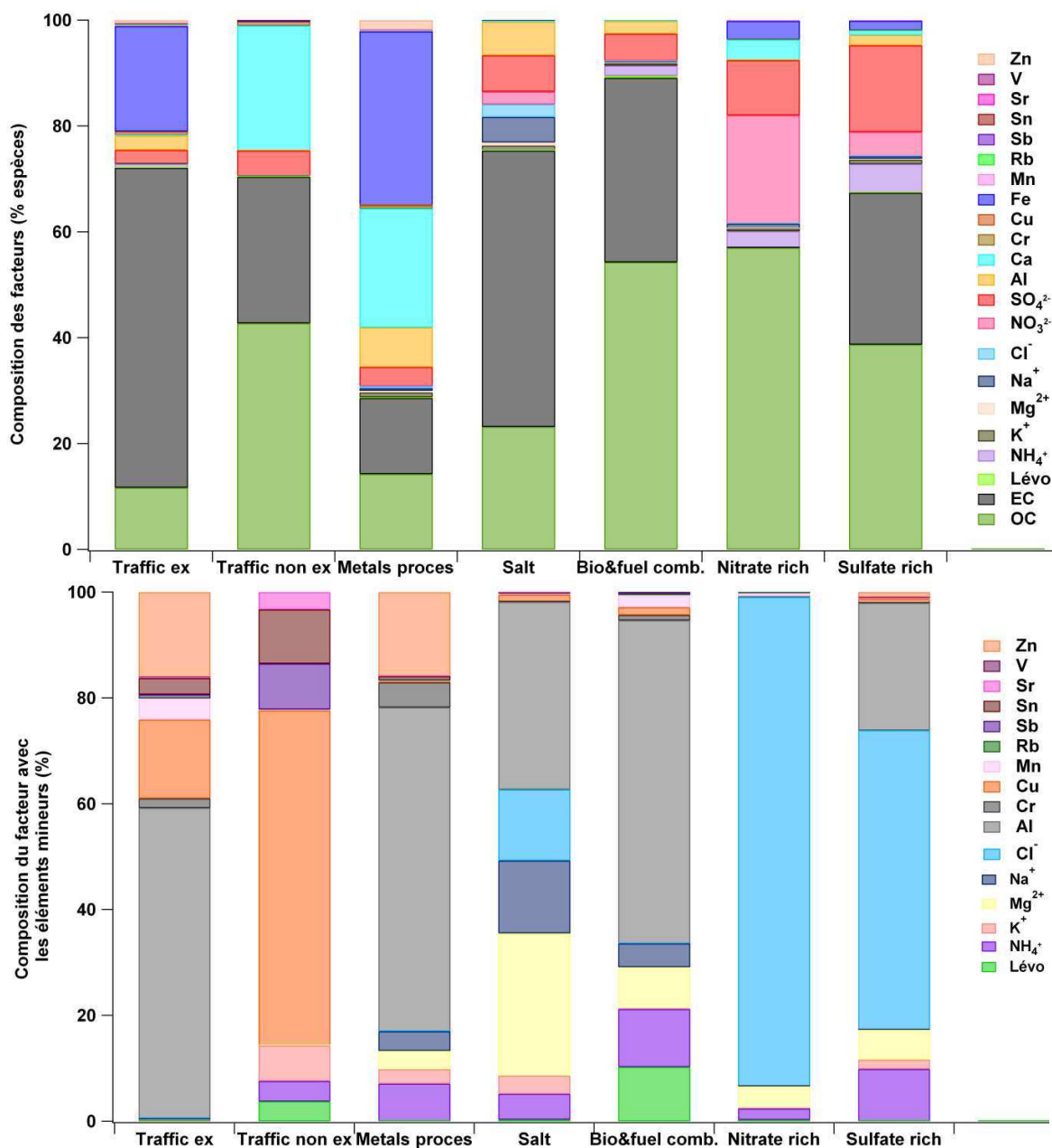


Figure 133: Composition totale (en haut) et uniquement avec les composés de plus faible contribution (en bas) des facteurs des profils de sources à Echirolles

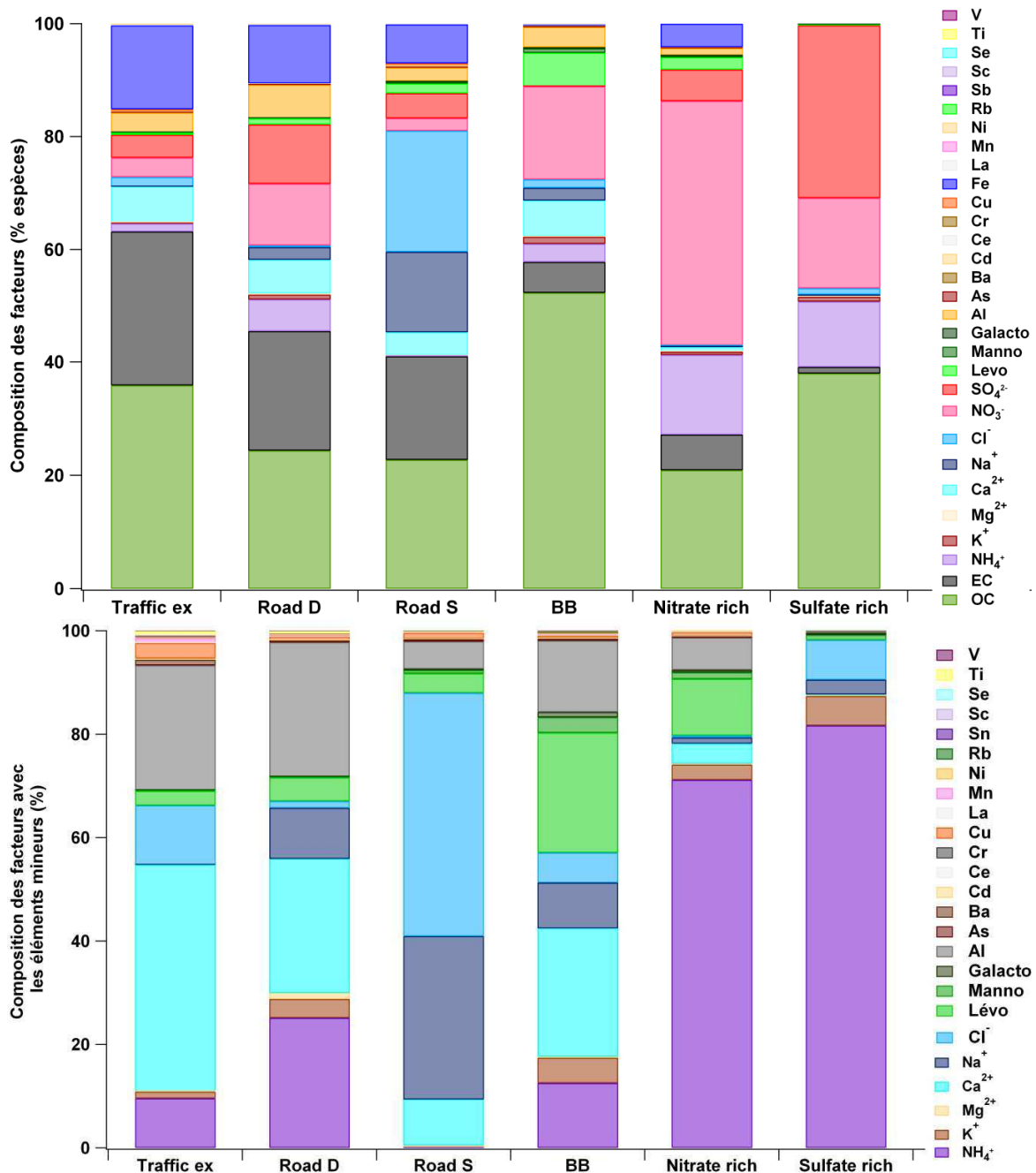


Figure 134: Composition totale (en haut) et uniquement avec les composés de plus faible contribution (en bas) des facteurs des profils de sources au Rondeau

3.2.1. La source des émissions à l'échappement du trafic

Les facteurs "trafic exhaust" présentent tous deux un ratio EC/OC>1, mais une plus grande part de la masse d'EC est expliquée par le facteur d'Echirolles plutôt que par le facteur du Rondeau (44% et 33% respectivement) (figure 135). Ces facteurs sont dominés par Cu, Fe, Mn, Sn et Zn pour Echirolles et Cr, Cu, Fe, Mn, Sb et Ti au Rondeau. Dans les deux cas, les métaux traceurs associés au trafic d'après les résultats du chapitre 4 sont présents dont Cu et Fe expliqués à 59% et 63% de leur masse à Echirolles respectivement et à 32% et 37% pour le Rondeau respectivement. La masse totale du facteur est constituée de 61% d'EC à Echirolles alors qu'au Rondeau elle n'en est constituée que de 27% (Figure

133 et figure 134). Si on compare les concentrations en EC sur les deux sites, la concentration en EC à Echirolles est environ 33% plus élevée qu'au Rondeau. Le PMF reconstruit donc bien l'EC pour les deux sites, en respectant la différence observée sur les concentrations (à 6% près). Le facteur "trafic exhaust" au Rondeau est probablement mélangé avec d'autres sources, comme la source hors échappement, ce qui expliquerait la légère différence entre les contributions par rapport à la différence observée sur les concentrations en EC.

Environ 20% de la masse totale du facteur est due à Fe à Echirolles et 14% pour le Rondeau. En revanche, la présence de Ca^{2+} est bien visible dans le facteur du Rondeau (il constitue environ 6.4% de la masse totale du facteur), contrairement à Echirolles. Cela indique peut être un mélange des émissions trafic à l'échappement et hors échappement au Rondeau. On voit peut être ici une limite à la déconvolution des sources en utilisant des prélèvements journaliers, par rapport à l'utilisation d'un pas de temps plus faible.

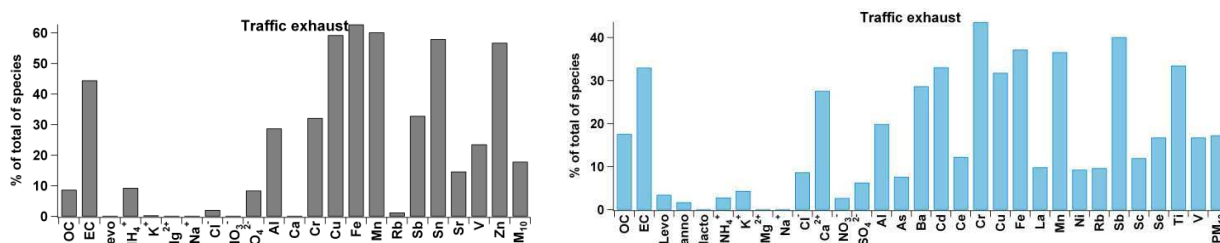


Figure 135: Profils chimiques de la source véhiculaire identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et au Rondeau (bleu)

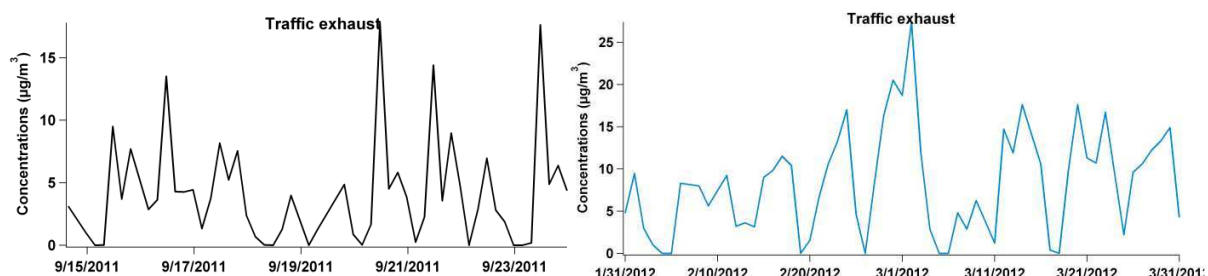


Figure 136: Profils temporels de la source véhiculaire identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et au Rondeau (bleu)

Les profils temporels des deux facteurs montrent une périodicité marquée, avec des pics plus fins et plus intenses à Echirolles qu'au Rondeau, sans doute une fois de plus associée aux prélèvements de 4h qui permettent de suivre précisément l'évolution du trafic (figure 136). De plus, les pics observés se trouvent bien entre 7h30 et 11h30, période de pointe du trafic sur la rocade sud de Grenoble. La figure 137 présente la contribution aux PM₁₀ de la source des émissions trafic à l'échappement. Observons que les contributions de 40% environ aux PM₁₀ de cette source sont visibles pour le créneau 7h30-11h30. La deuxième contribution plus importante se situe entre 15h30 et 19h30 (visible également sur la figure des évolutions temporelles), correspondant au deuxième pic de trafic intense de la journée. La contribution de cette source est minimale pour le créneau 23h30-3h30 (1% aux PM₁₀) en accord avec les hypothèses émises dans le chapitre 5 concernant le choix des créneaux horaires pour notre étude. L'évolution hebdomadaire du facteur trafic au Rondeau présente aussi un signal très marqué, présentant des maxima et minima réguliers. Les minima

correspondent aux week-ends durant la période de prélèvement. Nous verrons plus tard la contribution respective de cette source aux PM₁₀ les week-ends et la semaine.

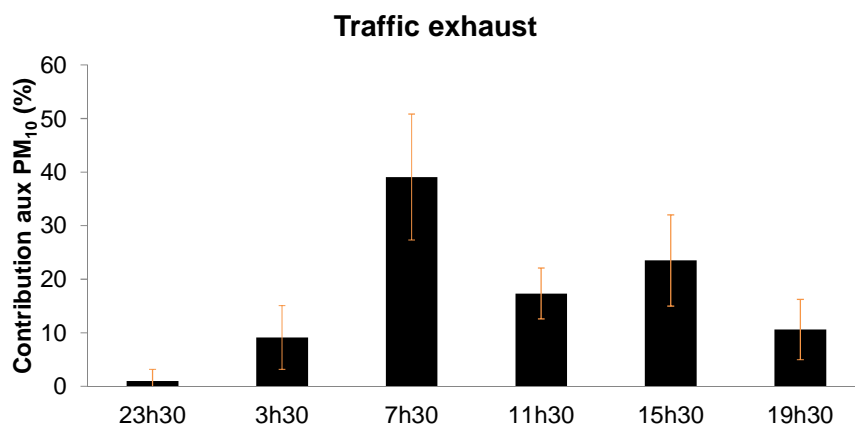


Figure 137: Contribution de la source véhiculaire aux PM₁₀ à Echirolles par pas de 4h

3.2.2. La source des émissions hors échappement

Les deux profils suivant, "traffic non exhaust" et "road dust" sont eux aussi en relation très étroite avec les émissions véhiculaires. Ca, Mg, Al, Fe et Ti sont les composants majeurs de ce facteur au Rondeau avec 32 %, 61 %, 41 %, 32 % et 41 % de la masse totale de chacun de ces éléments dans le profil de source (figure 138). Ils sont des indicateurs de la source de poussières minérales. Notons par ailleurs la contribution de Ca (56% de sa masse totale) dans le facteur d'Echirolles. 42% et 57% de la masse totale de Sb et Sr respectivement se retrouvent également dans ce facteur. La présence de toutes ces espèces indique une origine crustale, mais probablement aussi mécanique (usure des pièces mécaniques des véhicules). En effet, la présence de Ca, Cu et Cr ainsi que le rapport Al/Ca de 1 indiquent une contribution importante des émissions hors échappement de l'usure des pneus et autres composants véhiculaires au Rondeau (Marcazzan et al., 2003).

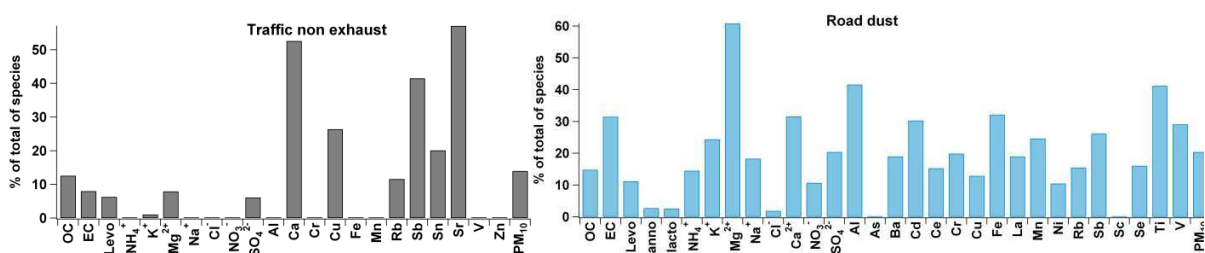


Figure 138: Profils chimiques de la source "traffic non exhaust" identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et de la source Dust au Rondeau (bleu)

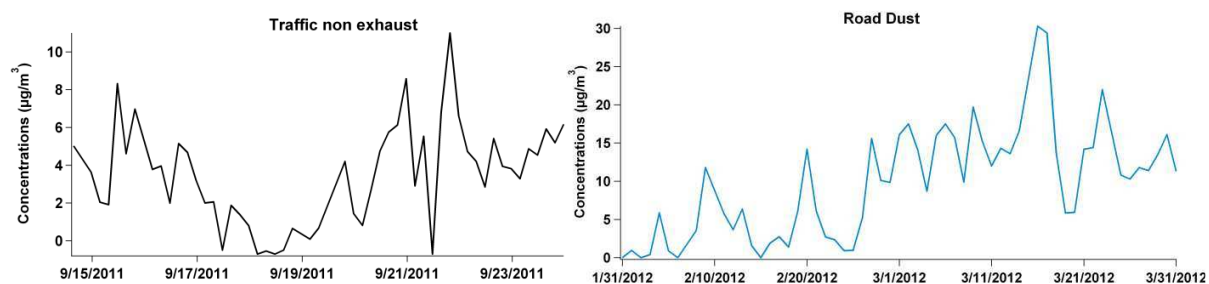


Figure 139: Profils temporels de la source "trafic non exhaust" identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et de la source Dust au Rondeau (bleu)

A Echirolles, la présence de Cu et Sb, très fortement corrélés d'ailleurs (cf. chap 5), indique une source d'usure des freins. Sternbeck et al proposent un ratio Cu/Sb d'environ 4.7 comme un indicateur de particules d'usure des freins (Sternbeck et al., 2002). Stechmann and Dannecker (1990) proposent un ratio de 5.6 (Stechmann and Dannecker, 1990). Nous avons obtenu un ratio de 13.2 dans notre étude durant les heures de pointe, et de 5.2 la nuit. Ceci suggère que Cu provient peut-être d'autres sources durant les heures de pointe, telles que les émissions à l'échappement (l'usure du moteur par exemple), ce qui serait en accord avec la très forte corrélation de Cu avec EC, observée dans le chapitre 5.

Le profil temporel de ce facteur à Echirolles présente une chute des concentrations durant le week-end du 17 et 18 septembre, période extrêmement pluvieuse (figure 139) et propice au nettoyage naturel de la chaussée. Le temps s'est largement amélioré la seconde semaine, impliquant des routes plus sèches, et donc une augmentation des poussières qui peuvent être remises en suspension. On peut observer une valeur nulle le 21/09 à 11h30. Cette valeur est un "outlier" pour lequel la concentration en Ca était particulièrement importante (4 fois plus que la plus haute valeur excepté celle-ci). Elle perturbait le reste du système, nous l'avons donc remplacée par sa valeur de limite de détection.

Sur la figure 140, nous pouvons voir la contribution de la source des émissions hors échappement à Echirolles. Étonnamment, elle est minimale pour le créneau 7h30-11h30 alors que le trafic est le plus intense pour ce créneau horaire. La même observation est faite avec les valeurs absolues. De plus, 75% des émissions de cette source (calcul par rapport à la concentration moyenne des PM_{10} mesurées) sont produites durant la journée à partir de 11h30 jusqu'à 23h30. Pour aller plus loin dans la compréhension de cette dynamique d'évolution, il faudrait sans doute introduire le paramètre « vitesse de circulation ». En effet, la remise en suspension est proportionnelle à la vitesse des véhicules (Gillies et al., 2005), et sur le site considéré, cette vitesse est faible aux heures de pointe mais plus élevée durant la journée.

Remarquons finalement la variabilité de la contribution de cette source pour le créneau 7h30-11h30 sur la figure 140. Elle vient du fait que sa contribution est particulièrement importante le 15/09 (26%) alors que tous les autres jours elle était faible (0-8%) pour ce créneau. Ce jour-là, la contribution de la source "sels" était particulièrement importante pour ce créneau (22%) alors qu'elle est quasi-nulle pour tous les autres jours. Ces fortes contributions se poursuivent pour le créneau suivant de 11h30 à 15h30. Ceci amène deux observations: le facteur des émissions hors échappement est peut-être le résultat d'un mélange de sources 1) en partie locales (car les émissions hors échappement sont

produites de façon largement majoritaire durant la journée et sont constituées de grosses poussières remises en suspension donc sur une durée limitée), 2) en partie régionales (une source de poussière crustale provenant d'ailleurs, ce qui pourrait expliquer pourquoi les concentrations sont tellement variables entre 7h30 et 11h30).

Le profil temporel du facteur Road dust au Rondeau montre que les concentrations augmentent durant le mois de mars, alors qu'elles sont plus faibles au mois de février. Remarquons que cette évolution est inversement corrélée avec celle du sel de route (figure 142). Cette observation montre que le road dust est sans doute "écrasé" par les périodes d'épandage du sel de route. Nous pouvons donc en conclure que ces deux types de sources ont bien une origine liée au trafic, les émissions de poussières étant remises en suspension dans l'atmosphère par le passage des véhicules.

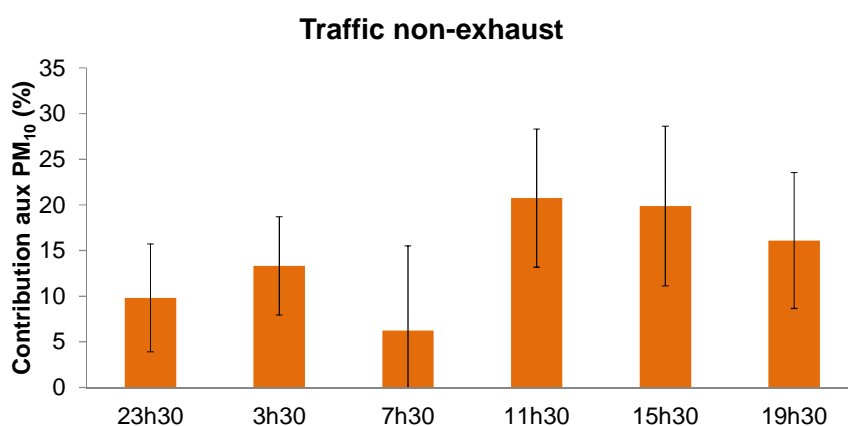


Figure 140: Contribution aux PM₁₀ de la source trafic non exhaust à Echirolles

3.2.3. La source des émissions de sels et sel de route

Le profil suivant est dominé par Na⁺ et Cl⁻ pour les deux facteurs, avec 74% et 64% de leur masse totale expliqués par le facteur au Rondeau, et 73% et 51% de Na⁺ et de Cl⁻ pour le facteur à Echirolles (figure 141). Ce facteur sur ce dernier site présente également une proportion non négligeable de Mg²⁺ (38% de sa masse expliquée par le facteur). On voit cependant qu'en valeurs absolues, la contribution de cette source est beaucoup plus faible à Echirolles (figure 142).

La présence de Ba (27 % de la masse de Ba), Cu (27 % de la masse de Cu) et Sb (16 % de la masse de Sb) dans le facteur du Rondeau montre qu'il est probablement relié au sel de route, comme trouvé à Stockholm (Furusjö et al., 2007). De plus, le ratio Cl/Na calculé à partir du profil de source, est de 1.49 ce qui est en excellent accord avec le ratio de 1.52 mesuré dans des échantillons de sel de route (Granato, 1996). L'évolution observée des concentrations de la source sel de route au cours de la campagne du Rondeau retrace la période d'épandage du sel de route (du 11/02 au 18/02), période où l'on observe des concentrations très élevées (allant jusqu'à 20 µg/m³). Puis, une lente décroissance est observée sur une période de l'ordre de 25 à 30 jours après ce dernier épandage, allant jusqu'à rendre ces concentrations négligeables.

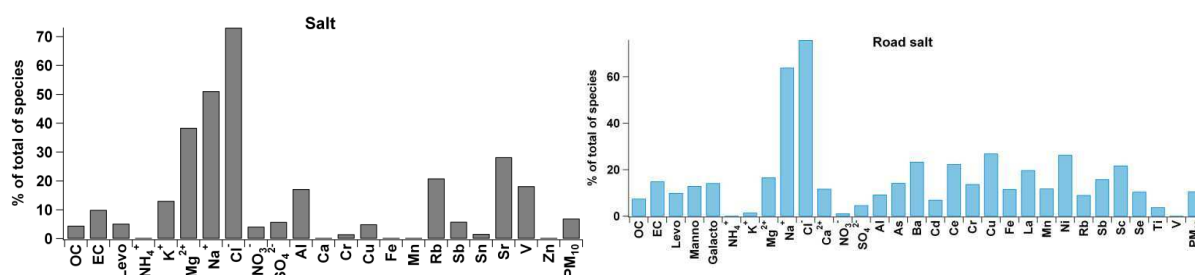


Figure 141: Profils chimiques de la source sels identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et de la source sel de route au Rondeau (bleu)

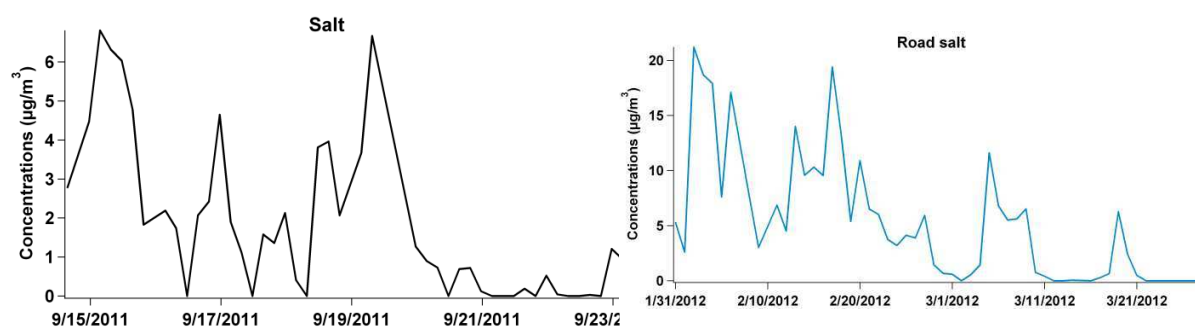


Figure 142: Profils temporels de la source sels identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et de la source sel de route au Rondeau (bleu)

Le facteur "sels" d'Echirolles a une origine différente de celle du sel de route puisque la période de prélèvement est en septembre et que le ratio Cl/Na est de 0.6, trop éloigné du 1.52 donné par Granato. De plus la composition du facteur est assez différente sur les deux sites (figure 133 et figure 134). On observe notamment que le facteur "salt" est constitué d'une majorité d'EC à Echirolles. La proportion de Mg²⁺ et Al est plus importante à Echirolles. De plus, le ratio à Echirolles Mg/Na est de 0.13, remarquablement proche du ratio Mg/Na trouvé pour le sel de mer (Seinfeld and Pandis, 2012b). Il serait surprenant de retrouver du sel de mer sur ce site, car il est très éloigné des côtes.

De plus, des pics intenses de Cl sont bien visibles durant la campagne, à Echirolles et aux Frênes. Beuck et al, dans leur étude sur un site localisé à 320 km de la mer (même distance entre notre site et les côtes), ont observé des variations significatives de Cl. Ceci pourrait être expliqué par des processus de vieillissement des masses d'air (Beuck et al., 2011). D'un autre côté, les concentrations de Cl sont relativement faibles aux Frênes par rapport à Echirolles, ce qui serait plus en accord avec l'influence de sources locales, comme les émissions industrielles. En effet, ce facteur présente également des contributions non négligeables d'EC, Al, Sr, V et Rb, reliés à la marque d'émissions de combustion anthropiques.

Remarquons que la plateforme industrielle pétrochimique de Pont-de-Claix est située à 2.5 km à vol d'oiseau de notre site de mesure. Cette plateforme est spécialisée dans la production de chlore. De plus, la société ALPASEL transforme la saumure (généralement une solution de sel de mer) fournie par une autre société en pastilles de sel sur cette même plateforme industrielle. Il n'est donc pas étonnant d'avoir un tel facteur sur notre site. En résumé, ce facteur est en majorité un mélange de sels d'origine locale (principalement industrielle) sans doute accompagnés de poussières régionales.

Finalement, on note que les contributions aux PM₁₀ par créneau horaire du facteur "sels" à Echirolles sont maximales la nuit (14%), entre 23h30 et 7h30 du matin, et minimales la journée (figure 143). Cependant, les concentrations la nuit ne sont pas plus élevées que celles de la journée en valeurs absolues. De même, remarquons la forte variabilité dans les contributions au cours de la campagne, décorrélée de toute variabilité du trafic. Ainsi, l'évolution de cette contribution montre que cette source pourrait être liée en grande majorité aux émissions industrielles. En effet, on n'observe pas de contribution plus élevée aux PM₁₀ durant les heures de pointe du trafic, impliquant une influence minimale des sources véhiculaires.

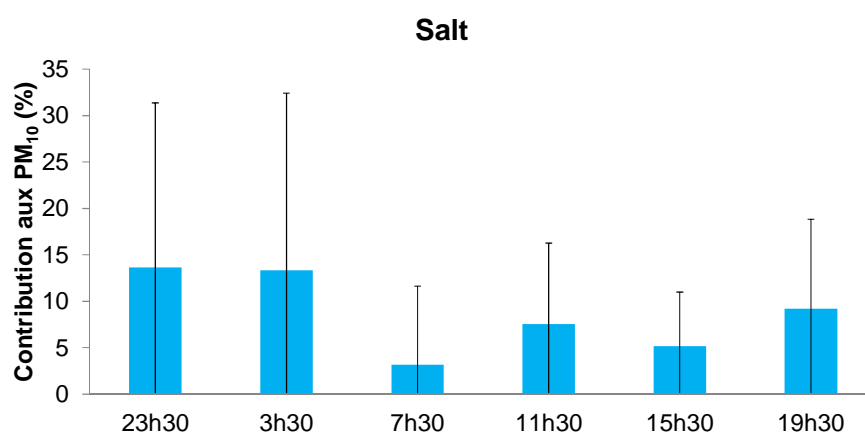


Figure 143: Contribution aux PM₁₀ de la source sels à Echirolles

3.2.4. La source des émissions de sulfate secondaire

Le profil "sulfate-rich" est dominé par le sulfate et l'ammonium pour les deux facteurs, avec 53% et 26% respectivement au Rondeau et 60% et 51% respectivement à Echirolles (figure 144) des masses des deux espèces présentes dans ce facteur. Le sulfate est un bon indicateur d'un l'aérosol "âgé" et des longs transports de masses d'air. On note que la contribution de l'ammonium est beaucoup plus importante à Echirolles qu'au Rondeau. La contribution d'OC est importante pour les deux facteurs également, avec 21% de la masse totale d'OC obtenue dans ce profil au Rondeau et 28% à Echirolles. Ceci indique donc une proportion sans doute importante d'aérosol organique secondaire.

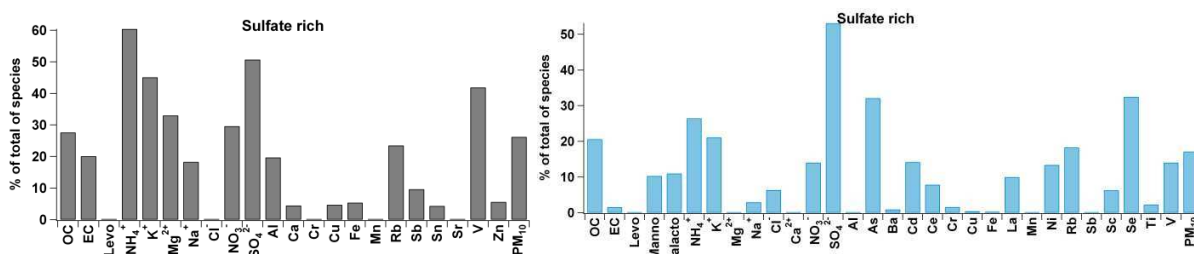


Figure 144: Profils chimiques de la source sulfate-rich identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et au Rondeau (bleu)

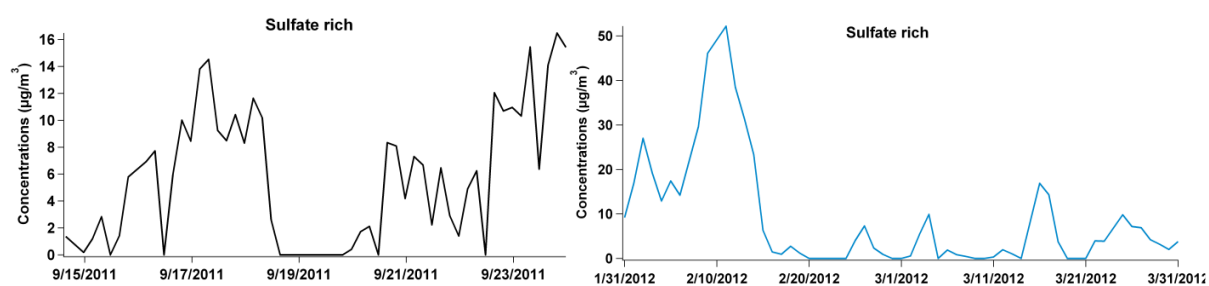


Figure 145: Profils temporels de la source sulfate-rich identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et au Rondeau (bleu)

Le profil temporel de ce facteur à Echirolles suit la courbe d'ensoleillement puisqu'on observe une chute des concentrations durant le week-end du 17/09, puis une augmentation des concentrations durant toute la semaine concordant avec un temps ensoleillé et chaud. Le profil temporel du sulfate secondaire du Rondeau montre des concentrations maximales au début du mois de février, en accord avec des conditions de photooxydation (températures plus élevées et ensoleillement) durant cette période.

La contribution temporelle (pas de 4h) de cette composante sulfate secondaire est donnée pour Echirolles sur la figure 146. Il est très intéressant de remarquer la similarité de l'évolution des contributions de ce facteur au cours de la journée avec celles des facteurs "sels" (figure 11) et de la source trafic non exhaust (figure 8). En effet, on observe à nouveau une diminution marquée pour le créneau 7h30-11h30. Le profil en concentrations absolues du sulfate est exactement le même qu'en concentrations relatives. Cette observation amène à proposer des hypothèses sans doute liées à la dynamique atmosphérique locale (avec une influence probablement forte des évolutions de couche limite dans cette zone de vallée alpine) et aussi urbaine et régionale (avec des évolutions des origines des masses d'air au cours de la campagne). Dans les deux cas, nous manquons d'éléments pour pouvoir proposer une vision claire des processus en œuvre.

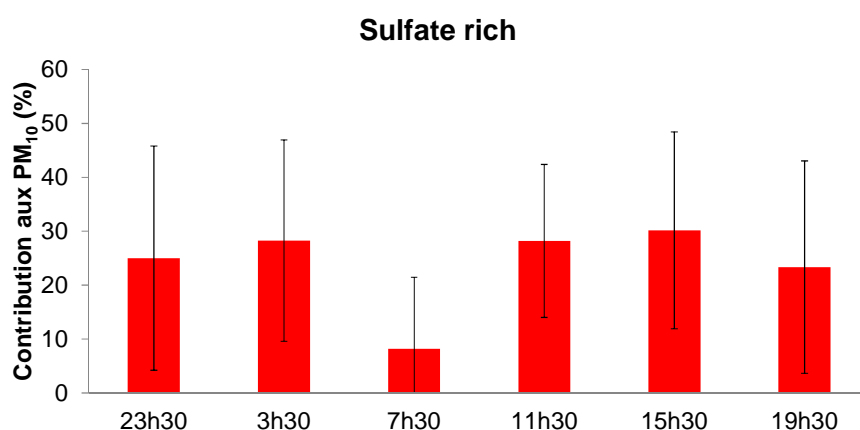


Figure 146: Contribution aux PM₁₀ de la source sulfate-rich à Echirolles

On notera cependant que, dans le cas de la série au Rondeau, l'évolution des concentrations du sulfate (et donc de la composante « sulfate rich ») est très nettement dépendante d'une dynamique à grande échelle : les concentrations importantes des premières semaines, ainsi que la chute très nette des concentrations vers le 18 février sont exactement les mêmes que celles observées sur le site des Bossons (Vallée de l'Arve, à

200 km du Rondeau) dans le cadre du programme « Salage des route » (Air Rhône-Alpes, 2012).

3.2.5. La source des émissions de nitrate secondaire

Les profils "nitrate-rich" sont dominés par NO_3^- pour les deux sites, et par NH_4^+ également au Rondeau (figure 147). Remarquons que la masse totale du facteur "nitrate rich" est constituée de 44% de NO_3^- au Rondeau alors qu'elle n'est que de 17% à Echirolles (figure 133 et figure 134). Ce phénomène est totalement inverse de ce que l'on a observé pour le facteur sulfate-rich. Il y a là un effet de la partition gaz-particules du nitrate d'ammonium avec la température. Aux températures les plus basses (au Rondeau), il est sous forme particulaire alors qu'aux températures les plus hautes (Echirolles), une bonne partie du nitrate est transféré vers la phase gazeuse sous forme entre autre de HNO_3 . Pour les deux facteurs, on retrouve quelques métaux indicateurs du trafic indiquant probablement qu'une partie de la formation du nitrate trouve son origine dans les émissions du trafic, en accord avec l'incrément observé sur les concentrations à Echirolles par rapport aux Frênes (cf. Chap 5).

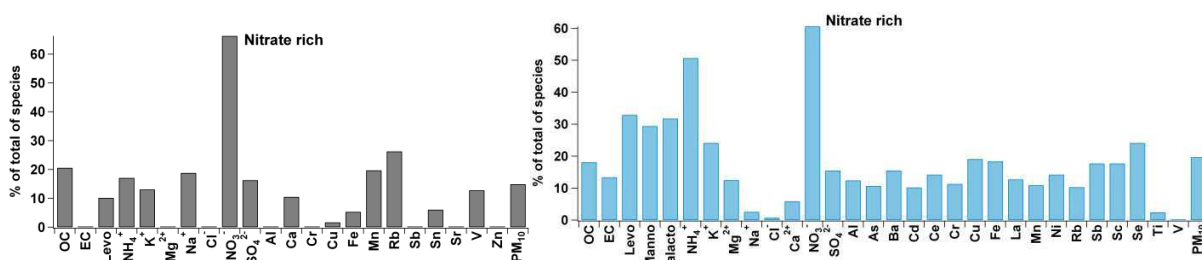


Figure 147: Profils chimiques de la source nitrate-rich identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et au Rondeau (bleu)

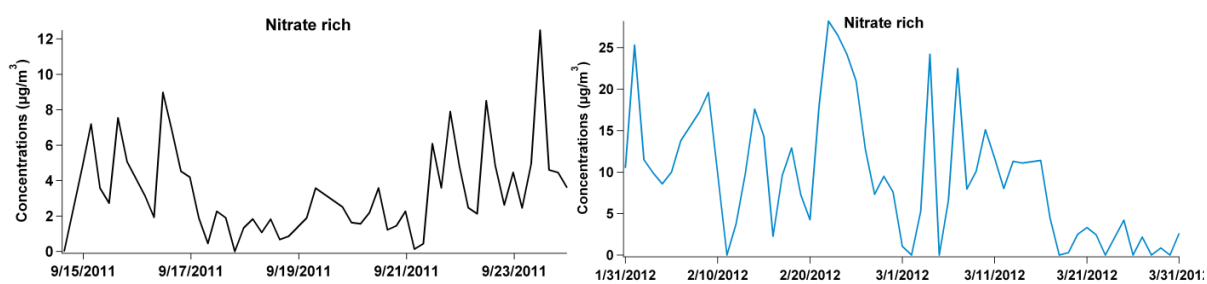


Figure 148: Profils temporels de la source nitrate-rich identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et au Rondeau (bleu)

Les évolutions temporelles du nitrate présentent des variations cycliques pour les deux sites (figure 148). Cette variation cyclique place une fois de plus le nitrate comme un possible indicateur du trafic. Elle présente cependant des divergences avec les variations du trafic, car la corrélation n'est pas significative ($R^2=0.2$ mais non significatif). Ceci n'est pas surprenant, car le nitrate provient en majeure partie des sources régionales, mais aussi urbaines et enfin, probablement pour une faible contribution, d'une source locale. La contribution de cette source en fonction des horaires est donnée sur la figure 149. La contribution majoritaire aux PM_{10} est trouvée pour le créneau 7h30-11h30 confirmant ainsi son origine en partie véhiculaire. Cependant, les variabilités temporelles du facteur ne sont pas très marquées, et de plus les contributions de cette source ne diminuent pas la nuit, tout comme celles du sulfate. Ceci confirme l'origine également régionale de ce composé.

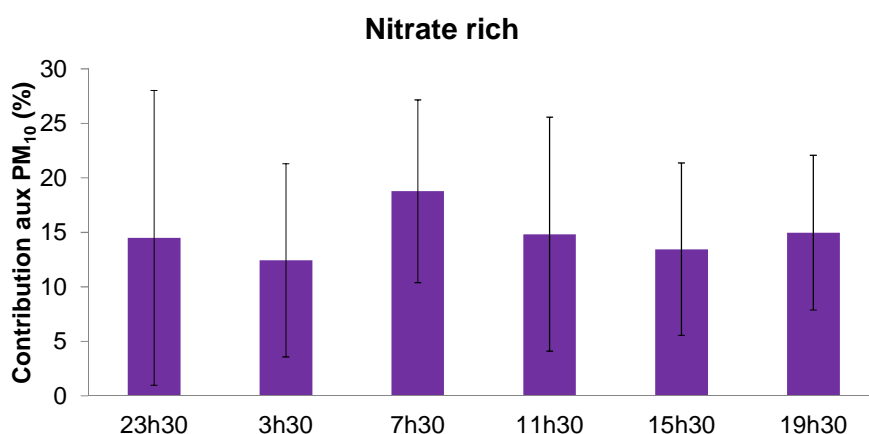


Figure 149: Contribution aux PM₁₀ de la source nitrate rich à Echirolles

3.2.6. Les sources combustions de biomasse et d'énergie fossile

Les profils "biomass burning" et "bio and fuel combustions" sont principalement dominés par le lévoglucosan (traceur connu de la combustion de biomasse) et les polyols. Environ 43% de la masse totale du lévoglucosan est expliquée par ce facteur au Rondeau et 73% pour celui d'Echirolles.

La campagne du Rondeau s'étant déroulée en hiver, une contribution non négligeable du chauffage au bois est assurée. De plus, la photochimie étant moins active qu'en été, les concentrations sont plus élevées. La campagne à Echirolles s'étant déroulée en été, il ne peut s'agir de la contribution du bois de chauffage. De plus, la masse totale du facteur bio and fuel combustions à Echirolles n'est constituée que de 0.4% de lévoglucosan, alors qu'OC en constitue 54%, EC 35% et le sulfate 5% (figure 133 et figure 134). Il faut donc chercher d'autres sources de combustion que celle du chauffage au bois pour expliquer ce facteur et la grande contribution d'EC. Il pourrait peut-être s'agir des feux de bois dans les jardins (étant donnée la forte proportion d'EC dans le facteur) ou même des nombreux barbecues en été. En effet, les émissions de cuissons peuvent avoir une influence non négligeable (17% de l'aérosol organique à Barcelone, (Mohr et al., 2012)). Cependant, on peut observer aussi sur les différentes figures (composition et profil chimique) la présence d'Al en particulier. Or Al peut venir de sources multiples. Ce facteur n'est peut-être pas représentatif uniquement d'une source de combustion, mais d'autres sources, et notamment de métaux.

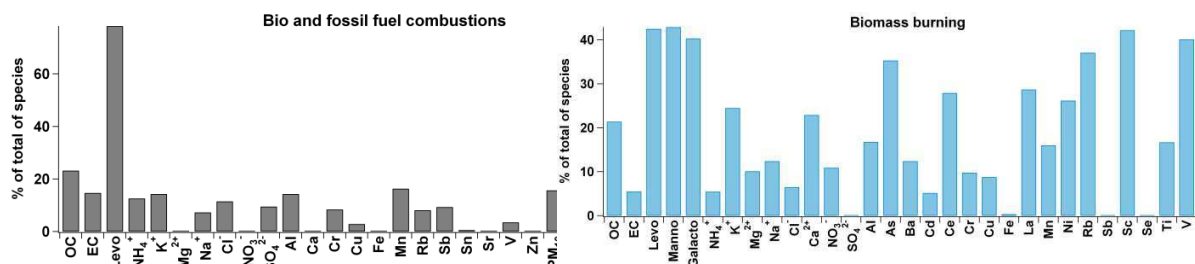


Figure 150: Profils chimiques de la source bio and fossil fuel combustions identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et biomass burning au Rondeau (bleu)

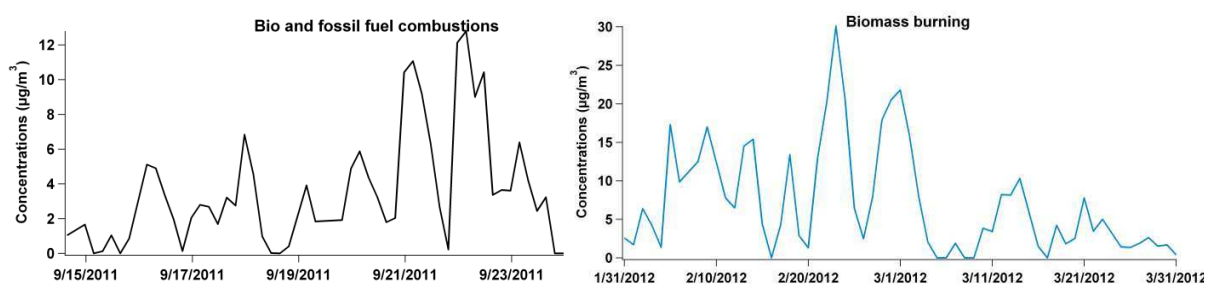


Figure 151: Profils temporels de la source bio and fossile fuel combustions identifiée par le PMF à Echirolles (en noir) et biomass burning au Rondeau (bleu)

La figure 152 présente les contributions de cette source aux PM_{10} sur les différents créneaux horaires de la campagne d'Echirolles. Nous retrouvons des contributions particulièrement importantes pour les créneaux horaires allant de 19h30 à 3h30 du matin. Ensuite, elles diminuent tout au long de la journée et atteignent leur minimum entre 15h30 et 19h30. On a donc un cycle en accord avec des sources plutôt en fin de journée (barbecues ?), avec des contributions accentuées par une couche limite plus faible la nuit. Cette dynamique, hors de tout lien avec les cycles liés au trafic montre que ces sources ne sont sûrement pas très locales, mais plutôt urbaines. Ces sources doivent inclure une source secondaire active et/ou des sources de combustion émettant OC directement pour expliquer la contribution élevée de l'OC.

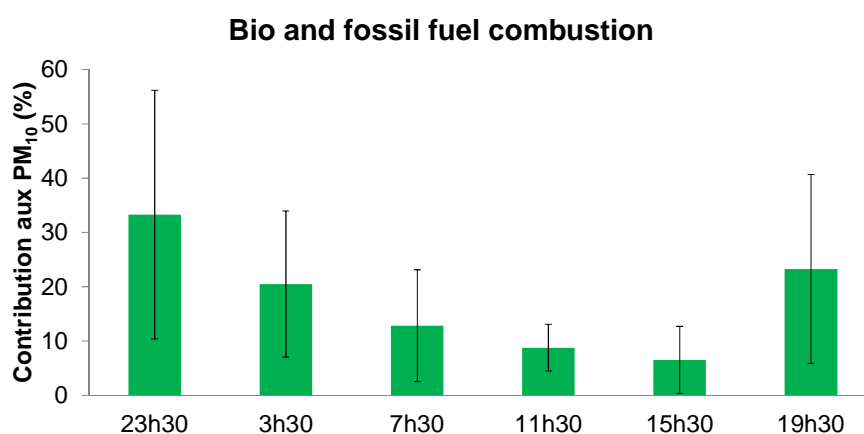


Figure 152: Contribution aux PM_{10} de la source Bio and fossil fuel combustion à Echirolles

3.2.7. La source de l'usure des pièces métalliques

Le dernier profil, celui que nous avons appelé "metals processing", a été trouvé uniquement à Echirolles (figure 153). Il est dominé par Cr, Zn, Fe, Mn, Sn et Al. La masse totale de ce facteur est constituée majoritairement à 38 % par EC, puis de Fe (35%), Ca (7%) et Al (7%). Ce facteur a probablement une origine trafic au vu de sa composition. En effet, dans le chapitre 5, nous avons vu que Fe et Zn sont bien corrélés avec le trafic poids lourds, suggérant une source probable d'usure de pièces métalliques. De plus, l'évolution temporelle de ce facteur montre des pics de concentrations marqués entre 7h30 et 11h30. Cependant, on ne peut pas exclure des influences industrielles ; quelques industries d'usinage de machines-outils par exemple sont à proximité du site, impliquant probablement

une source industrielle des métaux de ce facteur. De plus, Zn est généralement utilisé comme traceur de sources industrielles (Bernardoni et al., 2011).

La figure 154 présente les contributions de ce facteur. Nous pouvons observer la très forte contribution de cette source aux PM₁₀ pour le créneau horaire 7h30-11h30, indiquant que la source véhiculaire a une influence très notable sur ce facteur.

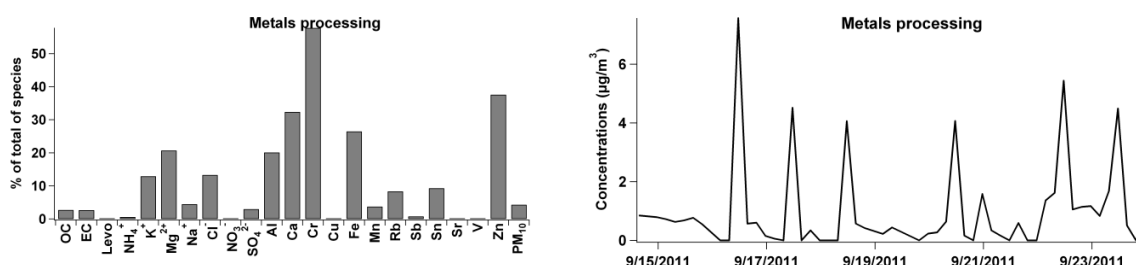


Figure 153: Profils chimiques et temporels de la source metals processing identifiée par PMF à Echirolles

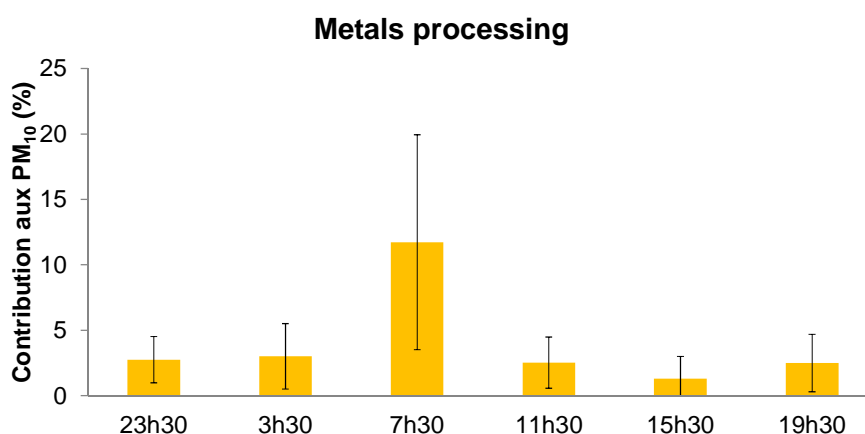


Figure 154: Contribution aux PM₁₀ de la source Metals processing à Echirolles

3.3. Contribution des facteurs aux PM₁₀ en fonction des créneaux horaires

La contribution des sources aux PM₁₀ durant les heures de pointe à Echirolles est présentée sur la figure 155, et durant la nuit sur la figure 156. Les différences de contribution du facteur des émissions du trafic à l'échappement sont saisissantes: la nuit elles sont de 1% pour les PM₁₀ et l'OC et de 5% pour l'EC, alors qu'elles sont de 39% et 23% pour les PM₁₀ et l'OC et de 73% pour l'EC durant les heures de pointe du trafic. Les contributions de la source nitrate-rich suivent la même évolution que la source trafic à l'échappement.

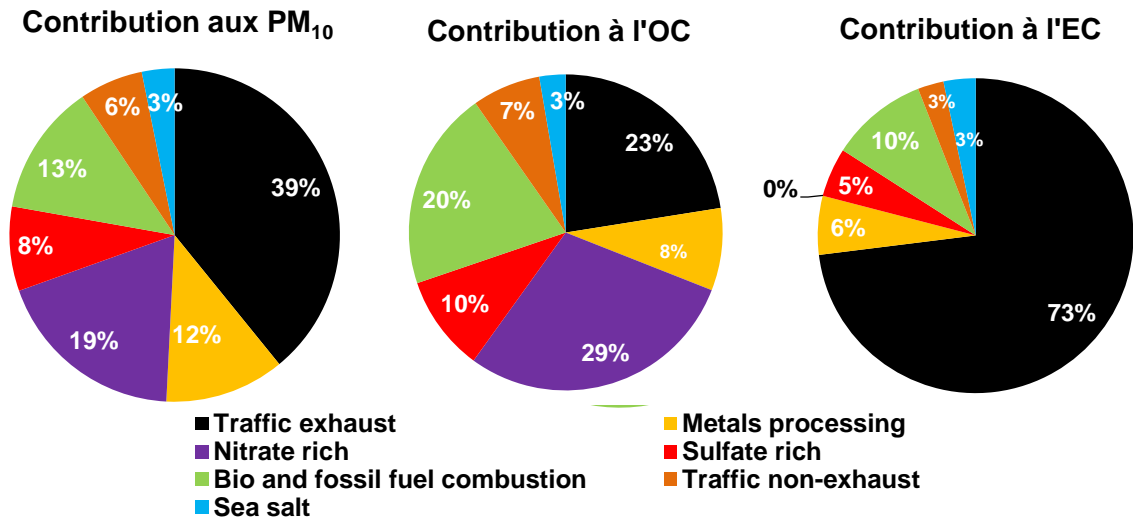


Figure 155: Contribution des sources aux PM₁₀, OC et EC de 7h30 à 11h30 à Echirolles

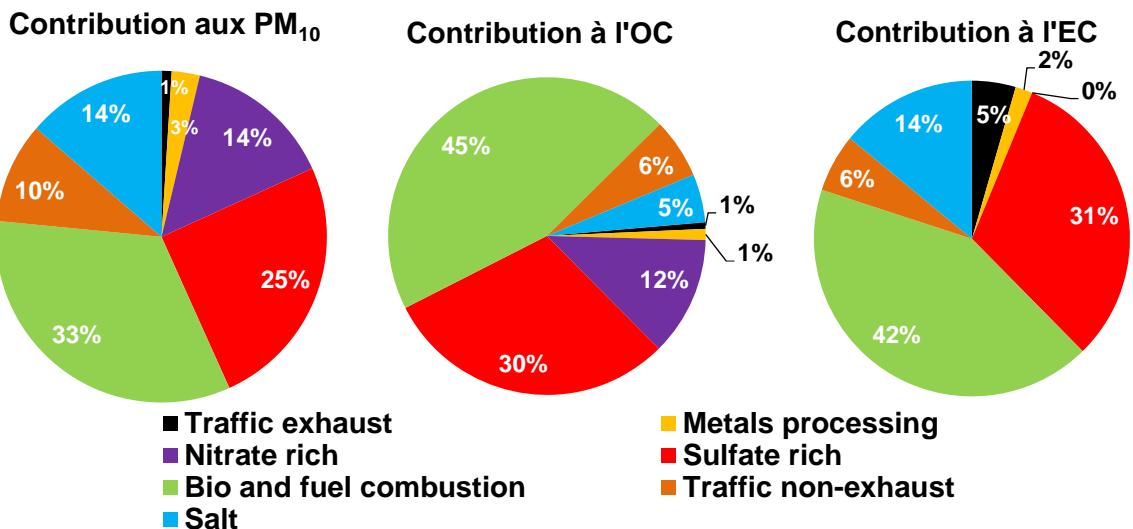


Figure 156: Contribution des sources aux PM₁₀, OC et EC de 23h30 à 3h30 à Echirolles

La contribution des émissions hors échappement diminue, ce qui est surprenant, pour le créneau horaire de pointe du trafic. Cependant, il est possible que les faibles vitesses des véhicules dues à la congestion entraînent une resuspension minimale des poussières par rapport au reste de la journée où le trafic est plus fluide. De même, les contributions de sulfate riche et de la source « bio and fossil fuel combustion » augmentent très fortement durant la nuit. Les explications pour ce phénomène sont données dans les paragraphes précédents. Ajoutons de plus que les concentrations de PM₁₀ ne diminuent pas de manière significative entre le jour et la nuit: elles sont de 21 µg/m³ environ le jour, et de 20 µg/m³ environ la nuit. Il y a donc évidemment des origines différentes de ces émissions de particules le jour et la nuit, avec des sources nocturnes qui compensent les sources observées la journée, comme celle du trafic. Les évolutions de la hauteur de la couche limite et de son rôle sur les transferts verticaux des polluants locaux ou régionaux seraient à considérer pour comprendre plus finement les évolutions des contributions respectives de ces différentes sources au cours de la journée.

Les contributions des sources au Rondeau durant la semaine sont données à la figure 157 et durant le week-end sur la figure 158. A nouveau, la contribution de la source des

émissions véhiculaires à l'échappement est largement majoritaire durant la semaine avec 22% des PM₁₀, 23% de l'OC et 36% de l'EC. Le week-end, elle est de 7% aux PM₁₀, 8% à l'OC et 17% à l'EC. La source « nitrate-rich » présente cette fois une évolution inverse de celle de la source trafic mais uniquement en concentrations relatives: on retrouve une contribution plus importante le week-end de cette source que durant la semaine. En concentrations absolues, le nitrate présente aussi une diminution le week-end, tout comme le trafic. Cependant, le sulfate montre une contribution relative et absolue plus faible la semaine que le week-end. Cette différence est probablement due à la météo, ainsi qu'au nombre d'échantillons moyennés pour obtenir ces contributions (16 pour les week-ends et 40 pour la semaine), et surtout aux influences relatives des sources locales ou régionales entre la semaine et le week-end pour un site trafic.

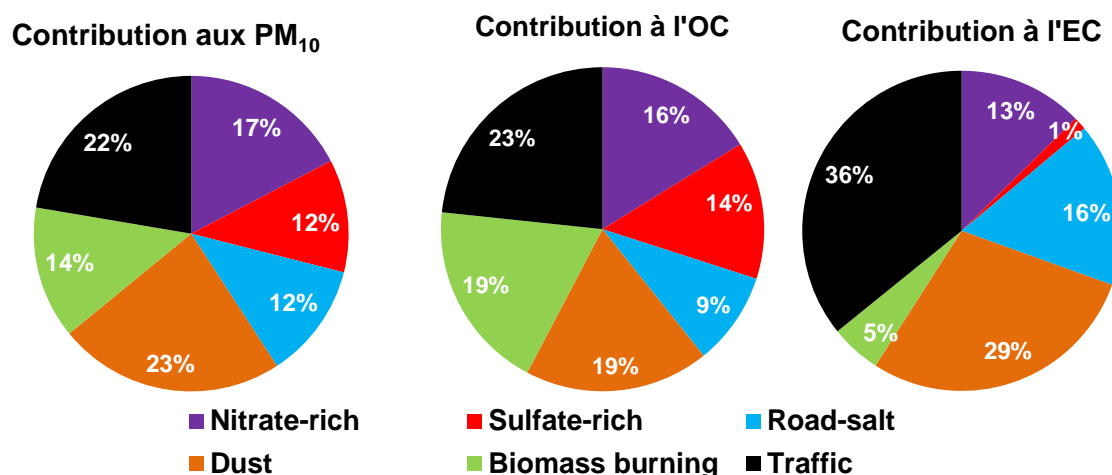


Figure 157: Contribution des sources aux PM₁₀ durant la semaine au Rondeau

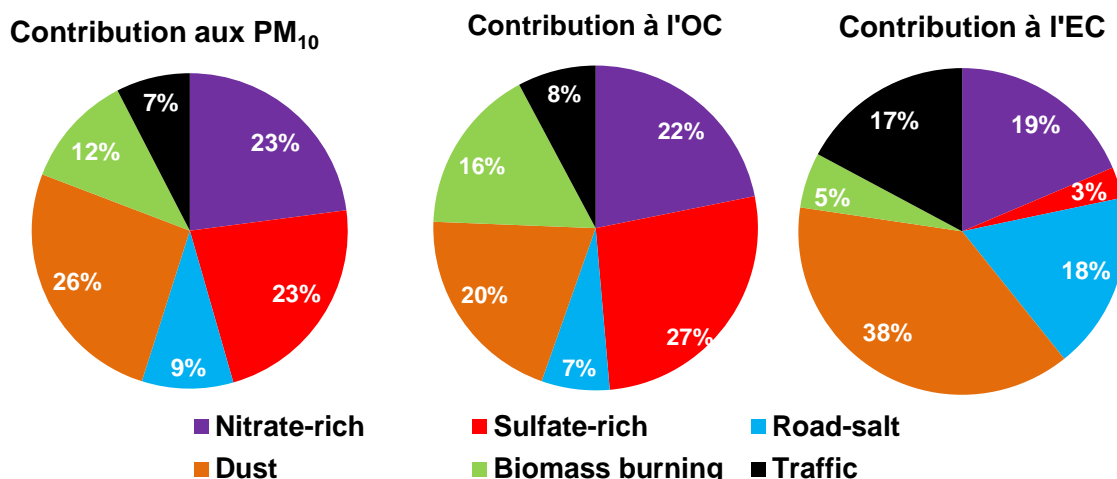


Figure 158: Contribution des sources aux PM₁₀ durant le weekend au Rondeau

La source « dust » augmente également le week-end mais sa concentration absolue est la même, que ce soit la semaine ou le week-end. Les concentrations en PM₁₀ sont équivalentes pour les deux cas de figure (environ 22 µg/m³). Notons que la contribution de la source « Road salt » diminue le week-end en concentrations relatives par rapport aux PM₁₀ et absolues, ce qui correspond avec le fait que moins de véhicules circulent le week-end que durant la semaine provoquant ainsi moins de resuspension des poussières du sol.

3.4. Evaluation de la qualité des solutions obtenues

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des paramètres utilisés pour s'assurer de la stabilité et de la fiabilité de nos solutions.

La technique du bootstrap a été appliquée aux solutions, sur une base de 100 "runs" (essais), c'est-à-dire que la matrice de départ X a été modifiée 100 fois pour trouver 100 "paires" de matrices F.G possibles. 6% des runs (calculé avec le nombre de runs "unmapped" (ne correspondant pas aux facteurs d'origine)) n'ont pas donné de corrélations (>0.6) entre les facteurs du bootstrap et les facteurs d'origine (le « base factor ») pour l'étude à Echirolles. En particulier, seulement 66% des runs du facteur 3 du bootstrap ont eu une corrélation (>0.6) avec le facteur initial (tableau 22). Concernant l'étude du Rondeau, 10% des runs n'ont pas donné de corrélations (>0.6) entre les facteurs du bootstrap et les facteurs initiaux. En particulier, seulement 68% des runs du facteur 4 du bootstrap ont eu une corrélation (>0.6) avec le facteur initial (tableau 23).

On notera que peu d'études proposées dans la littérature proposent une discussion critique des valeurs de bootstrap, ce qui rend difficiles les évaluations des solutions proposées. Et en particulier, nous ne pouvons pas juger si nos solutions sont ou pas dans la moyenne de qualité de celles des études précédentes. Cependant, ces résultats sont moins bons que ceux trouvés à Lens, dans une étude PMF réalisée par notre groupe, incluant 117 échantillons (Waked et al, soumise à ACP) avec une méthodologie similaire. Moins de 1% des runs de cette étude pour les différents facteurs (9) n'ont pas donné de corrélations (>0.6) entre les facteurs du bootstrap et les facteurs initiaux.

	Base Factor 1	Base Factor 2	Base Factor 3	Base Factor 4	Base Factor 5	Base Factor 6	Base Factor 7	Unmapped
Boot Factor 1	90	6	0	0	0	2	0	2
Boot Factor 2	2	90	0	1	0	1	1	5
Boot Factor 3	5	5	66	3	0	3	1	17
Boot Factor 4	0	0	1	98	0	0	0	1
Boot Factor 5	0	0	0	0	95	0	2	3
Boot Factor 6	5	1	0	0	1	82	0	11
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	99	1

Tableau 22: Résultats du bootstrap de la PMF réalisée à Echirolles. Les chiffres présentés dans le tableau représentent le nombre de run dont les facteurs (boot factor) sont identiques à la solution initiale (base factor).

	Base Factor 1	Base Factor 2	Base Factor 3	Base Factor 4	Base Factor 5	Base Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	80	4	0	0	2	0	14
Boot Factor 2	0	88	2	0	2	0	8
Boot Factor 3	0	0	98	0	0	0	2
Boot Factor 4	3	4	3	68	0	4	18
Boot Factor 5	3	2	1	0	84	1	9
Boot Factor 6	1	1	8	2	2	79	7

Tableau 23: Résultats du bootstrap de la PMF réalisée au Rondeau. Les chiffres présentés dans le tableau représentent le nombre de run dont les facteurs (boot factor) sont identiques à la solution initiale (Base factor).

Différents coefficients r ont ensuite été appliqués pour la technique du F-PEAKS, entre -0.3 et 0.2, et les résultats ont tous montré des valeurs de Q, des profils et leurs contributions proches de la solution initiale. Ce test indique une bonne stabilité des solutions proposées.

Finalement, le tableau 24 présente les corrélations calculées entre les concentrations des espèces mesurées et modélisées par PMF pour les deux études. On note tout d'abord que les PM₁₀ sont plutôt bien reconstruites avec un coefficient de corrélation (Pearson) R² de 0.93 et 0.88 pour Le Rondeau et Echirolles, respectivement (figure 159).

	R ²		R	
	Le Rondeau	Echirolles	Le Rondeau	Echirolles
OC	0.89	0.93	0.94	0.97
EC	0.79	0.70	0.89	0.84
NH ₄ ⁺	0.92	0.96	0.96	0.98
K ⁺	0.87	0.77	0.94	0.88
Mg ²⁺	0.72	0.69	0.85	0.83
Ca ²⁺	0.62	-	0.79	-
Na ⁺	0.99	0.94	0.99	0.97
Cl ⁻	0.99	0.64	1.00	0.80
NO ₃ ⁻	0.94	1.00	0.97	1.00
SO ₄ ²⁻	0.99	0.98	0.99	0.99
Levo	0.80	0.66	0.89	0.81
Manno	0.90	-	0.95	-
Galacto	0.82	-	0.91	-
Al	0.48	0.40	0.70	0.63
Ca	-	0.99	-	1.00
As	0.92	-	0.96	-
Ba	0.91	-	0.95	-
Cd	0.53	-	0.73	-
Ce	0.80	-	0.90	-
Cr	0.63	0.75	0.80	0.87
Cu	0.83	0.95	0.91	0.98
Fe	0.48	0.99	0.69	0.99
La	0.80	-	0.90	-
Mn	0.50	0.91	0.71	0.95
Ni	0.73	-	0.85	-
Rb	0.94	0.62	0.97	0.79
Sb	0.89	0.85	0.95	0.92
Sn	-	0.96	-	0.98
Sc	0.74	-	0.86	-
Se	0.72	-	0.85	-
Sr	-	0.56	-	0.75
Ti	0.76	-	0.87	-
V	0.57	0.55	0.75	0.74
Zn	-	0.74	-	0.86
PM ₁₀	0.93	0.88	0.96	0.94

Tableau 24: Corrélations des espèces mesurées et modélisées par le PMF à Echirolles et au Rondeau

OC et les espèces ioniques sont globalement elles aussi très bien reconstruites (≥ 0.9), avec une meilleure reconstruction à Echirolles (figure 160) qu'au Rondeau (figure 161) pour le nitrate et l'ammonium. Le chlore est beaucoup mieux reconstruit au Rondeau qu'à Echirolles. En effet, les pics de chlore observés à Echirolles provoquent des événements isolés, ce qui perturbe le système. Rappelons que ces pics sont probablement dus à la source industrielle identifiée précédemment, de même que la présence de sodium.

Cependant cette influence est commune aux deux sites, mais les conditions de salage des routes au Rondeau impliquant de fortes concentrations doivent probablement "masquer" ces pics.

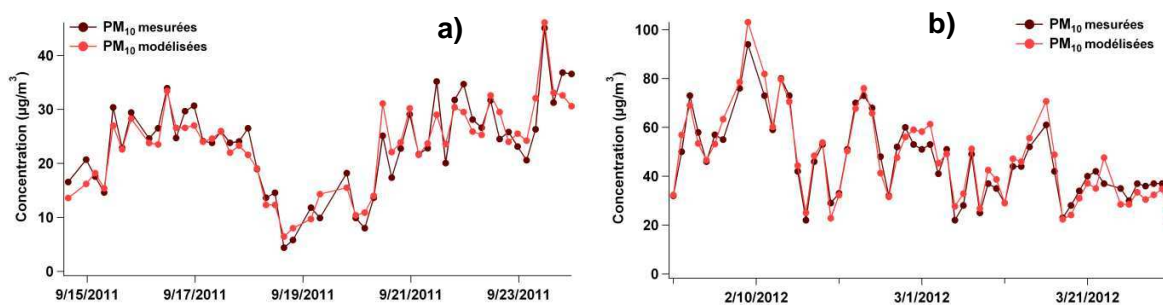


Figure 159: Reconstruction des PM₁₀ à Echirolles (a) et au Rondeau (b)

Le lévoglucosan n'est pas très bien reconstruit à Echirolles (0.66). Comme indiqué précédemment, cette source est très certainement constituée de sources multiples urbaines et/ou régionales, et le lévoglucosan ne permet de tracer qu'une de ces sources. Cela explique la difficulté de la déconvolution et l'approximation de la solution. Cependant, les traceurs de la biomasse (lévo, manno, Galacto, Rb, K⁺) sont très bien reconstruits au Rondeau contrairement à Echirolles. La reconstruction est en effet plus aisée sur ce site car la source "chauffage" est unique et les concentrations sont élevées et bien marquées.

La reconstruction de l'EC à Echirolles est moins bonne qu'au Rondeau (0.70 contre 0.79). Plusieurs explications à cela peuvent être avancées. Rappelons le premier principe de déconvolution concernant le fait que le profil de la source ne doit pas changer significativement sur la période de l'étude. Or, il est fortement possible que ce profil change en fonction des périodes de trafic: les composés reliés au trafic ne sont pas forcément émis dans les mêmes proportions en fonction du nombre et du type de véhicules passant devant notre site de mesure. Le week-end par exemple, la typologie du trafic change puisqu'il n'y a plus de poids lourds. De plus, la mauvaise reconstruction d'EC concerne quelques valeurs extrêmes, notamment durant les heures de pointe, probablement à cause du profil de source plus marqué. Enfin, rappelons également que les 17 et 18 septembre, il a plu à Echirolles. Là encore, EC est mal reconstruit. Le profil de la source a sûrement été perturbé à nouveau, modifiant les contributions de chaque espèce.

Sur les deux sites, l'aluminium et le vanadium ne sont pas bien reconstruits. Pour ces deux éléments, on voit sur les figures qu'il s'agit principalement de périodes où les concentrations mesurées sont soit très hautes, soit très basses. Par exemple, pour Al on a de fortes concentrations le 15/09 à partir de 15h30 jusqu'au 16, à 7h30. De même, on voit que le 21/09, entre 7h30 et 11h30 on a un pic de concentration très élevé. Ce point est à relier à celui que l'on a retiré dans l'évolution de la concentration de Ca, le même jour à la même heure. Peut-être s'agit-il d'un événement particulier concernant une source de poussières crustales. De même pour V, on peut observer des périodes où la concentration mesurée présente des valeurs très élevées (par exemple les 16 et 17/09) suivies d'une décroissance forte des concentrations. Le manganèse n'est pas bien reconstruit au Rondeau (0.5) alors qu'il l'est de façon excellente à Echirolles (0.91). Ceci est dû à une valeur "outlier" au Rondeau, le 18/02, pour laquelle la concentration atteint une valeur de

Chapitre 6: Discrimination des sources à Echirolles et au Rondeau

plus de 70 ng/m^3 , alors qu'elle atteint des valeurs maximales de 30 ng/m^3 tout au long de la campagne. De même, Cr est moins bien reconstruit au Rondeau (0.63), alors qu'il l'est à Echirolles (0.75). Il s'agit encore une fois de plusieurs valeurs extrêmes mal reconstruites par le modèle. A l'inverse, le rubidium n'est pas bien reconstruit à Echirolles (0.62) mais l'est au Rondeau (0.94). A nouveau, il s'agit de plusieurs points de concentrations extrêmes, non représentés par le modèle.

Les métaux traceurs (Cu, Fe, Cr, Mn, Sb et Sn) sont très bien reconstruits à Echirolles (environ 0.8), alors qu'au Rondeau les reconstructions sont un peu moins bonnes (Fe, Cr, Mn). Nous pouvons avancer ici l'hypothèse que les facteurs trafic de source à l'échappement et hors échappement sont mieux déconvolués à Echirolles, grâce au pas de temps de 4h (notamment le facteur "metals processing" dans lequel sont présents Fe et Cr en particulier).

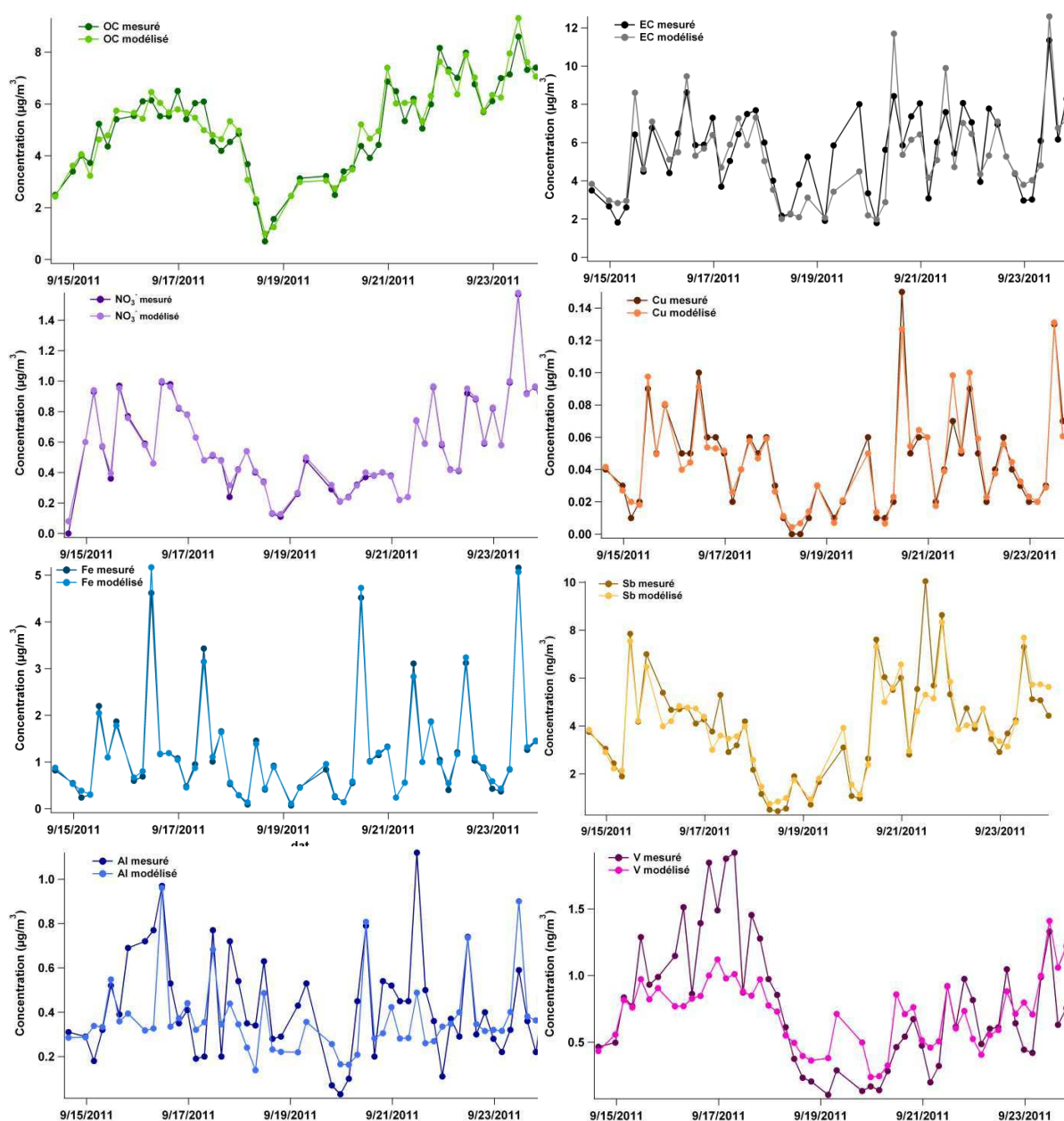


Figure 160: Reconstruction de quelques espèces mesurées spécifiques du trafic, OC et NO_3^- à Echirolles

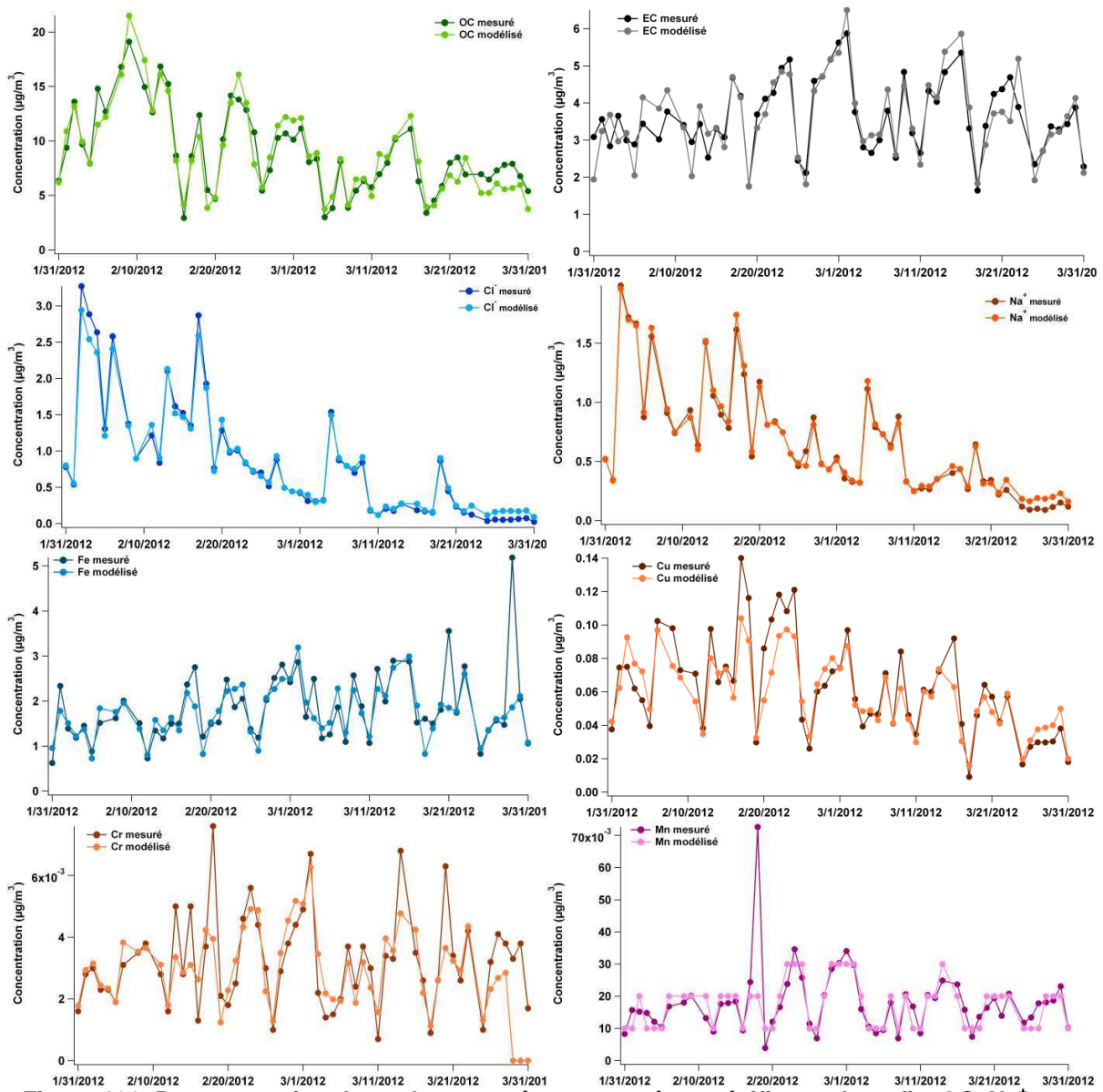


Figure 161: Reconstruction de quelques espèces mesurées spécifiques du trafic, OC, Na^+ et Cl^- au Rondeau

En conclusion, les reconstructions des espèces traceurs sont globalement très bonnes. En effet, les métaux traceurs du trafic (Cu, Fe, Cr, Mn, Sb et Sn) sont très bien reconstruits à Echirolles. Au Rondeau, les espèces traceurs du sel de route sont très bien reconstruites (Na^+ et Cl^-). Cependant, la reconstruction d'EC à Echirolles pourrait être meilleure, de même que celle de certains métaux traceurs au Rondeau. L'explication avancée concerne peut-être justement la nature du site de prélèvement, en bordure de route. Les profils de source trafic sont très variables et donc plus difficiles à modéliser par le PMF.

Les explications que nous pourrions avancer concernant les corrélations moins bonnes concernent sans doute les nombres d'échantillons trop faibles inclus dans le PMF. Cependant, compte tenu du travail préparatoire effectué à Echirolles pour déterminer de

façon sûre les espèces traceurs du trafic routier, et mettant en évidence la variabilité extrême de certains composés en fonction du trafic, nous avons pu déterminer les différents facteurs obtenus par le modèle. La stabilité des résultats pourrait sans doute être améliorée avec un nombre d'échantillons plus important. Notons également que certaines espèces semblent mieux reconstruites grâce au pas de temps de 4h, qui a permis entre autres de déterminer un facteur (metals processing) qui n'est pas identifié au Rondeau.

Etant donné le large panel de composés analysés au cours du travail effectué à Echirolles, nous avons également inclus les composés organiques dans le PMF afin de préciser ou non certains facteurs. En effet, grâce à l'étude faite dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence certains composés organiques qui pourraient être de très bons indicateurs du trafic, contribuant ainsi à une meilleure résolution du système. C'est du moins l'hypothèse que nous nous proposons de tester dans la section suivante.

4. Etude PMF avec les composés organiques à Echirolles

4.1. Espèces utilisées

De nombreuses analyses PMF ont été effectuées afin de déterminer la meilleure solution en incluant certains composés organiques analysés, et en particulier ceux qui ont été pointés dans les chapitres 4 et 5. La solution présentée ci-dessous inclut les HAP légers (anthracène, fluoranthène et pyrène) précédemment observés comme indicateurs des émissions véhiculaires notamment, deux hopanes (considérés comme traceurs de la combustion des huiles moteurs) et les sommes des alcanes C23 à C27 ainsi que C30 à C33. Ces espèces étant corrélées aux hopanes, nous avons estimé qu'elles provenaient probablement du trafic routier. L'ion oxalate a également été ajouté dans les espèces ioniques, pour affiner les solutions liées aux espèces secondaires (tableau 25).

Campagne	Sites	Périodes	Durée de prélèvement	Nombre d'échantillons	Nombre de facteurs	Incertitudes	Espèces chimiques utilisées "strong"	Espèces chimiques "weak"	Q robust	Q réel
MOCOPo	Echirolles (trafic)	9-23 septembre 2011	4h	52	7	OC (10%), EC (15%), lévo (15%), formule de Gianini pour ions, métaux et organiques	EC, OC, lévo, ions (sans Ca ²⁺), Alcanes C ₂₃ -C ₂₇ et C ₃₀ -C ₃₃ , hopanes (17 α ,21 β -norhopane et 17 α ,21 β -hopane), HAP légers, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Rb, Sb, Sn, Sr, Zn	Sr et Rb	2954.9	3453.7

Tableau 25: Paramètres utilisés pour la meilleure solution par analyse PMF incluant certains des composés organiques à Echirolles

4.2. Contribution globale aux PM₁₀, OC et EC

Comme précédemment, on présente les profils de composition des facteurs en début de section, afin de pouvoir s'y référer régulièrement au cours du développement proposé.

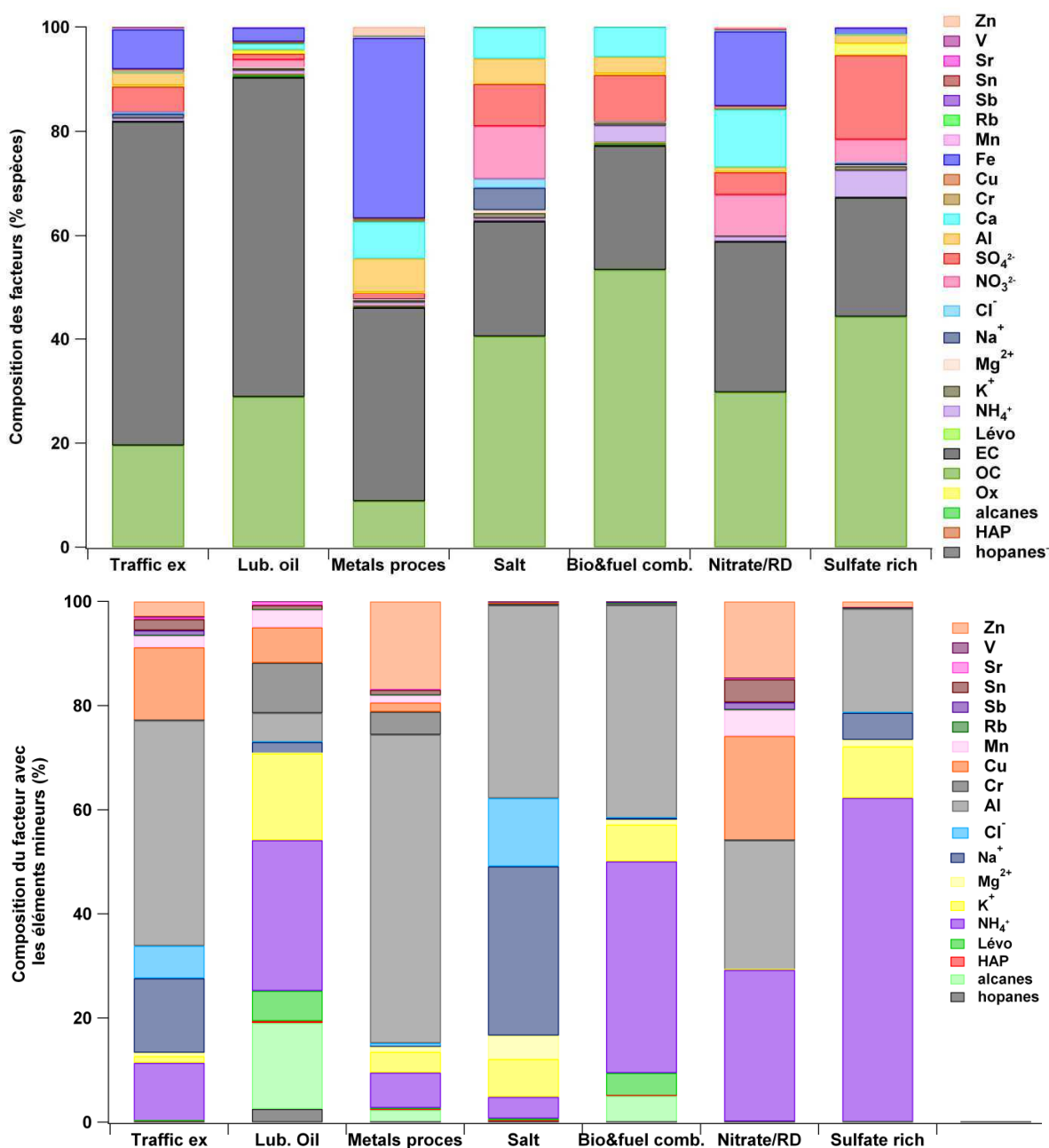


Figure 162: Composition totale (en haut) et uniquement avec les composés de plus faible contribution (en bas) des facteurs des profils de sources à Echirolles

La contribution globale des sources obtenues avec les composés organiques est donnée sur la figure 163. Une comparaison peut être faite entre cette solution contenant les composés organiques et celle sans les composés organiques, présentée dans la section précédente. Les contributions de cette dernière solution sont reprises sur la figure 164.

On retrouve donc dans les deux cas une meilleure solution comprenant 7 facteurs. Cependant, les identifications de facteur mènent à un nouveau facteur « lubrifiant oil » et à la perte du facteur individualisé « dust ». Les contributions majeures aux PM₁₀ sont obtenues pour le "sulfate-rich" (26%), le "nitrate/road dust" (18%) et le "traffic exhaust" (17%) pour la « solution organique ». Ces résultats sont très similaires à la première solution (sans les organiques). La contribution du facteur "nitrate/road dust" est plus importante que

précédemment, car le facteur "non exhaust" se retrouve en partie inclus dans le facteur nitrate (cf. ci-dessous). La contribution du facteur "salt" est un peu plus élevée (15%) que dans la solution précédente, sans doute en raison de l'apport des HAP légers (cf. ci-dessous). La source "bio and fossil fuel combustion" a cependant une contribution plus faible (14%). Le facteur "metals processing" a quasiment la même contribution (5%) que précédemment, et un nouveau facteur "Lubricating oil" contribue à 6% aux PM₁₀.

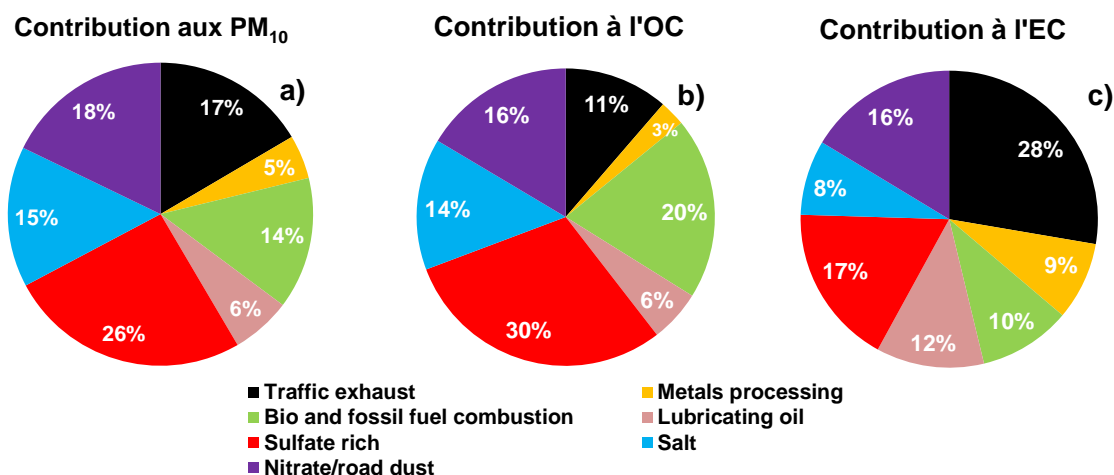


Figure 163: Contribution des sources (%) identifiées à la masse totale de a) PM₁₀, b) OC et c) EC pour la campagne MOCOPo à Echirolles avec les composés organiques

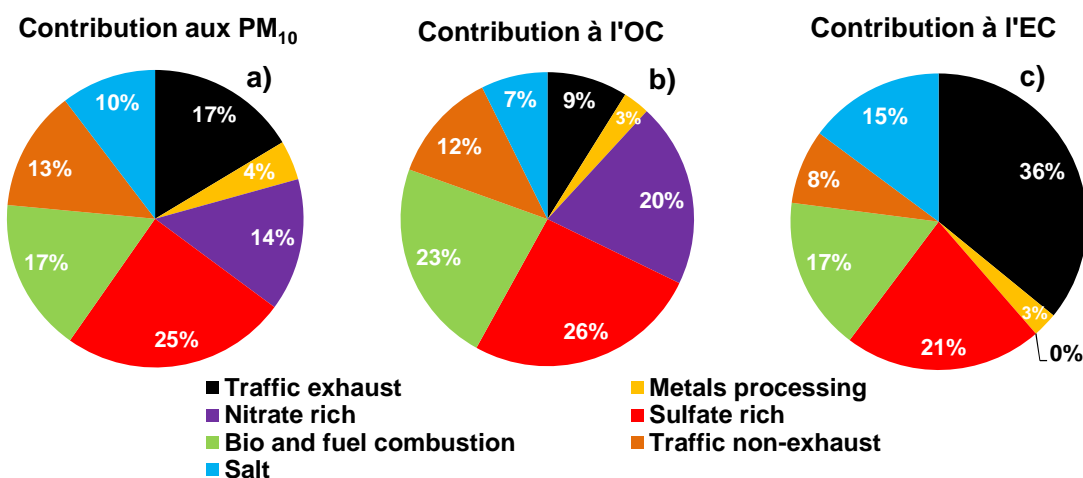


Figure 164: Contribution des sources (%) identifiées à la masse totale de a) PM₁₀, b) OC et c) EC pour la campagne MOCOPo à Echirolles sans les composés organiques

La contribution à l'OC du facteur « sulfate-rich » a augmenté (30%) dans la solution avec les organiques tandis que celle des émissions directes du trafic a diminué (11%). On observe également une diminution de la contribution du trafic à l'EC (28%). Par contre, la contribution à l'OC et à l'EC du "nitrate/road dust" est de 16% alors que celle à l'EC du "nitrate-rich" dans la première solution était nulle. Ceci confirme bien une fois de plus que le facteur "nitrate/road dust" contient également le facteur "trafic non exhaust".

4.3. Profils chimiques et temporels

Les profils chimiques obtenus pour les émissions du trafic à l'échappement (traffic exhaust), le sulfate secondaire (sulfate-rich), la combustion de biomasse et d'énergie fossile (bio and fossil fuel combustion), les sels (salt) et l'usure de pièces métalliques (metals processing) sont très ressemblants à ceux obtenus dans le premier cas sans organiques. Le nouveau profil apparu, « lubricating oil », est dominé par les hopanes (86% de la masse totale des hopanes sont dans ce facteur). Les profils ne seront pas détaillés aussi précisément que dans la section 3. précédente, car les explications se recourent. Nous nous attarderons plutôt sur la présence des composés organiques dans les facteurs.

Concernant le facteur "traffic exhaust", 53% de la masse totale en HAP est expliquée par ce facteur (figure 165). Ceci confirme l'hypothèse exposée dans les chapitres précédents, concernant le fait que les HAP légers (ici Ant, Fla et Pyr) sont des indicateurs des émissions véhiculaires à l'échappement. On retrouve cependant ces mêmes HAP dans le facteur "sels" (16%), le facteur huiles lubrifiantes (17%), et le facteur combustion de biomasse et d'énergie fossile (5%). Il est difficile de savoir si ces proportions sont dues effectivement à la présence de ces espèces dans ces sources, ou à une mauvaise déconvolution pour un système sous contraint. On retiendra que les HAP mis dans le modèle sont relativement bien reconstruits ($R^2 = 0.77$ entre les valeurs mesurées et reconstruites, figure 74), même si là encore on observe une défaillance au niveau des épisodes un peu extrêmes.

Un nouveau profil, celui incluant des hopanes, a donc été obtenu (figure 165). 60% de la masse de ce facteur est constitué d'EC, indiquant par là une source de combustion évidente. 11% de la masse totale d'EC se retrouve dans ce facteur. Les hopanes étant des traceurs des huiles lubrifiantes imbrûlées, on peut donc penser qu'il s'agit des émissions d'huiles moteur imbrûlées à l'échappement des véhicules. Les hopanes sont reconstitués de façon excellente ($R^2=0.94$, cf. figure 174). Shrivastava et al ont fait une étude PMF uniquement sur des composés organiques, incluant aussi EC. Un facteur "hopanes" a été trouvé. Ils ont estimé que ce facteur était celui des émissions trafic, avec 25% de la masse totale d'EC expliqué par ce facteur (Shrivastava et al., 2007). Plusieurs études concernant la contribution des huiles lubrifiantes aux émissions particulières provenant des véhicules légers essence et diesel ont été effectuées. Elles pourraient contribuer jusqu'à 25% des émissions de PM (Sonntag et al., 2012). Les deux hopanes traceurs des huiles lubrifiantes sont les $17\alpha,21\beta$ -norhopane et $17\alpha,21\beta$ -hopane (Kleeman et al., 2008), les mêmes que ceux utilisés dans notre étude. De plus Fujita et al ont validé l'utilisation d'autres marqueurs des lubrifiants comme les alcanes de C20 à C35 (Fujita et al., 2012).

Le facteur trafic non-exhaust de notre première étude, constitué des poussières mises en resuspension, n'est plus individualisé et une partie de sa masse se retrouve dans un facteur nitrate-rich augmenté, et devenu "nitrate/road dust" compte tenu de sa composition. En effet, c'est dans ce facteur que l'on retrouve les métaux indicateurs des poussières de route (Ca), d'usures des pièces mécaniques (Cu, Sb, Fe, Mn...). Si l'apparition de ce facteur semble confirmer qu'une partie des nitrates serait formée très localement par l'oxydation des NOx, il est peu satisfaisant qu'un même facteur rassemble des émissions issues de ces différents processus d'émissions à l'échappement et hors échappement.

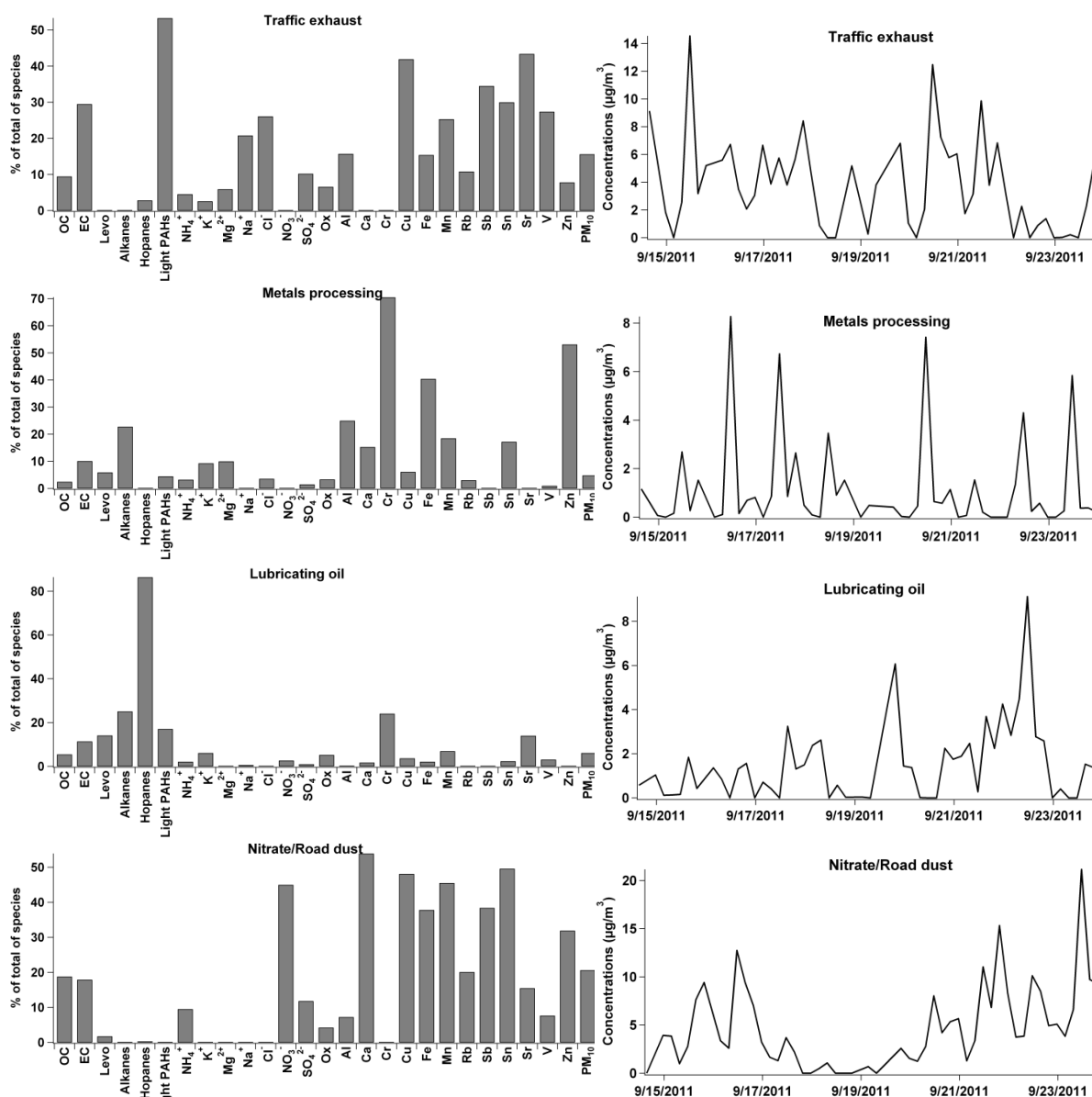


Figure 165: Profils chimiques des sources liées au trafic et évolutions temporelles à Echirolles

Étonnamment, on ne retrouve pas les alcanes dans le profil des émissions véhiculaires à l'échappement (« traffic exhaust »), alors qu'ils sont pourtant supposés être émis en grande partie par cette source. Ils sont au contraire retrouvés en grande partie dans le facteur de combustion de biomasse et d'énergie fossile (49% de leur masse totale est expliquée dans ce facteur). On en retrouve cependant également 25% dans le facteur des huiles lubrifiantes et 23% dans le facteur "usure des pièces métalliques". Ceci n'est pas étonnant si on estime que ces alcanes sont globalement d'origine anthropique et que le facteur de la combustion de biomasse et d'énergie fossile prend en compte les émissions de combustion d'origine industrielles (énergie fossile) (figure 166). De plus, les alcanes C27-C33 sont connus pour être émis en grande partie par les végétaux (Hildemann et al., 1996; Rogge et al., 1993c; Schauer et al., 1996b). Rappelons également ici encore l'étude de Fujita et al (2012) montrant les alcanes C20-C35 comme marqueurs des huiles lubrifiantes. Dans le modèle nous avons sommé les alcanes C23-C27 et C30 à C33 car les émissions

véhiculaires et également les huiles lubrifiantes contribuent à leurs émissions, d'après ce que nous avons observé au chapitre 4. Les alcanes ne sont cependant pas très bien reconstruits par le modèle (tableau 27 et figure 174). Là encore on peut légitimement se poser la question des raisons de ce comportement, entre multiplicité des sources et mauvaise contrainte du système conduisant à une médiocre déconvolution.

La présence des HAP dans le facteur "sels" montre également que cette source est "polluée" par les émissions locales, notamment par les émissions véhiculaires. On peut également souligner la forte contribution de l'oxalate dans le facteur sulfate-rich, qui comme on l'a vu dans le chapitre précédent, témoigne aussi d'une source régionale secondaire.

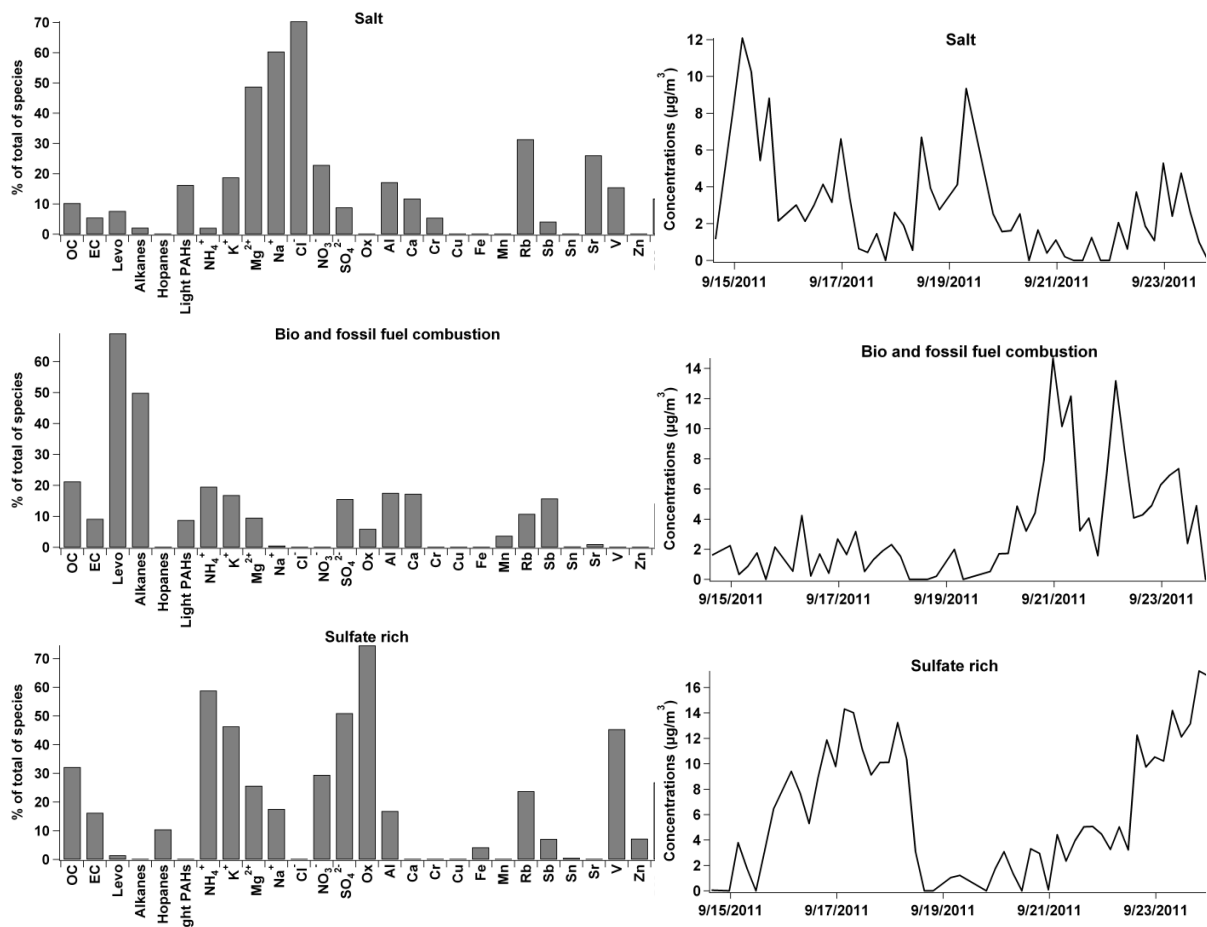


Figure 166: Profils chimiques des sources non véhiculaires et évolutions temporelles à Echirolles

En conclusion, l'ajout des composés organiques dans le PMF a permis de déterminer une source supplémentaire, celle des émissions des huiles lubrifiantes. Le facteur des émissions trafic à l'échappement n'a pas changé, ni dans son profil chimique, ni dans sa contribution. En ce sens, la prise en compte des composés organiques n'a pas ajouté d'informations supplémentaires pour ce facteur, si ce n'est la confirmation de l'origine des HAP légers. Nous avons également fait plusieurs tests en ajoutant les HAP lourds, mais ces tests n'ont pas abouti, la reconstruction de ces composés étant particulièrement mauvaise (<0.2). De plus, les résultats du bootstrap n'étaient pas concluants non plus.

L'ajout de ces espèces organiques a fait perdre l'individualisation de la source des poussières hors échappement et de celle du nitrate secondaire. Enfin, les alcanes, dont on pouvait penser d'après la littérature et nos études sur banc qu'ils pourraient être fortement liés aux émissions véhiculaires ne semblent pas, en première approche, apporter de contraintes fortes supplémentaires.

4.4. Point sur les facteurs reliés au trafic

Les évolutions des contributions des sources aux PM_{10} en fonction des horaires sont données ci-dessous uniquement pour les 4 facteurs indiquant une origine véhiculaire (« Traffic exhaust », « Metals processing », « Lubricating oil », et « Nitrate/Road dust »). Les évolutions des contributions des autres sources aux PM_{10} (« Sulfate-rich », « Salt » et « Bio and fossile fuel combustion ») sont très similaires à celles présentées dans la première solution.

Le facteur « Traffic exhaust » (figure 167) présente une évolution de sa contribution aux PM_{10} beaucoup moins marquée que lors de la première solution (sans les composés organiques). On peut quand même observer les deux pics entre 7h30 et 11h30 et entre 15h30 et 19h30, mais la différence entre ces pics n'est pas discernable. La différence entre les deux solutions est donc liée à la présence des HAP légers dans la deuxième version. Il faut cependant tenir compte également des écart-types qui présentent des valeurs bien plus élevées que pour la première solution. De plus, l'absence de distinction entre les pics du matin et de l'après-midi n'est pas valable en concentrations absolues, pour lesquelles le pic du matin présente bien un enrichissement par rapport à celui de l'après-midi. A priori, on pourrait donc dire que la résolution pour ce facteur dans le second exercice est moins bonne que dans le premier, sans espèces organiques.

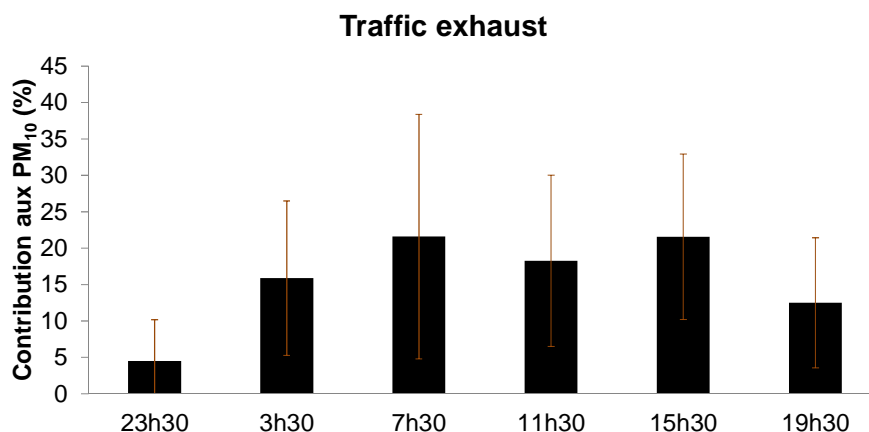


Figure 167: Contribution de la source Traffic exhaust aux PM_{10} à Echirolles par pas de 4h

La composition de ce facteur diffère légèrement de celui de la solution sans organiques (figure 162) pour plusieurs raisons: Premièrement le facteur de la première solution présentait une plus forte contribution du Fe (20%) alors que ce facteur présente une contribution de 8%. Cette différence peut jouer un rôle important, notamment dans les contributions à l'EC de cette source, puisque nous avons vu aux chapitres 4 et 5 que cet élément est très corrélé avec EC. Nous avons également conclu que Fe était un bon traceur des émissions à l'échappement. De plus, la composition de ce facteur présente des

contributions non négligeables des ions NH_4^+ , Na^+ et Cl^- , qui ne sont pas du tout des traceurs véhiculaires. Là encore, cela peut expliquer la mauvaise contribution à l'EC de ce facteur. Ajoutons également que la proportion de HAP et d'hopanes dans ce facteur est très faible (moins de 0.01%).

La composition du facteur « Metals processing » diffère également dans sa composition par rapport à celle de la première solution (figure 162). En effet, la contribution à l'EC est nettement plus importante ici, avec 37%, contre 14% précédemment. Il n'y a en fait aucune raison que la contribution à l'EC soit si importante dans ce facteur, puisqu'il ne s'agit pas d'une source de combustion.

Les évolutions temporelles du facteur « Metals processing » restent très similaires dans les deux conditions, mais paraissent cette fois-ci beaucoup plus marquées dans la version « avec organiques » : le pic de 7h30 à 11h30 présente une contribution de 16% alors que les autres contributions aux PM_{10} sont autour de 4-5% (figure 168). Les alcanes pourraient jouer ici un rôle important dans la définition de ce facteur.

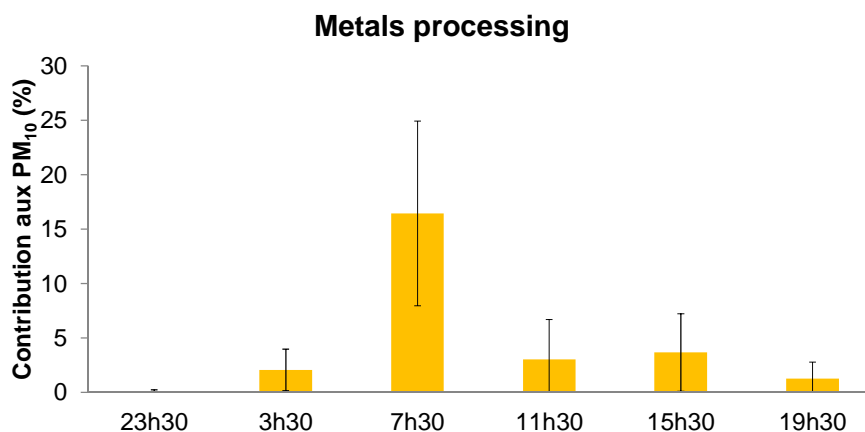


Figure 168: Contribution de la source Metals processing aux PM_{10} à Echirolles par pas de 4h

Le nouveau facteur observé est le facteur "Lubricating oil" (figure 169). Sa contribution aux PM_{10} est la plus importante pour le créneau 15h30-19h30 avec une valeur de 10%. 52% des émissions de cette source sont produites durant la journée, de 7h30 à 23h30. La contribution aux PM_{10} de cette source (calcul par rapport aux PM_{10} mesurées) ne semble donc pas particulièrement influencée par l'évolution du trafic. L'origine de cette source pourrait donc n'être pas uniquement véhiculaire mais aussi industrielle. Remarquons également que l'évolution de la contribution de ce facteur au cours de la journée est très similaire à celle du facteur "trafic non exhaust" de la première solution sans composés organiques.

Remarquons que la proportion d'hopanes dans la composition du facteur est très faible (0.1%) (figure 162). La proportion d'alcanes est de 0.4%. Par contre, on observe une proportion d'EC importante, indiquant par-là que cette source est bien reliée à une source de combustion (sortie des huiles lubrifiantes imbrûlées par le pot d'échappement).

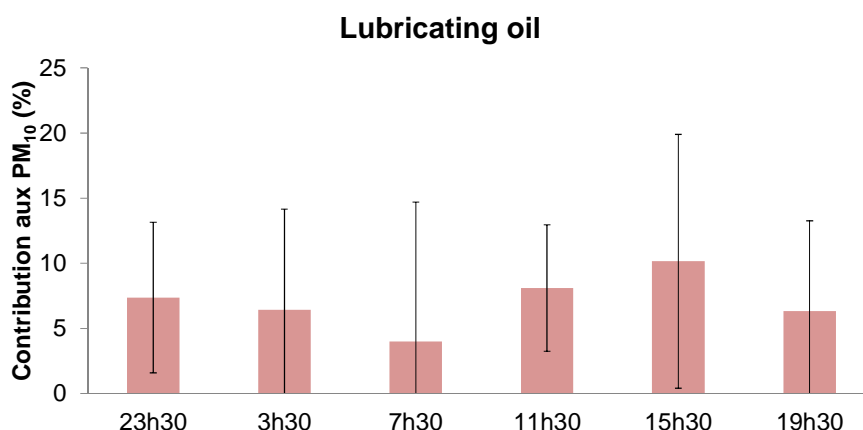


Figure 169: Contribution de la source Lubricating oil aux PM₁₀ à Echirolles par pas de 4h

La contribution du facteur "Nitrate/Road dust" indique vraiment une origine véhiculaire (figure 170). On voit également clairement cette origine dans la composition de ce facteur (figure 162): EC constitue une part importante (29%) du facteur, alors que dans la solution sans organiques, EC n'avait aucune part. De même pour Fe, qui a une contribution de 14% dans cette solution contre 3% dans la première solution. Ensuite, on remarque une forte contribution d'autres métaux tels que Cu, Zn, Al et Mn dans le facteur de cette solution, alors que dans la première ils avaient une contribution quasiment nulle. Les contributions métalliques indiquent donc clairement la présence de la source de remise en suspension des poussières du sol.

De plus, cette évolution est beaucoup plus marquée que celle du facteur "nitrate rich" trouvé dans la première solution. Ceci montre une fois de plus, que la source "Road dust" est sûrement incluse dans ce facteur. En effet, on observe très bien les deux pics de contribution aux PM₁₀ de cette source, reliés aux périodes de pointe du trafic. On observe également une différence entre ces deux pics, celui du matin étant plus prononcé que celui de l'après-midi, mais en raison de la variabilité des écart-types, cette différence n'est pas significative.

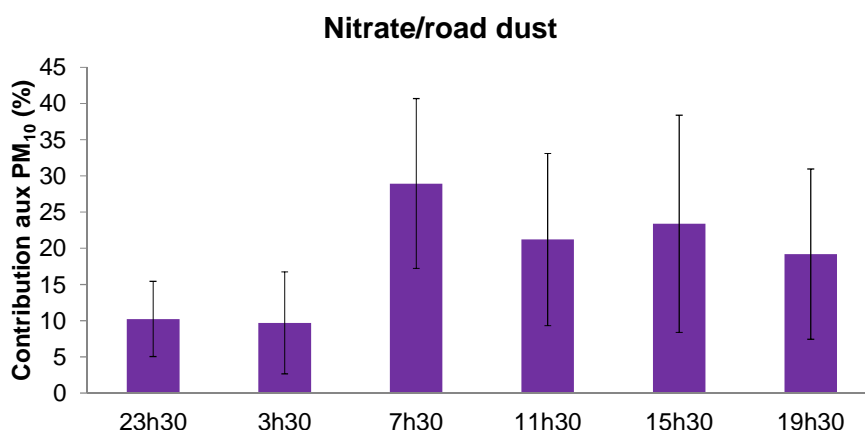


Figure 170: Contribution de la source Nitrate/Road dust aux PM₁₀ à Echirolles par pas de 4h

Les contributions aux PM₁₀, OC et EC sont présentées pour les deux créneaux horaires sélectionnés (figure 171 et figure 172). La contribution des émissions du trafic à

l'échappement est sérieusement diminuée dans cette solution par rapport à la première solution: la contribution à l'EC était de 73% entre 7h30 et 11h30, elle n'est que de 30% pour ce même créneau horaire (elle est d'ailleurs plus élevée pour le créneau horaire de 15h30-19h30, 34%). La nuit, sa contribution disparaît à peu près, de la même manière que pour la première solution, bien qu'elle ne soit pas totalement nulle.

Les contributions du facteur "nitrate/road dust" sont par contre plus importantes dans cette solution, 29% des PM₁₀ (elle était de 19%), 30% de l'OC (elle était de 29%), et 22% de l'EC (elle était négligeable). Sa contribution à l'EC dans cette solution montre bien encore une fois la contribution du trafic dans ce facteur.

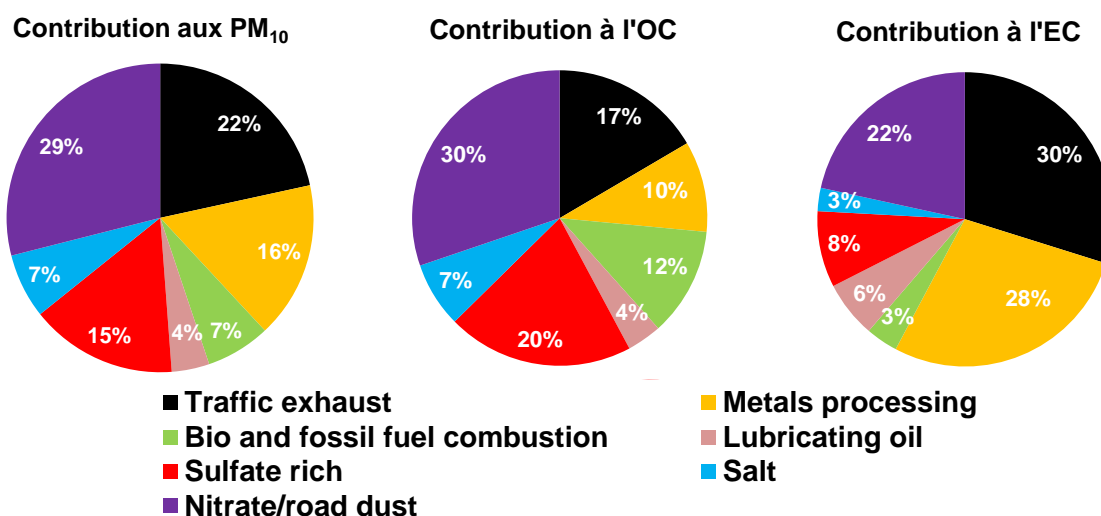


Figure 171: Contribution des sources aux PM₁₀, OC et EC de 7h30 à 11h30 à Echirolles

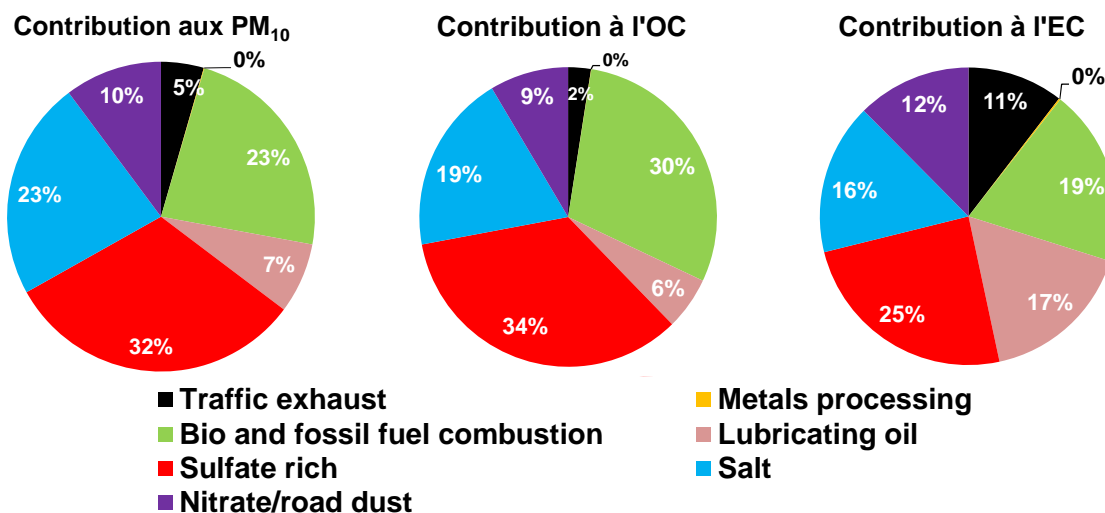


Figure 172: Contribution des sources aux PM₁₀, OC et EC de 23h30 à 3h30 à Echirolles

Les contributions du facteur "metals processing" sont également beaucoup plus importantes dans cette solution, pour le créneau 7h30-11h30, alors que les contributions du facteur "Bio and fossil fuel combustion" sont beaucoup plus faibles. Elles augmentent cependant la nuit, de même que le "sulfate rich", ce qui est similaire à notre première solution.

En conclusion, plusieurs points peuvent être soulignés, concernant la pertinence de l'ajout des composés organiques dans notre étude. Premièrement, la non-déconvolution du facteur nitrate riche et trafic non exhaust est un problème primordial dans notre étude, puisque l'objectif était de quantifier cette dernière source. Deuxièmement, la composition des facteurs trahit une mauvaise déconvolution des sources. Le point positif est l'apparition du facteur "huiles lubrifiantes", qui pourrait en effet être un atout intéressant.

4.5. Evaluation de la qualité des solutions obtenues

Les résultats du bootstrap montrent que 9% des runs ne présentent pas de corrélations entre les facteurs du bootstrap et les facteurs initiaux (tableau 26). L'incertitude associée à ce bootstrap est donc plus élevée que celle associée au bootstrap de la solution sans composés organiques.

Le ratio $Q_{\text{robust}}/Q_{\text{réel}}$ est de 1.17, ce qui est là aussi légèrement plus élevé que celui obtenu dans l'analyse PMF sans les composés organiques (tableau 25). Cela signifie que les incertitudes sont plus élevées pour cette analyse.

	Base Factor 1	Base Factor 2	Base Factor 3	Base Factor 4	Base Factor 5	Base Factor 6	Base Factor 7	Unmapped
Boot Factor 1	98	0	1	0	0	0	0	1
Boot Factor 2	0	82	2	1	1	3	5	6
Boot Factor 3	1	3	74	0	3	1	4	14
Boot Factor 4	0	1	0	92	0	2	0	5
Boot Factor 5	1	0	2	0	80	0	3	14
Boot Factor 6	0	0	0	1	2	82	2	13
Boot Factor 7	2	4	3	1	3	3	72	12

Tableau 26: Résultats du bootstrap de la PMF réalisée à Echirolles avec les composés organiques

La comparaison des espèces reconstruites entre les deux solutions est présentée dans le tableau 27 et à la figure 173 pour certaines espèces. Les espèces sont assez bien reconstruites et les résultats obtenus sont très similaires avec la solution sans les espèces organiques (PM_{10} , Cu par exemple). Le calcium est cependant moins bien reconstruit ($R^2=0.79$ contre $R^2=0.99$ pour la première solution). De même le chlore, le strontium et le rubidium sont encore moins bien reconstruits. Les HAP et les hopanes sont assez bien reconstruits, contrairement aux alcanes (figure 174).

Finalement, la solution proposée incluant les espèces organiques semble moins bonne que celle qui n'en tient pas compte. D'un point de vue statistique, les performances du bootstrap et celles du Q robust, ainsi que la reconstruction de la majorité des espèces sont moins bonnes dans cette seconde solution. De plus, si l'introduction de ces traceurs organiques permet l'identification d'un facteur lié aux huiles lubrifiantes, elle amène la perte d'identification d'un facteur important qui est la remise en suspension des poussières liées au trafic. Il est difficile d'identifier les raisons qui mènent à ces moins bonnes performances. L'une d'elles pourrait être le caractère plutôt semi volatil de ces espèces organiques, entraînant des évolutions des profils de sources au cours de la période considérée. Nous avons également vu dans la composition des facteurs que ces composés ne participent que très faiblement à la composition totale du facteur (trafic exhaust, lubricating oil et metals processing). Une des raisons de la difficulté de l'identification des sources pourrait donc être liée aux faibles concentrations de ces espèces qui ne participent que très faiblement au bilan de masse et n'apportent donc que des contraintes secondaires de ce point de vue.

Finalement, on peut se poser la question de la spécificité de ces espèces, souvent présentées comme de bons traceurs, mais peut-être liées à plus de sources qu'on ne le pense généralement.

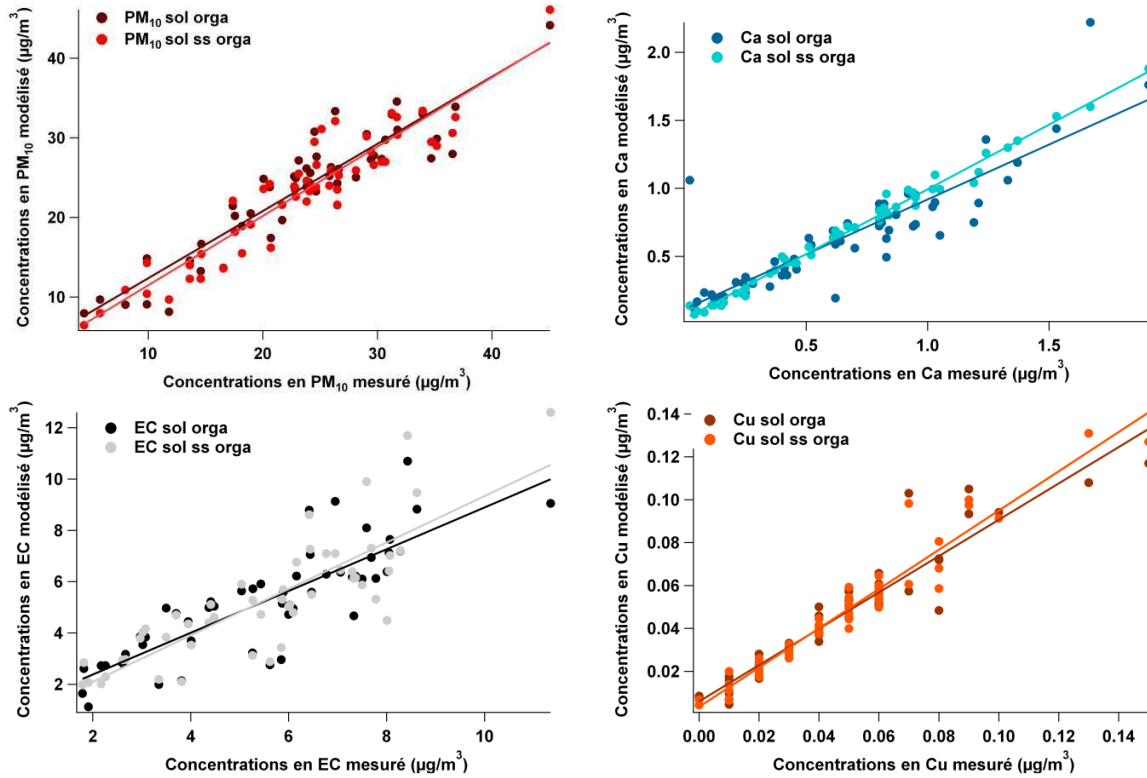


Figure 173: Comparaison des reconstructions de certaines espèces entre la solution avec et sans composés organiques

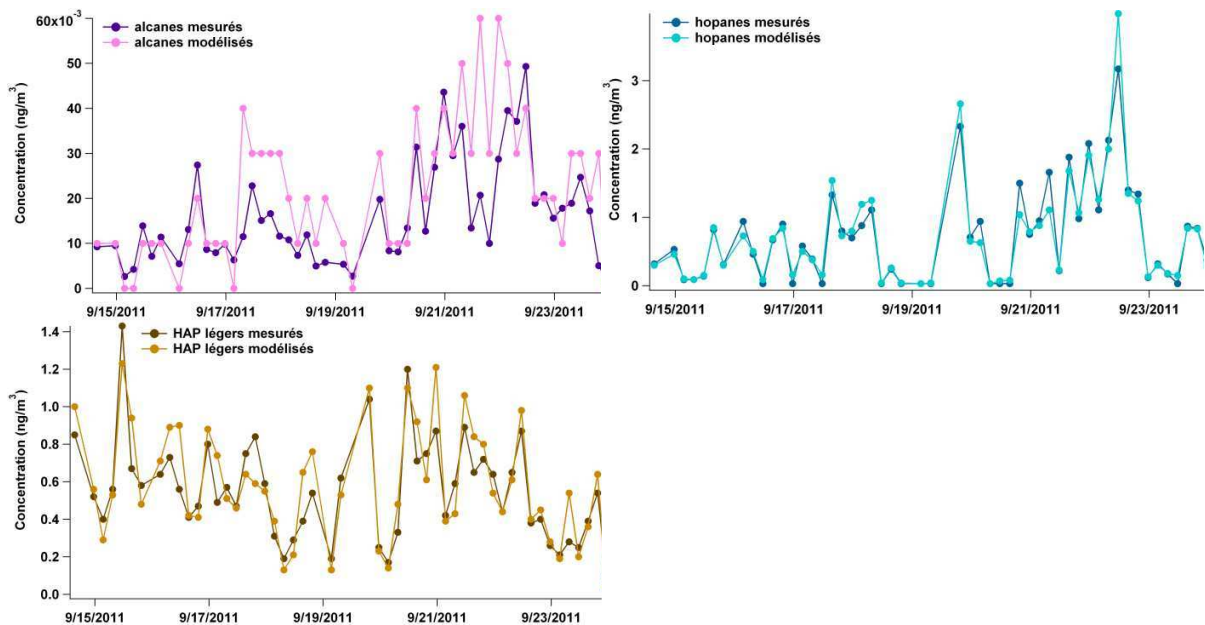


Figure 174: Reconstruction des espèces organiques

	R ²		R	
	with orga.	without orga.	with orga.	without orga.
OC*	0.88	0.93	0.94	0.97
EC	0.71	0.70	0.84	0.84
Lévo	0.66	0.66	0.81	0.81
Σalcanes	0.52	-	0.72	-
Σhopanes	0.94	-	0.97	-
HAP légers	0.77	-	0.88	-
NH ₄ ⁺	0.95	0.96	0.97	0.98
K ⁺	0.76	0.77	0.87	0.88
Mg ²⁺	0.69	0.69	0.83	0.83
Na ⁺	0.87	0.94	0.94	0.97
Cl ⁻	0.47	0.64	0.69	0.80
NO ₃ ⁻	0.99	1.00	1.00	1.00
SO ₄ ²⁻	0.96	0.98	0.98	0.99
Ox ⁻	0.82	-	0.90	-
Al	0.39	0.40	0.62	0.63
Ca	0.76	0.99	0.87	1.00
Cr	0.80	0.75	0.90	0.87
Cu	0.92	0.95	0.96	0.98
Fe	0.98	0.99	0.99	0.99
Mn	0.81	0.91	0.90	0.95
Rb	0.58	0.62	0.76	0.79
Sb	0.91	0.85	0.95	0.92
Sn	0.95	0.96	0.97	0.98
Sr	0.32	0.56	0.56	0.75
V	0.65	0.55	0.80	0.74
Zn	0.76	0.74	0.87	0.86
PM ₁₀	0.86	0.88	0.93	0.94

Tableau 27: Corrélations des espèces mesurées et modélisées par le PMF à Echirolles

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tenté de développer la meilleure méthodologie possible d'application d'une méthode PMF afin de séparer et de quantifier les différentes sources, et en particulier les sources à l'échappement et hors échappement liées au trafic. Ces sources participent à la composition des PM sur deux sites trafic très proches l'un de l'autre. Plusieurs sources ont été identifiées, à savoir la source des émissions véhiculaires à l'échappement, une source d'émissions hors échappement, une source d'usure des pièces métalliques, des sources de remise en suspension de sels et de sel de route, ainsi que la source de combustion de biomasse et d'énergie fossile et les sources secondaires liées aux processus de formation des nitrate et sulfate.

Dans un premier temps, une solution a été recherchée pour le site d'Echirolles (campagne d'été), sans les composés organiques, afin de la comparer avec celle déterminée au Rondeau (campagne d'hiver). Dans un deuxième temps, une seconde solution incluant certains composés organiques a été envisagée sur le site d'Echirolles, afin de déterminer si ces espèces, considérées pour certaines comme de bons traceurs véhiculaires, amélioreraient la qualité des solutions trouvées.

Dans le premier cas, nous constatons que les solutions à Echirolles et au Rondeau ont une stabilité et des critères de performance inférieurs à ceux de la solution optimale proposée pour une étude réalisée dans des conditions assez similaires par notre groupe sur un site urbain (Lens), pour laquelle on prend en compte environ 120 échantillons. Les préconisations récentes proposées par le groupe européen FAIRMODE (<http://fairmode.ew.eea.europa.eu/source-apportionment-sq2>) indiquent qu'un nombre d'échantillons supérieur à 100 est préférable pour l'obtention d'une solution stable PMF. L'hypothèse faite au début de ce travail (avant que ces préconisations ne soient connues) était que la dynamique du signal liée au trafic véhiculaire en bord de route était suffisamment importante, (avec un pas d'échantillonnage de 4h), pour compenser un nombre d'échantillons plus faible. Nous avons effectivement montré au chapitre 5 que d'après notre étude géochimique, le lien est évident entre la dynamique du signal et le trafic. Ainsi, et même si nous ne pouvons pas l'affirmer à ce stade, le faible nombre d'échantillons de cette étude à Echirolles semble être un handicap. Cela dit, même si les indicateurs de qualité ne sont pas optimaux, les solutions trouvées ont quand même du sens du point de vue de la géochimie et des contributions des sources.

Nous avons donc comparé les sources influençant deux sites trafic très similaires (situés tous deux au bord de la rocade sud de Grenoble), mais ayant des conditions météorologiques différentes : fin d'été pour Echirolles, hiver pour Le Rondeau avec des apports de salage des routes connus. Une différence notable entre les deux études est le pas de temps choisi (4h dans un cas, 24h dans l'autre). Finalement, les résultats obtenus sont très similaires, en particulier pour la source des émissions véhiculaires à l'échappement: sur l'un des deux sites on trouve une contribution aux PM₁₀ de 17% tandis qu'elle est de 18% sur l'autre. Les contributions aux PM₁₀ de la source secondaire liée au nitrate sont également très similaires en valeurs relatives. Les contributions absolues de la source sel de route sont bien plus importantes au Rondeau qu'à Echirolles. Les sources "Dust" et "hors échappement" présentent des contributions très différentes aux PM₁₀. Celle obtenue sur le site du Rondeau est nettement supérieure à celle d'Echirolles. La source secondaire du sulfate présente des contributions différentes sur les deux sites, ce qui n'est pas surprenant puisque l'une des deux études est effectuée en été et l'autre en hiver. Finalement, les sources trouvées sur les deux sites permettent une bonne reconstitution des PM₁₀ et restent de plus bien comparables, en dépit du faible nombre d'échantillons. Notons cependant que la contribution à l'EC de la source trafic sur la moyenne totale de la campagne paraît un peu faible en proximité automobile, si on tient compte de l'enrichissement de près de 80% que l'on a trouvé à Echirolles par rapport aux Frênes.

Un des chiffres à retenir est certainement celui de la contribution totale aux PM₁₀ par l'ensemble des émissions véhiculaires à l'échappement et hors échappement : il est de 34% à Echirolles et de 53 % au Rondeau (en ajoutant le Road salt), assez loin de la seule contribution directe (17 et 18 %) qui est celle qui est très généralement quantifiée. On voit

donc l'importance de ces autres types d'émission pour des sites de proximité automobile. Ce point fait l'objet de plus en plus d'attention de la part de la communauté de recherche internationale ("Urban air quality: the challenge of non-exhaust road transport emissions," n.d.)

L'un des apports de cette étude est d'obtenir les contributions des sources en fonction des créneaux horaires de 4h à Echirolles. Les deux créneaux horaires sélectionnés, l'un en période de pointe du trafic et l'autre dans la nuit, nous permettent d'apprécier les différentes contributions des sources lors de ces périodes très différentes. Par exemple, on observe une contribution à l'EC de la source des émissions à l'échappement de 74% lors d'une période de pointe du trafic, alors qu'elle est quasiment nulle durant la nuit. La contribution aux PM₁₀ des sources liées au trafic à l'heure de pointe est de 57% alors que la nuit elle est seulement de 14%. Cette énorme différence est en partie due à la diminution de la source véhiculaire à l'échappement qui passe de 39% à 1% la nuit, mais également à la source "metals processing" dont la contribution varie de 12% à 3%.

L'étude du Rondeau, qui s'étend sur 2 mois, nous permet de différencier les sources en fonction de la semaine et du week-end, avec des prélèvements de 24h. La somme des émissions liées au trafic à l'échappement et hors échappement est de 57% la semaine, alors qu'elle est de 42% le week-end. Cette diminution est surtout due à celle des émissions à l'échappement qui passe de 22% à 7%.

On note que le facteur d'usure de pièces métalliques peut être trouvé uniquement à Echirolles, et disparaît au Rondeau. Il s'agit sûrement là d'un des effets de dynamique du signal des composés de ce facteur, extrêmement variable en fonction des créneaux horaires. Il n'est pas possible de voir une telle variabilité sur des périodes de 24h, ceci expliquant peut-être pourquoi ce facteur ne sort pas dans l'étude du Rondeau. Ainsi, nous pouvons conclure de cette première partie qu'il peut être très intéressant d'appliquer une analyse PMF sur des périodes sub journalières, afin de discriminer les sources en fonction des horaires de la journée. La vision des sources qui en ressort peut être assez différente d'une vision moyenne journalière.

Dans un second temps, certains composés organiques ont été inclus dans le jeu de données utilisé pour l'analyse PMF, pour l'étude d'Echirolles. Ces espèces avaient été sélectionnées d'après les autres parties de notre étude, à savoir les expérimentations sur châssis dynamométrique, et la comparaison entre site trafic et site de fond urbain. Finalement, il faut reconnaître que cette inclusion a provoqué une instabilité plus importante de la solution, augmentant également les incertitudes associées. Les différentes espèces chimiques utilisées sont globalement moins bien reconstruites dans cette solution. Les alcanes sont particulièrement mal reconstruits, contrairement aux hopanes. Cependant, ces derniers ont des concentrations relativement faibles, avec un nombre important d'échantillons ayant des valeurs en dessous de la limite de détection. Les alcanes ne peuvent pas être attribués seulement à la source véhiculaire car ils n'ont pas été retrouvés dans ce facteur. Il semble donc qu'il y ait des paramètres non maîtrisés qui pourraient perturber la PMF. Enfin, les HAP légers ont été introduits dans le modèle. Cependant, ces composés sont particulièrement instables dans l'atmosphère et se retrouvent en grande partie en phase gaz. On peut également observer une tendance à l'augmentation des concentrations des HAP la deuxième semaine, comme beaucoup de composés. Ils sont en

effet très réactifs, et le passage en phase gaz sous l'effet de la chaleur pourrait peut-être perturber l'analyse PMF. Leur ajout au facteur "trafic exhaust" a sans doute contribué à la diminution de la contribution de cette source aux PM₁₀. Le prélèvement de la phase gaz de ces HAP aurait permis d'ajouter la phase gaz et particulaire, puis de l'injecter dans le PMF. La contribution de la source véhiculaire aurait certainement été différente.

En conclusion, l'étude PMF sur des prélèvements de 4h est parfaitement faisable, et apporte un intérêt indéniable dans la déconvolution des différentes sources véhiculaires, en particulier les sources hors échappement (pour autant que les bons traceurs soient utilisés). Il semblerait qu'elle puisse être améliorée avec un nombre d'échantillons plus important. Ainsi, cette méthode apporte un potentiel important concernant les contributions de certaines sources, notamment les différentes sources véhiculaires en site de proximité de voies de circulation. Cependant, l'apport des espèces organiques dans ce modèle, dont on sait pourtant que certaines sont des bons traceurs véhiculaires, reste pour l'instant incertain et nécessite un développement plus approfondi.

Conclusions générales et perspectives

Au cours de ces travaux, nous avons cherché à approfondir les connaissances déjà acquises sur la source des émissions véhiculaires particulaires et gazeuses en France et en particulier dans la région Rhône-Alpes. L'accent a été mis sur la caractérisation des sources véhiculaires à l'échappement et hors échappement. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur trois campagnes de mesures ayant chacune des objectifs spécifiques. Deux de ces campagnes étaient directement reliées dans le projet PM-DRIVE, financé par l'ADEME. Ces deux campagnes sont complémentaires, l'une ayant pour objectif de développer les émissions à l'échappement en conditions contrôlées sur banc à rouleau, et l'autre (PM-DRIVE-MOCOPo, financée en partie par le PREDIT) se focalisant sur les émissions véhiculaires à l'échappement et hors échappement en bordure de Rocade Sud de Grenoble. La troisième campagne, coordonnée par Air Rhône-Alpes, soutenue par le LCSQA et financée par la DREAL RA, a pour objectif de déterminer plus précisément les émissions hors échappement dans des conditions particulières de salage des routes en hiver. Un parc instrumental de mesure conséquent a été utilisé au cours de ces campagnes, faisant intervenir à la fois des mesures on-line et off-line. De plus, un pôle analytique solide (regroupant plusieurs laboratoires) a été mis en place afin de générer une base de données considérable. Celle-ci comprend des données à la fois en phase gaz et en phase particulaire (organiques et inorganiques), afin d'avoir la caractérisation la plus complète possible de l'aérosol en site de proximité automobile. Elle s'appuie aussi, pour la campagne MOCOPo, sur des comptages fins du trafic selon plusieurs critères

Dans un premier temps, nous avons posé "les fondations" de notre étude à l'aide de l'expérimentation sur banc à rouleau. Plusieurs véhicules ont été testés, bien représentés dans le parc automobile français, à savoir: un véhicule Euro 3 diesel, deux véhicules Euro 4 diesel (avec FAP et sans FAP), deux véhicules essence Euro 2 et Euro 4. Ces véhicules ont été testés sur plusieurs cycles de conduites ARTEMIS, dont des cycles urbains avec démarrage à froid et à chaud, et un cycle routier. Ces cycles permettent de caractériser la conduite sur la rocade sud en périodes congestionnées (cycles urbains avec des arrêts/démarrages réguliers et une vitesse faible) et en périodes fluides (cycle routier avec une vitesse plus élevée, avec des pointes à 110 km/h).

Nous pouvons retenir que le véhicule Euro 3 diesel est celui qui a les facteurs d'émissions les plus élevés, concernant EC, la somme gaz+particules des HAP ainsi que pour les métaux. Les véhicules essence et Euro 4 diesel avec FAP ont des émissions comparables en ce qui concerne EC et OC, mais le véhicule diesel Euro 4 avec FAP se distingue des véhicules essence pour les alcanes. En effet, ce véhicule a les facteurs d'émissions les plus élevés, qui dépassent même ceux du véhicule Euro 3 diesel pour les alcanes en phase gazeuse et les alcanes totaux (gaz+particules). Ceci implique donc une étude systématique de la phase gaz et particulaire pour les alcanes si on veut caractériser plus particulièrement les émissions de ce type de véhicules. Le véhicule essence Euro 2 a des facteurs d'émissions élevés pour les HAP mais est en seconde position derrière le véhicule Euro 3 diesel pour ce critère.

Nous pouvons distinguer quelques composés traceurs ou indicateurs des émissions véhiculaires, comme les alcanes C16 à C27, le phytane et le pristane (retrouvés très

majoritairement en phase gaz), les HAP légers (Phe, Ant, Fla, Pyr), et les métaux tels que Al, Fe, Ca, Na, Mg (en forte proportion), Cu, Zn, Mn, Sn, Sr, Ba, Ti (en plus faible proportion). Certains métaux nobles comme Ni, Mo et Pd pourraient être des spécificités du véhicule Euro 4 diesel avec FAP, en raison des fortes proportions auxquelles on les retrouve dans ses émissions ; il en est de même pour des éléments comme Ce et Cr, plutôt caractéristiques du véhicule Euro 2 essence. Cependant, ces métaux étant présents en très faibles concentrations, il sera sans doute difficile de les observer en proximité automobile (étant donné notamment la plus faible proportion de ces véhicules dans le parc roulant français). Soulignons aussi que ni Sb ni Co n'ont été détectés dans les émissions des véhicules. Plus étonnant, aucun hopane n'a non plus été détecté dans les émissions des véhicules sélectionnés, alors que ces espèces sont considérées comme de bons traceurs véhiculaires. Nous pourrions en conclure qu'ils sont peut-être spécifiques aux émissions des véhicules plus anciens et / ou des poids-lourds. La distribution particulière selon une gaussienne des alcanes de différentes longueurs de chaîne carbonée centrée sur le C21, pour les émissions véhiculaires diesel a également été observée. Elle est très spécifique aux véhicules diesel puisque les émissions essence ne présentent pas de distribution particulière.

Concernant les COV et les composés carbonylés, nous avons mis en évidence une proportion d'aldéhydes beaucoup plus importante dans les émissions diesel qu'essence, avec des composés majoritairement émis qui sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Le véhicule Euro 3 diesel présente encore une fois les facteurs d'émissions les plus élevés alors que ceux des véhicules Euro 4 diesel avec FAP et Euro 2 essence sont très comparables. Le véhicule Euro 4 diesel présente les facteurs d'émissions les plus faibles pour les composés carbonylés. Concernant les COV, nous avons observé que la contribution relative la plus importante dans les émissions essence revenait aux composés aromatiques. Cependant, on trouve également une proportion non négligeable de ces composés dans les émissions diesel, qui se distinguent cependant par la proportion d'alcanes gazeux. Alors que nous n'en observons quasiment pas dans les émissions essence, on retrouve à nouveau une distribution gaussienne cette fois-ci centrée sur le C10 pour les alcanes dans les émissions diesel.

Ces résultats nous ont donc permis de diriger nos recherches pour les campagnes en air ambiant et proximité automobile. Les résultats en proximité automobile de la campagne PM-DRIVE/MOCOPo sont le fruit d'une comparaison entre le site trafic (Echirolles) et le site de fond urbain (Les Frênes). Cette comparaison nous a permis de différencier les composés majoritairement émis par les véhicules, parmi l'ensemble des espèces que l'on retrouve parmi celles que nous avons mesurées dans le fond urbain. Cette différenciation est affinée grâce aux prélèvements de 4h, qui permettent un suivi des composés chimiques évoluant avec le trafic. En séparant deux créneaux horaires, l'un de 7h30-11h30 représentant la période de pointe du trafic et l'autre de 23h30 à 3h30 représentant la période "creuse", nous avons pu déterminer les caractéristiques chimiques de la matière particulaire qui sont fortement influencées par les émissions véhiculaires.

Nous avons observé notamment un enrichissement de près de 80 % pour l'EC, marquant ainsi fortement l'influence nettement véhiculaire du site d'Echirolles. De plus, en accord avec l'étude sur banc à rouleau, nous pouvons émettre l'hypothèse que la majorité de l'EC émis provient des véhicules diesel de norme inférieure ou égale à Euro 4. Les

éléments traces fortement marqués par la source trafic et fortement corrélés à l'EC ont été placés dans une catégorie associée à la source des émissions à l'échappement. Ceux qui en font partie sont: Cu, Fe, Sn, Mn et Sb. Le cas de Sb a été discuté car il n'était pas présent dans les émissions à l'échappement des véhicules testés sur banc. Ca, Cr, Sr, Ti, Ba, Zn et Al présentent également des enrichissements significatifs par rapport au site de fond urbain, mais étant moins bien corrélés à EC, ils sont plutôt regroupés dans une source qualifiée de hors échappement. Alors que les profils d'HAP ont été difficiles à interpréter, si ce n'est la forte contribution des HAP légers à la somme totale, nous avons observé une distribution des alcanes particulièrement intéressante et très similaire à celle observée sur le banc à rouleau pour les émissions diesel. Cependant, il est clairement visible par leur distribution que ces alcanes ont des origines multiples. Nous avons également pu quantifier deux hopanes sur la série prélevée à Echirolles, mais aucun aux Frênes. Ces hopanes sont faiblement mais significativement corrélés à l'EC, prouvant leur origine véhiculaire ; ils sont également corrélés plutôt aux poids-lourds qu'aux véhicules légers, en accord avec une hypothèse formulée suite aux expérimentations sur banc à rouleau.

Nous avons également pu mettre en évidence l'origine fortement secondaire de l'OC et l'influence régionale sur les ions majeurs, ce qui a sans doute fortement influencé la formation des PM₁₀ mesurées. En effet, nous avons observé un enrichissement des PM₁₀ de 20% environ à Echirolles par rapport aux Frênes, ce qui n'est pas extrêmement important. De plus, l'évolution temporelle de ces espèces, la forte corrélation à l'OC et le bilan de masse montrent aussi une influence secondaire non négligeable.

Concernant les COV et les aldéhydes, nous avons pu quantifier uniquement les aldéhydes suite à un problème détecté pour les COV. Cependant, les profils des COV peuvent quand même être discutés. Il est surtout apparu que ces composés (aldéhydes inclus) sont trop influencés par la photochimie pour être utilisés comme traceurs des émissions véhiculaires.

Enfin, nous avons comparé en dernière partie l'étude d'Echirolles et celle du Rondeau (3^{ème} campagne). A l'aide de la PMF, nous avons cherché à quantifier et à séparer les sources qui sont observées sur chacun des deux sites. Etant donné la forte variabilité des composés chimiques avec le trafic grâce aux pas de temps de 4h ainsi que la gamme relativement large des composés analysés, nous avons supposé que l'optimisation de ce modèle statistique serait faisable malgré le nombre limité d'échantillons. La comparaison entre les résultats à Echirolles avec ceux du Rondeau (sur pas de temps de 24h) afin d'observer si les prélèvements de 4h présentaient un avantage concernant la quantification des sources en fonction des créneaux horaires. De plus, nous avons pu quantifier la contribution du salage aux PM₁₀. En premier lieu, l'étude a été faite uniquement avec les métaux. Les deux études présentent des résultats comparables, et nous avons pu mettre en évidence les contributions de la source véhiculaire à l'échappement et celles d'autres sources hors échappement. La contribution de la source véhiculaire moyenne à l'échappement était de 17% à Echirolles et 18% au Rondeau. La contribution totale aux PM₁₀ des sources à l'échappement et hors échappement était de 34% à Echirolles et 53% au Rondeau (dû à l'ajout de la contribution du sel de route en hiver). La contribution majeure observée aux PM₁₀ est celle de la source secondaire du sulfate, confirmant l'importance des apports des sources secondaires.

L'un des atouts de l'étude d'Echirolles est de pouvoir discriminer les sources influentes pour différents créneaux horaires, en lien avec le trafic à l'aide de la PMF. Nous avons notamment observé la contribution à l'EC de la source véhiculaire à l'échappement à plus de 70% pour le créneau horaire 7h30-11h30. La contribution des sources à l'échappement et hors échappement aux PM₁₀ est de 57% à l'heure de pointe, alors qu'elle n'est que de 14% la nuit. Cependant, soulignons aussi le fait qu'il est surprenant de trouver une si faible contribution moyenne de la source véhiculaire à l'EC à Echirolles, compte tenu du fait que l'enrichissement moyen par rapport aux Frênes est de 80% pour ce composé. Cependant, la discrimination des sources pour les PM₁₀ semble cohérente, compte tenu des enrichissements observés. Ce résultat nous incite à considérer avec attention la discrimination des sources faite par la PMF. Nous voyons donc là aussi l'atout majeur que présente l'étude géochimique détaillée faite en amont d'une étude PMF dans l'interprétation des résultats PMF.

En second lieu, la même étude à Echirolles a été faite, mais en incluant les composés organiques. Les résultats obtenus sont moins fiables que ceux de la première étude, car les composés organiques apportent une instabilité plus marquée au système. De plus, les contributions de certaines sources diminuent, notamment celles reliées au trafic, et une source hors échappement disparaît. L'apport des composés organiques est donc relativement incertain, malgré la présence dans les résultats d'un facteur intéressant (Lubricating oil). D'autres recherches sont nécessaires concernant l'amélioration que pourrait apporter ce type de composés pour ces études.

Plusieurs incompréhensions et incertitudes demeurent après cette déconvolution des sources. Nous les attribuons notamment au nombre d'échantillons limité que nous avons à disposition. La variabilité des composés en fonction des créneaux horaires de 4h n'a a priori pas suffi à compenser cette limitation, contrairement à ce que nous avons supposé. Cependant, plusieurs résultats intéressants sont ressortis malgré tout et il peut être particulièrement intéressant de se focaliser sur des prélèvements de 4h en proximité automobile, en fonction des pics et des périodes creuses du trafic.

A la fin de cette étude, plusieurs constats sont à faire. Premièrement, nous avons réussi à caractériser de manière relativement précise la matière particulaire (organique et inorganique) et gazeuse en proximité automobile, en fonction du trafic. Nous avons également répondu à l'objectif initial de séparation des composés en fonction des émissions à l'échappement et hors échappement. Cependant, il n'a pas été possible de séparer les composés en fonction du type de trafic, car les données trafic des véhicules diesel et essence étaient trop colinéaires. Les données trafic ont permis de séparer les évolutions temporelles des véhicules légers et lourds, ce qui a été utilisé dans nos corrélations, afin de déterminer certains composés plutôt émis par les véhicules légers que lourds. Cependant, le seul weekend pour lequel toute la gamme de composés chimiques a été analysée et qui peut être utilisé pour caractériser plus précisément les émissions provenant des véhicules légers est aussi la seule période de pluie dans toute la campagne. Rappelons d'ailleurs que la pluie a eu un impact identifiable sur les émissions hors-échappement (resuspension) notamment.

Les perspectives à donner à ce travail sont nombreuses. Une première série de travaux est encore à faire avec les données déjà acquises durant ces campagnes. Ils concernent

notamment l'établissement des facteurs d'émissions à partir des données acquises sur le site trafic en fonction des classifications des véhicules obtenues grâce aux caméras installées sur la rocade dans le cadre de MOCOPO. Ces facteurs d'émissions pourraient être comparés à ceux obtenus sur le banc à rouleau, à ceux de COPERT ou de la bibliographie si possible et pourraient également constituer une base de références de profils de sources véhiculaires adaptés au parc roulant français. De plus, il pourrait être non seulement possible de déterminer les facteurs d'émission des émissions à l'échappement mais également ceux des émissions hors échappements, ce qui constituerait un atout majeur et la première étude en France à le proposer. Les régressions linéaires sont à développer, notamment sur les données en émissions et non en concentrations, permettant ainsi de s'affranchir de la dilution atmosphérique.

D'autres outils analytiques pourraient également être utilisés sur nos données, par exemple des analyses en composantes principales (ACP), qui donneraient une vision complémentaire permettant de séparer les différentes sources, confirmant ou infirmant ainsi les profils obtenus par PMF. Enfin, l'analyse statistique des séries de données des mesures en continu (on-line) est également à faire, en conjonction avec ces données off-line, pouvant ainsi compléter certaines interprétations en précisant encore plus étroitement l'évolution des composés chimiques en fonction du trafic. Par exemple, l'analyse on-line des composés traceurs spécifiques des émissions véhiculaires pourraient être mise en relation avec les données 6 minutes de trafic obtenues: ceci permettrait peut-être de séparer plus précisément les sources véhiculaires en fonction du parc automobile qu'avec nos données 4h. Cela constituerait un lien intéressant avec la spéciation organique faite sur nos filtres, nous permettant ensuite d'améliorer les interprétations faites avec nos modèles statistiques, comme le PMF.

Un second travail futur à considérer est l'élargissement de la base de données des composés analysés. En effet, le nombre de filtres prélevés est supérieur à celui qui a été analysé. D'autres filtres pourraient donc compléter les informations acquises, et notamment permettre peut-être d'améliorer et préciser les résultats de déconvolution des sources par PMF avec et sans organiques. La stabilité de ces résultats gagnerait certainement avec l'ajout d'échantillons.

Pour terminer, nous ferons quelques propositions quant aux améliorations possibles des campagnes effectuées dans le cadre de cette thèse.

Les problèmes de contamination des blancs sur le banc à rouleau sont également à prendre en compte. Il est absolument nécessaire d'élaborer une nouvelle stratégie de prélèvement si on veut pouvoir étudier les émissions des véhicules récents et peu émetteurs. Certains ont pris le parti de ne pas déduire les blancs des émissions des véhicules récents, car ils sont jugés non représentatifs de blancs dynamiques attendus (May et al, 2013). Cependant, cette solution ne peut qu'être temporaire en attendant de concevoir un système de prélèvement plus propre, ou d'élaborer une procédure de nettoyage rigoureuse et efficace du CVS.

Le prélèvement et le développement analytique de certains composés pourraient être utiles pour différencier plus précisément les véhicules diesel et essence. Les composés à prévoir sont notamment le MTBE, ETBE et les alcanes < C6 pour les composés organiques

volatiles. De plus, les quinones sont devenues un centre d'intérêt car elles sont considérées comme étant plus toxiques encore que les HAP et sont fortement présentes dans les épisodes de pollution (Walgraeve et al., 2010). Ces composés sont relâchés dans l'atmosphère durant des processus de combustion incomplète (en particulier les moteurs diesel), mais sont également formés à partir de l'oxydation des HAP par les radicaux OH, O₃ et NO₃ (Alam et al., 2013; Cho et al., 2004). Il serait particulièrement intéressant de développer une méthode de prélèvement et d'analyse (gaz et particule) pour ces composés. Les nitro-HAP et oxy-HAP (dont les quinones font partie) seraient également un atout dans la spéciation chimique organique.

Certains composés comme les hopanes (à l'exception des deux observés), Ni, Mo, Pd, Ce et plusieurs autres métaux ont fréquemment des valeurs de concentrations en dessous de la limite de détection pour pouvoir obtenir une série de données utilisables. On atteint ici la limite de la méthode employée et les accumulations sont trop faibles, même pour les bonnes LD de nos techniques analytiques. Améliorer cet aspect (par exemple avec des préleveurs à débits plus élevés) aurait peut-être permis une différenciation entre véhicules diesel avec nouvelles technologies de post-traitement des émissions et véhicules essence. De la même façon, une stratégie plus adaptée pour les espèces semi volatiles est à mettre en place pour les alcanes et HAP, ce qui constituerait un atout important dans la différenciation des véhicules diesel avec nouvelles technologies de post-traitement des émissions et véhicule essence.

On pourrait imaginer également la mise en place d'une seconde campagne MOCOPo à l'automne ou en hiver (hors période salage) sur des pas de temps de 4h. Nous pourrions ainsi éviter la forte influence des sources de formation d'aérosols secondaires et observer plus fortement sans doute l'influence des émissions véhiculaires sur les émissions de PM₁₀ en comptant sur la couche limite plus basse en hiver qu'en été.

Annexe A: Composés Organiques Volatils déterminés par GC-MS

	COV	Temps de rétention (min)
Aromatiques	Benzene	8.12
	Toluene	11.78
	Ethyl benzene	15.47
	m-Xylene	15.82
	p-Xylene	15.88
	o-Xylene	16.70
	3-Ethyl Toluene	19.25
	4-Ethyl Toluene	19.37
	1,3,5-Trimethyl Benzene	19.55
	2-Ethyl Toluene	19.89
	1,2,4-Trimethyl Benzene	20.48
1,2,5-Trimethyl Benzene	21.43	
Alcanes	n-Hexane	6.53
	2,4-Dimethyl Pentane	7.18
	Isooctane	8.89
	n-Heptane	9.27
	n-Octane	13.02
	n-Nonane	16.90
	n-Decane	20.54
	n-Undecane	23.90
	n-Dodecane	27.00
	n-Tridecane	29.89
	n-Tetradecane	32.61
	n-Pentadecane	35.17
Terpènes	α -Pinene	18.28
	β -Pinene	19.94
	Limonene	21.70
Chlorés	Dichloromethane	5.59
	Chloroforme	7.15
	1,2-Dichloroethane	7.90
	Trichlorethylene	9.32
	1,2-Dichloropropane	9.43
	Bromodichloromethane	9.79
	Dibromochloromethane	13.18
	Tetrachloroethene	13.28

Tableau 28: Liste des composés organiques volatiles déterminés avec leurs temps de rétention par GCMS

Annexe A: Composés Organiques Volatils déterminés par GC-MS

Calibration:

La calibration a été faite en utilisant les standards consignés dans le tableau suivant. Pour la campagne MOCOPo, les standards E0 à E5 maximum étaient utilisés. Pour la campagne sur banc à rouleau, la gamme était ajustée en fonction du véhicule. Pour les émissions "chargées" comme le véhicule Euro 3 diesel, la gamme allait jusqu'à E7. La solution mère provient d'un étalon Supelco (Ref 49149-U). Les solutions sont préparées dans le méthanol.

Standards	Vol.sol.mère (µL)	Vol.MeOH (µL)	Concentration (ng/µL)
E0	10	990	1
E1	40	960	4
E2	100	900	10
E3	200	800	20
E4	300	700	30
E5	400	600	40
E6	600	400	60
E7	800	200	80

Tableau 29: Gamme d'étalonnage utilisée pour les deux campagnes

Annexe B: Composés carbonyles déterminés par HPLC-MS

Calibration:

La calibration de l'appareil a été effectuée régulièrement, en passant en moyenne une gamme d'étalons tous les 15 échantillons, et un piquage de deux étalons tous les 5 échantillons, afin de vérifier la stabilité du système. Les étalons proviennent de chez Sigma-Aldrich (Aldehyde/ketone-DNPH TO11/IP-6A Mix de 15 µg/mL pour chaque composé) et sont constitués d'un mélange de 15 hydrazones d'aldéhydes (figure 175) adapté à l'analyse des émissions de carbonyles à l'échappement automobile. Plusieurs gammes d'étalonnage ont été effectuées, suivant les campagnes de terrain. La gamme d'étalonnage est comprise entre 0.2 ng et 40 ng de chaque composé carbonyle et a été utilisée pour les analyses sur banc à rouleau (table 1). Cette gamme très étendue nous a permis de couvrir les concentrations rencontrées pour chaque type de véhicule tout en comprenant également les blancs. Une gamme de 0.2 à 10 ng seulement a été utilisée pour les prélèvements en bord de route.

Les standards sont préparés par dilution dans l'acétonitrile à l'aide de plusieurs micropipettes adaptées à la quantité souhaitée de solution mère.

Nom du standard	Vol. de solution mère (µL)	Vol. d'acétonitrile (µL)	Masse sur support (ng)
E1	1	999	0.2
E2	2	998	0.5
E3	5	995	1.12
E4	7	993	1.6
E5	10	990	2.3
E6	15	985	3.4
E7	25	975	5.6
E8	35	965	7.9
E9	50	950	11.3
E10	100	900	22.5
E11	140	860	31.5
E12	175	825	39.4

Table 1: Gamme de standards utilisée

Annexe B: Composés carbonyles déterminés par HPLC-MS

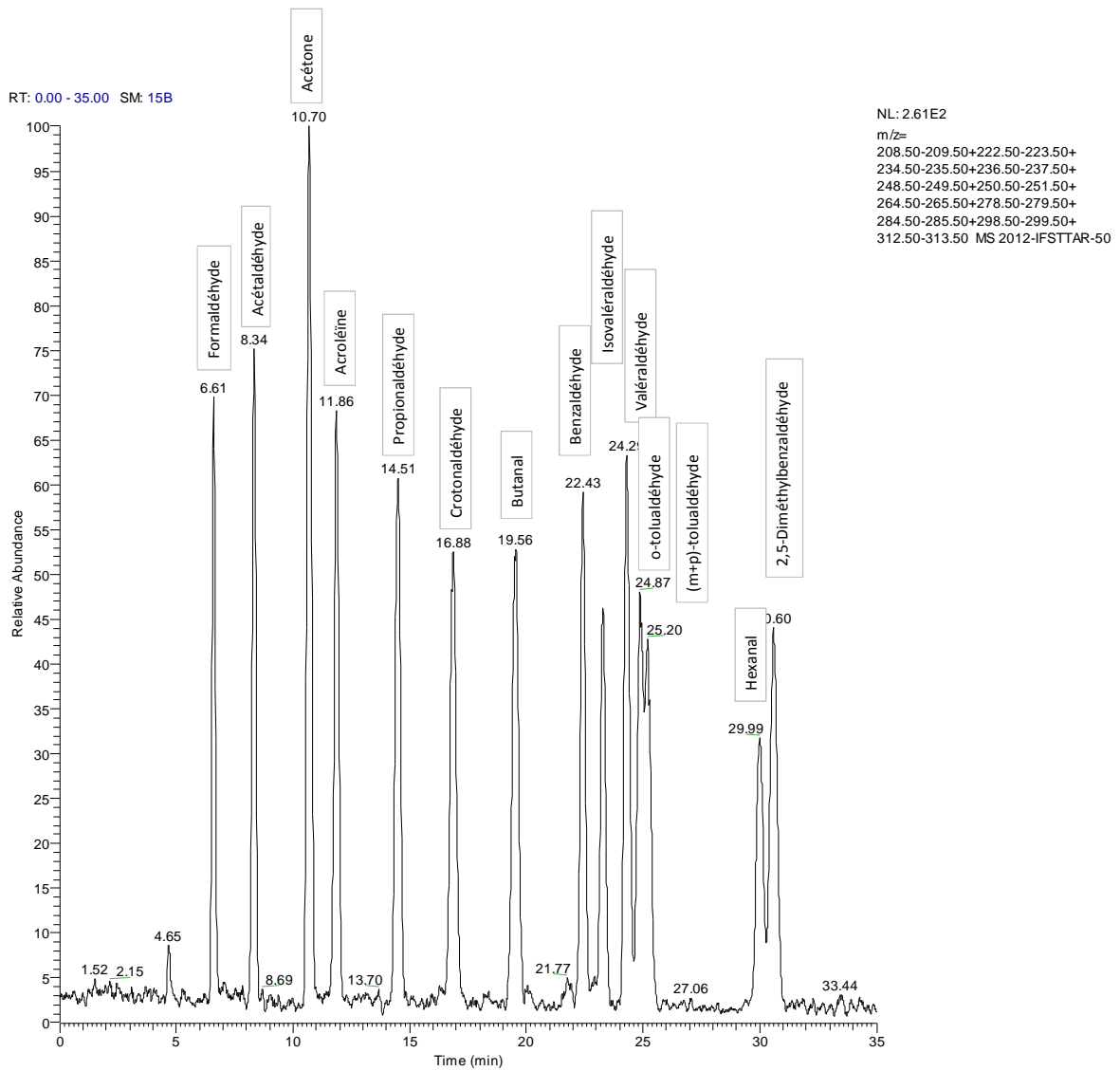


Figure 175: Exemple de chromatogramme pour un standard analysé (10ng) dans les conditions de l'étude

Annexe C: Principe de l'analyseur EC/OC

L'analyseur d'EC/OC est un instrument qui permet de déterminer les concentrations en matière carbonée, i.e. en EC et en OC. Il repose sur le principe de séparation des carbones élémentaires et des carbones organiques par l'utilisation de paliers de températures (mesurées par un thermocouple) et d'atmosphères plus ou moins oxydantes. Cet instrument utilise pour cela le principe de la vaporisation de l'OC et de l'EC, provoquée par des combustions et des réductions. L'analyseur comporte trois fours, chacun responsable d'une réaction chimique et de la vaporisation d'une fraction de la matière carbonée.

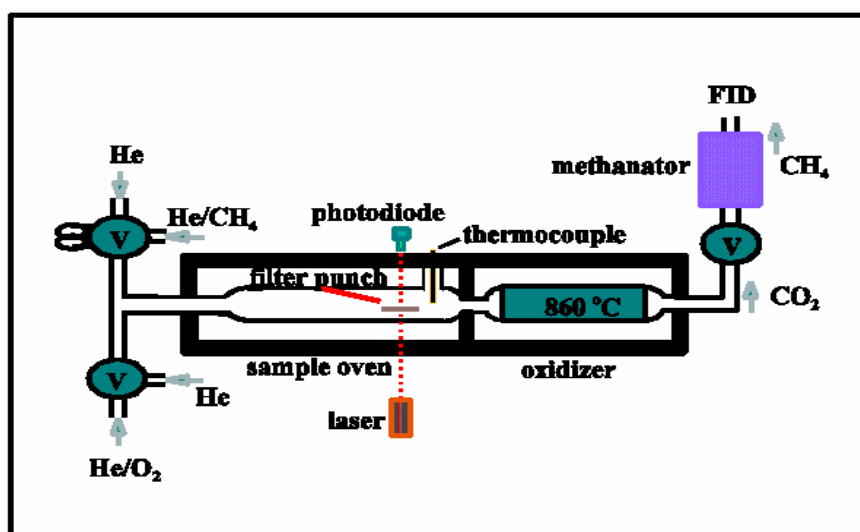


Figure 176: Analyseur de carbone Sunset Laboratory

Le premier four, dans lequel on place le poinçon de l'échantillon, soumet ce-dernier à des variations de température par paliers croissants. L'augmentation de température (avec 4 paliers différents, allant de 50°C à 600°C) et l'ap port d'hélium pur dans l'atmosphère provoque une combustion et une vaporisation de fractions de carbone organique aux caractéristiques différenciées. La matière carbonée vaporisée est directement oxydée en CO₂ puis réduite dans un troisième four sous forme de méthane (CH₄), à travers une brique imprégnée de nickel. La quantité de méthane produite est mesurée de façon continue avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (pic jaune, figure 177). Cette mesure correspond alors à la quantité d'OC déposée sur le filtre.

La deuxième étape se déroule en atmosphère plus oxydante, dans un milieu d'hélium à 2% d'O₂. La température augmente par quatre paliers (allant de 600°C à 870°C) afin de volatiliser le carbone organique pyrolysé (l'OC transformé en EC) et d'obtenir l'oxydation de l'EC en fonction de l'augmentation de la température. Le carbone étant resté sur le filtre lors de la première étape, se vaporise alors en CO₂ puis en CH₄. On appelle cette étape la méthanation. On mesure alors la concentration de CH₄ avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (pic gris). Cela permet de quantifier indirectement la concentration en carbone initialement présente sur le filtre.

Après ces deux séquences, l'appareil effectue un calibrage interne en injectant une quantité connue de CH₄ détectée par le FID (pic bleu) de façon à comparer cette concentration connue à la concentration déterminée par le FID.

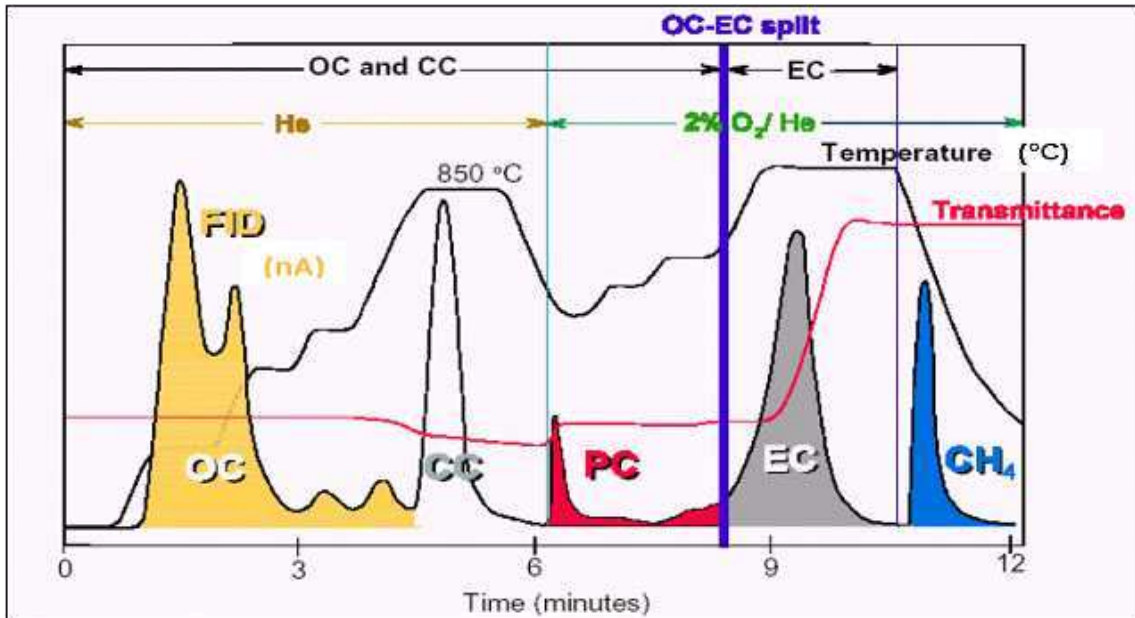


Figure 177: Thermogramme obtenu pour une analyse de fraction aérosol carbonée

L'originalité de la technique, par rapport aux méthodes classiques purement technique, repose sur la correction optique à l'aide d'un laser He-Ne des artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique lors des montées successives en température. En effet, la combustion est incomplète: certains OC pyrolysés plus lourds se forment et retombent sur le filtre ce qui sous-estime la concentration en OC. L'EC est ainsi surestimé et on observe une atténuation du faisceau laser. Une diminution de la transmittance et une augmentation de l'absorbance du filtre sont observées, proportionnellement à la quantité d'OC pyrolysé (ligne rouge). Lorsqu'on entre dans l'atmosphère plus oxydante, l'EC fabriqué par pyrolyse de l'OC commence à se volatiliser. La transmittance du filtre augmente. Une fois qu'il est entièrement volatilisé, l'EC "réel" présent tout au départ sur le filtre, peut commencer à se volatiliser. Cette frontière entre l'EC "artéfact" et l'EC "réel" se situe au niveau de OC-EC split (en bleu). C'est exactement le moment où le signal de transmittance (rouge) est le même qu'initialement, au tout début de l'analyse. La valeur obtenue correspondant à la quantité d'EC "artéfact" mesuré entre le décrochement de la transmittance et son retour à l'état initial est la correction appliquée par le laser. Cette quantité est attribuée à l'OC.

Annexe D: Facteurs d'émissions phase particulaire

ArtUrb froid	Somme	EC	OM	Autres ions	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Métaux	Alcanes	HAP
Euro 3D	65.78	46.65	18.14	0.10	0.00	0.27	0.00	622.76	141.89	8.83
Euro 4D	50.06	39.70	8.96	0.35	0.16	0.56	0.07	261.35	52.60	0.27
Euro 4D FAP	0.83	0.40	0.11	0.04	0.02	0.18	0.06	14.62	13.81	107.83
Euro 2E	1.77	0.13	1.22	0.03	0.01	0.01	0.02	355.19	2.94	73.46

Tableau 30: Facteurs d'émissions pour le cycle urbain à froid. La somme, EC, OM et ions sont en mg/km. Les métaux et la fraction organique sont en µg/km. La somme comprend EC, OM et les ions.

ArtUrb chaud	Somme	EC	OM	Autres ions	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Métaux	Alcanes	HAP
Euro 3D	48.75	30.53	15.04	0.41	0.12	0.00	0.01	2637.00	105.79	0.00
Euro 4D	47.53	12.96	34.01	0.12	0.00	0.01	0.00	419.96	61.58	0.02
Euro 4D FAP	0.59	0.28	0.22	0.03	0.00	0.03	0.01	20.06	86.88	0.00
Euro 2E	0.66	0.00	0.54	0.01	0.00	0.00	0.01	99.81	2.20	0.00

Tableau 31: Facteurs d'émissions pour le cycle urbain à chaud. La somme, EC, OM et ions sont en mg/km. Les métaux et la fraction organique sont en µg/km. La somme comprend EC, OM et les ions.

ArtRoad	Somme	EC	OM	Autres ions	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Métaux	Alcanes	HAP
Euro 3D	37.93	29.49	8.12	0.00	0.00	0.00	0.00	322.80	96.84	0.00
Euro 4D	27.69	18.68	6.31	0.05	0.01	0.06	0.00	2581.34	20.68	0.01
Euro 4D FAP	0.29	0.02	0.17	0.01	0.00	0.03	0.01	49.00	13.89	6.26
Euro 2E	0.26	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	66.87	9.87	34.84

Tableau 32: Facteurs d'émissions pour le cycle routier. La somme, EC, OM et ions sont en mg/km. Les métaux et la fraction organique sont en µg/km. La somme comprend EC, OM et les ions.

Motorisation	Cycles	distance	OC	EC	TC
		km	mg/km	mg/km	mg/km
euro 2 essence	ARTROAD1	29.4	0.23	0.00	0.22
	ARTROAD2	29.4	0.02	0.00	0.01
	ARTROAD3	29.357	0.15	0.00	0.15
	ARTURB CHAUD	8.899	0.45	0.00	0.42
	ARTURB FROID1	8.925	1.58	0.26	1.84
	ARTURB FROID2	8.887	0.45	0.00	0.43
Euro 4 essence	ARTURB CHAUD1	13.393	0.00	0.00	0.00
	ARTURB CHAUD2	8.922	0.00	0.06	0.02
	ARTURB CHAUD3	8.92	0.00	0.00	0.00
	ARTURB FROID	8.924	0.00	0.11	0.00
	ARTROAD1	29.278	0.09	0.06	0.15
euro 3D	ARTURB FROID1	4.431	15.21	49.25	64.85
	ARTURB FROID2	4.426	15.02	44.04	59.46
	ARTURB CHAUD1	4.453	12.53	30.53	43.46
	ARTURB CHAUD2 (pré-manip)	4.453	8.90	32.63	41.53
	ARTROAD1 (pré-manip)	14.673	2.88	17.43	36.38
	ARTROAD2	14.673	6.77	29.49	36.38
euro 4 Diesel	ARTROAD1	14.712	1.85	14.87	16.77
	ARTROAD2	14.668	5.25	18.68	23.99
	ARTROAD3	14.712	3.30	35.52	38.87
	ARTURB FROID1	8.895	6.03	38.01	44.12
	ARTURB FROID2	4.458	7.47	39.70	47.34
	ARTURB CHAUD1	4.458	28.34	12.96	41.48
euro 4 Diesel FAP	ARTURB CHAUD1	8.808	0.30	0.44	0.00
	ARTURB CHAUD2	8.858	0.07	0.12	0.20
	ARTROAD	29.297	0.14	0.02	0.17
	ARTURB FROID1	8.845	0.18	0.44	0.62
	ARTURB FROID2	8.878	0.00	0.37	0.33

Tableau 33: Facteurs d'émissions EC/OC des différents véhicules testés pour les différents cycles de conduite choisis.

	euro 3D						Euro 4E				Euro 4D				
	AR	ETAR	AC	ETAC	AF	ETAF	AR	AC	ETAC	AF	AR	ETAR	AF	ETAF	AC
C11	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL
C12	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL
C13	0.03	0.04	0.00	0.00	0.13	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.14	0.44	0.41	0.15
C14	0.04	0.04	0.00	0.00	0.27	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.05	0.04
C15	0.25	0.03	0.86	0.79	1.17	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.14	0.07	0.17
C16	0.92	0.08	2.57	1.29	3.07	2.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.19	1.07	0.15	1.13
C17	2.89	0.12	6.17	2.40	7.03	4.14	0.00	0.00	0.00	0.00	1.40	0.83	2.58	1.35	1.65
C18	7.97	1.28	11.90	4.14	12.95	6.41	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	0.80	5.25	0.93	4.64
C19	12.79	1.85	17.37	5.76	18.58	8.66	0.04	0.00	0.00	0.00	3.27	0.61	5.84	0.31	5.67
C20	15.84	2.24	24.52	9.67	25.62	10.04	0.07	0.00	0.00	0.00	3.53	0.47	6.38	0.04	6.36
C21	16.09	2.57	29.13	14.75	30.42	8.89	0.08	0.00	0.00	0.00	3.92	0.74	8.00	0.29	7.25
C22	11.97	1.47	22.37	12.65	23.51	6.48	0.09	0.00	0.00	0.00	3.16	0.74	6.64	0.27	6.21
C23	8.41	1.43	16.71	9.28	18.23	4.93	0.04	0.00	0.00	0.05	2.46	0.67	6.13	0.17	5.41
C24	5.46	1.02	11.53	6.54	12.97	3.66	0.05	0.00	0.00	0.00	1.89	0.77	5.19	0.65	4.58
C25	2.55	0.44	6.40	3.55	7.37	1.90	0.02	0.03	0.02	0.00	1.10	0.46	2.87	0.59	3.00
C26	1.42	0.35	3.56	1.55	3.83	1.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.65	0.40	1.68	0.15	1.52
C27	0.64	0.05	1.00	0.88	1.00	1.18	0.00	0.00	0.00	0.14	0.10	0.15	1.53	0.26	1.53
C28	0.99	1.41	0.00	0.00	0.36	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.32	0.67	0.05	1.29
C29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	1.72
C30	0.05	0.08	0.14	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.15	0.18	0.26	1.17
C31	0.00	0.00	0.07	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.04	0.00	0.00	2.48
C32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07
C33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08	0.00	0.00	1.52
C34	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.15	0.21	0.00	0.00	0.45
C35	<DL	0.00	<DL	0.09	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.16	0.22	0.08	0.11	0.42
C36	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.05	<DL	<DL	0.00	<DL	0.02	0.02	0.00	0.00	0.32
C37	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.08	<DL	<DL	0.00	<DL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C38	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C39	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32
C40	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pristane	2.19	0.76	4.80	2.14	5.46	2.46	0.00	0.00	0.01	0.00	0.65	0.31	1.24	0.38	1.06
Phytane	1.67	0.42	2.52	0.86	2.93	1.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.11	0.75	0.11	0.79

Tableau 34: Facteurs d'émission des alcanes ($\mu\text{g}/\text{km}$) lors de l'expérimentation sur banc à rouleau. Les valeurs nulles sont définies lorsque la valeur de la concentration de l'échantillon est inférieure à la valeur des blancs. Ar: cycle ARTEMIS routier, AC: cycle ARTEMIS urbain à chaud, AF: cycle ARTEMIS urbain à froid

	Euro 2E					Euro 4D FAP				
	AR	ETAR	AF	ETAF	AC	AC	ETAC	AR	AF	ETAF
C11	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	<DL	0.45
C12	<DL	0.00	<DL	0.00	<DL	<DL	0.00	<DL	<DL	0.26
C13	0.02	0.03	0.00	0.00	0.27	0.15	0.21	0.17	0.38	0.38
C14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
C15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
C17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.73	0.48	0.00	0.00
C18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	1.32	1.00	0.00	0.00
C19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.37	3.47	2.20	0.00	0.00
C20	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	5.24	6.90	2.78	1.64	2.28
C21	0.17	0.24	0.00	0.00	0.00	7.26	10.27	2.76	2.86	2.32
C22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.46	17.63	2.20	1.22	1.73
C23	0.29	0.39	0.00	0.00	0.00	8.60	12.16	1.11	0.91	1.29
C24	0.12	0.16	0.00	0.00	0.00	3.95	5.59	0.22	0.35	0.49
C25	0.33	0.46	0.00	0.00	0.00	0.67	0.95	0.00	0.00	0.00
C26	0.00	0.00	1.56	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.12
C28	0.00	0.00	1.56	2.21	0.00	0.51	0.72	0.23	0.36	0.51
C29	0.32	0.45	0.00	0.00	0.00	0.17	0.24	0.09	0.06	0.08
C30	0.05	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00
C31	0.50	0.70	0.00	0.00	0.00	0.14	0.19	0.14	0.12	0.18
C32	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.10	0.14	<DL	0.00	0.00
C33	0.05	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<DL	0.12	0.17
C34	0.00	0.00	0.20	0.28	0.00	<DL	0.00	0.17	0.11	0.15
C35	0.22	0.31	0.54	0.76	0.00	<DL	0.00	<DL	0.12	0.17
C36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	<DL	0.00	<DL	0.01	0.01
C37	0.34	0.12	0.39	0.56	0.00	<DL	0.24	<DL	0.00	0.00
C38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.85	<DL	0.13	<DL	0.00	0.00
C39	0.00	0.00	0.18	0.26	0.00	<DL	0.00	<DL	0.33	0.46
C40	0.09	0.13	0.00	0.00	0.00	<DL	0.00	<DL	0.00	0.00
Pristane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.80	0.36	0.12	0.10	0.14
Phytane	0.00	0.00	0.19	0.27	0.00	0.48	0.48	0.28	0.04	0.05

Tableau 35: Facteurs d'émission des alcanes particuliers ($\mu\text{g}/\text{km}$) lors de l'expérimentation sur banc à rouleau. Les valeurs nulles sont définies lorsque la valeur de la concentration de l'échantillon est inférieure à la valeur des blancs. Ar: cycle ARTEMIS routier, AC: cycle ARTEMIS urbain à chaud, AF: cycle ARTEMIS urbain à froid

Annexe D: Facteurs d'émissions phase particulaire

	Euro 3D						Euro 4E				Euro 4D				
	AR	ETAR	AC	ETAC	AF	ETAF	AR	AC	ETAC	AF	AR	ETAR	AF	ETAF	AC
Phe	3414.79	165.70	3874.77	1135.81	4058.21	669.00	2.87	0.00	0.00	0.00	237.20	213.22	539.53	586.58	0.00
An	67.09	6.16	105.55	20.42	105.05	42.88	0.77	0.02	0.04	2.00	10.18	4.70	34.23	30.45	30.55
Fla	365.87	10.52	602.20	851.64	1240.34	251.14	3.41	0.69	1.19	1.32	65.16	33.79	176.77	147.60	130.28
Pyr	263.39	23.81	533.07	753.87	1378.78	237.49	2.88	0.84	1.46	3.35	120.99	75.59	381.09	288.69	0.00
Tri	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22.18	38.42	0.00	0.00	0.00
Ret	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	42.07	49.41	168.58	106.19	182.84
BaA	84.11	118.95	281.74	178.89	835.91	471.05	0.00	0.00	0.00	0.00	1.72	2.98	0.00	0.00	0.00
Chr	9.85	13.93	134.69	60.18	278.47	51.20	1.31	0.16	0.28	0.00	5.32	5.06	0.00	0.00	0.00
BeP	0.00	0.00	0.00	0.00	183.59	317.99	0.00	0.00	0.00	0.00	1.80	3.12	0.00	0.00	0.00
BbF	21.17	1.60	99.76	73.83	204.02	43.00	4.47	2.67	0.29	9.31	21.80	19.73	24.25	16.22	28.36
BkF	1.36	1.93	3.14	4.43	17.69	9.47	1.04	0.00	0.00	0.00	3.47	5.35	0.00	0.00	0.00
BaP	2.26	1.06	14.28	13.73	30.60	29.89	1.24	0.05	0.09	2.74	2.60	2.77	0.00	0.00	0.00
BghiP	2.44	3.45	9.55	13.51	24.16	7.32	3.65	1.06	1.17	3.39	7.72	10.78	0.00	0.00	0.00
DBahA	3.47	4.91	9.03	12.76	14.68	14.13	3.05	1.17	2.03	0.00	5.70	8.24	0.00	0.00	0.00
IP	2.30	3.25	8.40	11.88	13.98	17.92	3.10	0.00	0.00	2.28	11.81	16.31	0.00	0.00	0.00
Cor	0.00	0.00	69.79	98.69	106.25	104.46	4.91	2.19	3.79	15.48	1.65	2.85	0.00	0.00	0.00

Tableau 36: Facteurs d'émission des HAP particulaires (ng/km) lors de l'expérimentation sur banc à rouleau. Ar: ARTEMIS routier, AC: ARTEMIS urbain à chaud, AF: ARTEMIS urbain à froid

	Euro 2E					Euro 4D FAP				
	AR	ETAR	AF3	ETAF	AC	AC	ETAC	AR	AF	ETAF
Phe	2.70	3.82	9.63	13.63	0.00	0.00	0.00	0.00	9.95	12.30
An	1.76	2.49	2.50	3.53	0.00	7.70	10.89	0.11	17.13	2.70
Fla	0.00	0.00	1.52	2.15	0.00	0.00	0.00	0.43	9.61	13.59
Pyr	0.00	0.00	5.22	7.38	0.00	0.00	0.00	1.25	4.85	6.86
Tri	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ret	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Chr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BeP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BbF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.79	11.01
BkF	0.22	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	1.45	2.05
BaP	1.48	2.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	1.50	2.12
BghiP	2.20	3.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	3.10	4.39
DBahA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.95	6.78	9.58
IP	0.09	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	38.83	54.92
Cor	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau 37: Facteurs d'émission des HAP particulaires (ng/km) lors de l'expérimentation sur banc à rouleau. Les valeurs nulles sont définies lorsque la valeur de la concentration de l'échantillon est inférieure à la valeur des blancs. Ar: ARTEMIS routier, AC: ARTEMIS urbain à chaud, AF: ARTEMIS urbain à froid

Annexe D: Facteurs d'émissions phase particulaire

Véhicules	Cycles	Al	As	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La	Li	Mg	Mn
Euro 4D	Arturb chaud	200.19	<DL	33.39	0.00	0.24	0.76	<DL	0.00	<DL	0.00	0.00	25.19	0.48	<DL	0.00	4.20
	Artroad	563.85	1469	27.25	212.76	1.27	1.35	<DL	3.19	<DL	3.67	51.16	144.75	0.75	<DL	98.95	4.31
	Arturb froid	7.83	3844	0.00	0.57	0.00	1.43	3.84	2.72	<DL	1.13	145.93	18.99	0.78	<DL	0.00	0.62
Euro 3D	Arturb froid	301.56	<DL	24.96	30.30	0.30	0.00	<DL	10.42	<DL	9.21	84.04	19.01	0.00	<DL	0.00	0.42
	Artroad	66.31	<DL	10.44	42.83	0.00	0.12	<DL	0.00	<DL	1.12	12.86	18.17	0.17	<DL	21.58	0.56
	Arturb chaud	988.87	<DL	72.95	459.50	0.00	0.00	<DL	0.93	<DL	16.54	342.24	226.79	0.00	<DL	141.15	8.06
Euro 2E	Arturb froid	201.16	<DL	7.55	26.96	0.47	5.28	<DL	1.25	<DL	1.89	39.99	33.33	0.19	<DL	36.17	1.24
	Artroad	26.75	<DL	4.18	0.00	0.12	2.14	0.09	0.62	<DL	0.43	12.81	3.25	0.02	<DL	7.55	0.17
	Arturb chaud	55.60	<DL	2.95	0.00	0.16	2.91	<DL	1.03	<DL	0.37	22.31	0.00	0.06	<DL	17.12	0.00
	Artroad	26.75	<DL	4.18	0.00	0.12	2.14	0.09	0.62	<DL	0.43	12.81	3.25	0.02	<DL	7.55	0.17
Euro 4D FAP	Arturb chaud	3.49	<DL	0.00	0.72	0.03	0.01	<DL	0.16	<DL	0.07	0.94	0.90	0.02	<DL	6.53	0.07
	Artroad	15.26	<DL	0.49	8.12	0.05	0.04	<DL	0.39	<DL	0.14	4.18	5.11	0.02	<DL	4.41	0.12
	Arturb froid	3.61	<DL	0.00	0.00	0.00	0.01	<DL	0.00	<DL	0.44	0.00	0.00	0.00	<DL	3.73	0.00

Tableau 38: Facteurs d'émission des métaux ($\mu\text{g}/\text{km}$) analysés lors de l'expérimentation sur banc à rouleau. Les données sont uniques, un filtre uniquement de chaque cycle étant analysé. Les valeurs nulles sont définies lorsque la valeur de la concentration de l'échantillon est inférieure à la valeur des blancs.

Véhicules	Cycles	Mo	Na	Ni	Pb	Pd	Pt	Rb	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	V	Zn	Zr
Euro 4D	Arturb chaud	0.00	2.54	0.00	0.00	3.49	<DL	<DL	<DL	0.00	1.86	0.00	0.52	15.57	<DL	<DL	75.30	56.23
	Artroad	33.90	66.70	5.85	0.79	1.47	<DL	<DL	<DL	0.81	0.00	2.25	2.44	8.52	<DL	<DL	38.67	10.66
	Arturb froid	0.00	0.00	0.00	0.66	0.00	<DL	<DL	<DL	0.00	2.75	3.02	0.68	40.64	<DL	<DL	29.77	0.00
Euro 3D	Arturb froid	20.66	0.00	38.52	8.38	0.00	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	9.94	0.67	8.31	<DL	<DL	56.05	0.00
	Artroad	3.19	110.95	6.29	1.52	0.00	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.92	0.29	6.47	<DL	<DL	19.02	0.00
	Arturb chaud	0.00	317.48	0.00	0.00	0.00	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.00	1.43	13.08	<DL	<DL	47.98	0.00
Euro 2E	Arturb froid	8.03	15.52	0.00	0.00	0.45	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.19	0.68	1.71	<DL	<DL	5.31	3.99
	Artroad	2.28	5.55	0.29	0.00	0.15	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.00	0.09	3.88	<DL	<DL	2.76	1.39
	Arturb chaud	5.22	5.16	0.00	0.00	0.18	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.12	0.11	1.00	<DL	<DL	0.36	2.29
	Artroad	2.28	5.55	0.29	0.00	0.15	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.00	0.09	3.88	<DL	<DL	2.76	1.39
Euro 4D FAP	Arturb chaud	2.04	2.15	0.29	0.01	0.15	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.12	0.02	0.00	<DL	<DL	0.90	1.44
	Artroad	3.45	4.70	0.88	0.04	0.05	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.06	0.07	0.31	<DL	<DL	0.55	0.56
	Arturb froid	4.82	1.08	0.00	0.03	0.27	<DL	<DL	<DL	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<DL	<DL	0.00	0.63

Tableau 39: Facteurs d'émission des métaux analysés ($\mu\text{g}/\text{km}$) lors de l'expérimentation sur banc à rouleau. Les données sont uniques, un filtre uniquement de chaque cycle étant analysé. Les valeurs nulles sont définies lorsque la valeur de la concentration de l'échantillon est inférieure à la valeur des blancs.*

Annexe D: facteurs d'émissions des COV et composés carbonylés pour le banc à rouleau

euro 3D			
mg/km	Arturb froid	Arturb chaud	Artroad
Aldéhydes	34.44	22.53	4.28
Alcanes	4.29	3.80	0.68
Aromatiques	6.40	4.92	0.67
Total sum	45.12	31.25	5.63
CH4	4.82	3.38	1.24
Unid	117.40	85.96	29.39
HCT	167.34	120.59	36.26

euro 4D FAP			
mg/km	Arturb froid	Arturb chaud	Artroad
Aldéhydes	3.90	3.02	0.46
Alcanes	1.61	2.08	<DL
Aromatiques	1.35	0.39	<DL
Total sum	6.86	5.48	0.46
CH4	7.83	7.84	3.69
Unid	27.36	17.87	2.17
HCT	42.05	31.19	6.32

euro 4E			
mg/km	Arturb froid	Arturb chaud	Artroad
Aldéhydes	1.27	0.77	0.61
Alcanes	0.62	0.77	<DL
Aromatiques	5.10	0.77	0.10
Total Sum	6.98	2.31	0.71
CH4	6.59	5.24	2.80
Unid	0.45	3.58	2.10
HCT	14.02	11.13	5.61

euro 4D			
mg/km	Arturb froid	Arturb chaud	Artroad
Aldéhydes	0.72	1.18	0.31
Alcanes	0.15	0.18	0.01
Aromatiques	0.12	0.07	0.03
Total Sum	1.00	1.43	0.35
CH4	5.50	4.99	2.43
Unid	7.56	4.44	2.45
HCT	14.05	10.86	5.24

euro 2E			
mg/km	Arturb froid	Arturb chaud	Artroad
Aldéhydes	5.12	3.89	3.37
Alcanes	0.70	3.90	0.62
Aromatiques	3.52	3.88	1.25
Total Sum	9.34	11.67	5.24
CH4	42.13	40.19	17.97
Unid	222.52	152.47	44.66
HCT	274.00	204.33	67.87

Figure 178: facteurs d'émissions des familles des composés de la phase gaz

Annexe D: facteurs d'émissions des COV et composés carbonylés pour le banc à rouleau

Composés	Euro 3 diesel						Euro 4 diesel FAP				Euro 2 essence				Euro 4 essence		Euro 4 diesel	
	Arturb froid	Ecart type (2 ou 3 manips)	Arturb chaud	Ecart type (2 ou 3 manips)	Artroad	Ecart type (2 ou 3 manips)	Arturb froid	Ecart type (2 ou 3 manips)	Arturb chaud	Ecart type (2 ou 3 manips)	Arturb froid	Arturb chaud	Artroad	Ecart type (2 manips)	Arturb froid	Arturb chaud	Arturb froid	Arturb chaud
benzène	1.19	0.22	0.91	0.36	0.12	0.08	0.32	0.16	0.09	0.04	0.23	0.01	0.14	0.12	0.57	0.19	0.03	0.02
3-éthyltoluène	0.49	0.14	0.41	0.10	0.05	0.03	0.07	0.01	0.01	0.01	0.36	0.28	0.08	0.02	0.58	0.03	0.00	0.00
4-éthyltoluène	0.40	0.10	0.30	0.09	0.04	0.02	0.10	0.04	0.07	0.04	0.21	0.22	0.05	0.02	0.26	0.09	0.08	0.06
1,3,5-triméthylbenzène	0.38	0.15	0.28	0.07	0.05	0.02	0.06	0.01	0.00	0.00	0.19	0.28	0.05	0.03	0.35	0.02	0.01	0.00
2-éthyltoluène	0.25	0.11	0.20	0.10	0.02	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.13	0.25	0.04	0.03	0.23	0.01	0.00	0.00
1,2,4-triméthylbenzène	0.68	0.14	0.55	0.16	0.09	0.03	0.15	0.03	0.02	0.02	0.50	0.28	0.08	0.02	1.21	0.09	0.00	0.00
1,2,3-triméthylbenzène	0.40	0.18	0.29	0.11	0.05	0.03	0.06	0.01	0.00	0.00	0.13	0.19	0.03	0.03	0.19	0.01	0.00	0.00
1,2,4,5-tétraméthylbenzène	0.08	0.06	0.05	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00
toluène	0.71	0.16	0.50	0.02	0.07	0.03	0.21	0.04	0.11	0.08	0.47	0.69	0.28	0.05	0.46	0.13	0.00	0.00
éthylbenzène	0.40	0.11	0.36	0.13	0.04	0.02	0.08	0.00	0.02	0.01	0.24	0.37	0.12	0.02	0.25	0.04	0.00	0.00
o-xylène	0.53	0.17	0.43	0.12	0.06	0.03	0.10	0.02	0.02	0.02	0.36	0.43	0.14	0.02	0.40	0.05	0.00	0.00
m+pxylène	0.49	0.11	0.40	0.10	0.05	0.02	0.11	0.02	0.02	0.03	0.47	0.37	0.14	0.03	0.56	0.08	0.00	0.00
n-hexane	0.29	0.30	0.33	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00	0.27	0.18	0.14	0.54	0.10	0.03	0.08	0.03	0.00	0.00
isooctane	0.03	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.08	0.52	0.12	0.05	0.35	0.02	0.00	0.00
heptane	0.24	0.10	0.17	0.02	0.06	0.02	0.10	0.02	0.18	0.14	0.06	1.04	0.15	0.06	0.04	0.01	0.01	0.13
octane	0.37	0.19	0.35	0.16	0.05	0.02	0.24	0.11	0.36	0.28	0.08	0.61	0.09	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01
nonane	0.76	0.25	0.69	0.17	0.13	0.05	0.41	0.13	0.51	0.29	0.05	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.02
decane	0.84	0.20	0.76	0.16	0.15	0.03	0.34	0.06	0.29	0.04	0.03	0.18	0.01	0.02	0.01	0.01	0.04	0.02
undecane	0.54	0.13	0.45	0.08	0.08	0.02	0.23	0.06	0.16	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
dodecane	0.38	0.13	0.28	0.06	0.04	0.01	0.10	0.00	0.07	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
tridecane	0.26	0.16	0.23	0.11	0.02	0.01	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	<QL	0.11	0.00	0.00
tetradecane	0.15	0.12	0.15	0.09	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	<QL	0.24	0.00	0.00
pentadecane	0.06	0.07	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	<QL	0.11	0.00	0.00
hexadecane	0.03	0.04	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	<QL	0.10	0.00	0.00
2,4-diméthylpentane	0.33	0.14	0.24	0.05	0.10	0.02	0.10	0.00	0.19	0.14	0.05	1.01	0.14	0.05	0.04	0.02	0.01	0.00
α-pinène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	<QL	<QL	0.00	0.00
β-pinène	0.03	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<QL	<QL	0.00	0.00
limonène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	<QL	<QL	0.00	0.00
styrène	0.40	0.17	0.27	0.14	0.03	0.01	0.06	0.01	0.01	0.01	0.20	0.47	0.10	0.06	<QL	0.01	0.00	0.00
decanal	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	<QL	0.07	0.00	0.00
nonanal	0.15	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	<QL	0.03	0.00	0.00
MEK	0.58	0.31	0.48	0.07	0.06	0.01	0.02	0.03	0.14	0.16	0.00	0.53	0.43	0.26	0.02	0.02	0.00	0.00
éthylacétate	0.04	0.05	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.16	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	<QL	0.00	0.00
MIK	0.08	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	<QL	0.00	0.00	0.00

Tableau 40: Facteurs d'émission donnés pour les COV (mg/m³)

Annexe D: Facteurs d'émissions phase particulaire

Composés	Euro 3 diesel						Euro 4 diesel					Euro 4 diesel FAP				
	Arturb froid	écart-type	Arturb chaud	écart-type	Artroad	écart-type	Arturb froid	écart-type	Arturb chaud	Artroad	écart-type	Arturb froid	écart-type	Arturb chaud	écart-type	Artroad
formaldéhyde	19.70	5.64	10.25	3.59	2.12	0.91	0.46	0.37	1.00	0.08	0.08	3.69	1.99	0.83	0.37	0.43
acetaldéhyde	7.64	2.21	4.31	0.46	1.02	0.00	0.21	0.19	0.15	0.03	0.04	1.17	0.70	0.42	0.10	0.02
acétone	1.54	0.67	2.03	0.83	0.35	0.42	<LD	0.00	<LD	0.20	0.28	1.18	0.83	1.51	0.05	<LD
propionaldéhyde	1.16	0.12	0.82	0.19	0.13	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.11	0.02	0.04	0.03	<LD
acroléine	1.31	0.35	0.47	0.25	0.08	0.06	0.01	0.01	<LD	<LD	0.00	0.34	0.23	0.02	0.01	<LD
crotonaldéhyde	0.69	0.21	0.26	0.10	0.05	0.01	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	0.12	0.01	<LD	0.00	<LD
butyraldéhyde	0.41	0.04	0.20	0.02	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.12	0.00	0.02	0.01	<LD
benzaldéhyde	0.33	0.01	0.18	0.05	0.05	0.01	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	0.04	0.01	<LD	0.00	<LD
isovaleraldéhyde	0.17	0.16	0.15	0.04	0.04	0.04	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	0.10	0.01	0.07	0.01	0.01
valeraldéhyde	0.27	0.12	0.14	0.06	0.03	0.01	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	0.13	0.09	0.13	0.01	<LD
(o,m,p)-tolualdéhyde	0.19	0.05	0.07	0.05	0.02	0.01	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	<LD	0.00	<LD	0.00	<LD
hexaldéhyde	0.26	0.26	0.07	0.05	0.01	0.01	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	<LD	0.00	<LD	0.00	<LD
2,5-diméthylbenzaldéhyde	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	<LD	0.00	<LD	<LD	0.00	<LD	0.00	<LD	0.00	<LD

Tableau 41: Facteurs d'émission donnés pour les composés carbonylés pour les véhicules diesel sélectionnés

Composés	Euro 2 essence				Euro 4 essence			
	Arturb froid	écart-type	Arturb chaud	Artroad	Arturb froid	Arturb chaud	écart-type	Artroad
formaldéhyde	1.66	0.28	1.64	1.74	0.36	0.12	0.15	0.22
acetaldéhyde	1.48	0.16	1.12	0.63	0.26	0.16	0.03	0.10
acétone	0.59	0.09	0.18	0.25	0.54	0.41	0.18	0.27
propionaldéhyde	0.14	0.02	0.11	0.05	0.00	0.06	0.11	<LD
acroléine	0.10	0.01	0.08	0.08	0.00	<LD	0.00	<LD
crotonaldéhyde	0.05	0.01	0.03	0.03	0.00	<LD	0.00	<LD
butyraldéhyde	0.10	0.01	0.09	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01
benzaldéhyde	0.45	0.02	0.27	0.23	0.05	<LD	0.01	<LD
isovaleraldéhyde	<LD	0.00	<LD	<LD	0.02	0.01	0.01	0.01
valeraldéhyde	0.11	0.03	0.11	0.06	<LD	<LD	0.00	<LD
(o,m,p)-tolualdéhyde	0.42	0.00	0.23	0.21	0.03	<LD	0.00	<LD
hexaldéhyde	0.06	0.02	0.03	0.04	<LD	<LD	0.00	<LD
2,5-diméthylbenzaldéhyde	<LD	0.00	<LD	<LD	<LD	<LD	0.00	<LD

Tableau 42: Facteurs d'émission donnés pour les composés carbonylés pour les véhicules essence sélectionnés

Annexe E: Bibliographie COV sur banc à rouleaux

Caractéristiques	Diesel E3	Essence E2	Diesel E3	Essence E2	70% Essence	95% Essence	Maj. Essence	Diesel (1986-1998)	Essence (E1+E2)	Diesel (E2)	Essence catalysées (1981-1994)
	ARTEMIS chaud		urban		Tunnel Hong-kong	Tunnel Taiwan (2005)	Tunnel Suisse	CUEDC (urban)	Urbain à chaud		FTP cycle à froid
mg/km	Notre étude, 2012		Artemis, 2011		Ho et al, 2009	Chiang et al, 2007	Stemmler et al, 2005	Nelson et al, 2008	Flandrin et al, 2002		Schauer et al, 2002
Alcanes (C6-C16)	3.52	2.37	249.51*	117.019**	4.2***	9.88***			2.11	4.95	6.69
2,4-diméthylpentane	0.24	1.01			0.20	0.90			0.95	0.04	2.90
Benzène	0.91	0.23	10.07	7.61	4.50	5.87	2.77	6.10	6.29	2.32	11.90
Toluène	0.50	0.69	8.90	14.63	12.00	29.00	6.47	3.40	14.44	1.37	21.30
Ethylbenzène	0.36	0.37	25.83	14.00	1.30	5.30	1.47		3.07	0.29	4.18
o-xylène	0.43	0.43	39.92	29.17	1.60	6.35	1.87		0.76	0.19	5.41
m+p-xylène	0.40	0.37	112.57	220.62	3.70	8.44	4.07	3.20	5.88	0.35	14.30

Tableau 43: Comparaison bibliographique de quelques COV. * excepté C7-C9, ** excepté C8-C9, * seulement C6-C10.**

Caractéristiques d'échantillonnage et d'analyse										Formaldéhyde (mg/km)		Acétaldéhyde	
Publications	durée d'échantil./ dilution	Température finale des émissions mesurées	Flux	Période de l'étude	Site/cycles	Densité trafic journalière	Carburant utilisé	Véhicules	Analyses	LDV	HDV	LDV	HDV
Staehelin et al, 1998	1h			septembre 1993	Gubrist Tunnel (1/2lanes)		Essence Diesel		HPLC	11±9		2.3±1.2	
Siegl et al, 1999			0.15L/min		MVEG		Diesel avec taux de soufre faible	1992 Mercedes Benz 250D sedan	HPLC	9.23		3.51	
Grosjean et al, 2001	1h		400-700mL/min	été 1999	Tunnel Tuscarora	100800	Essence	62% LDV	HPLC-UV-MS	2.6	6.7	0.64	4
Schauer et al, 2002	2 tunnels de dilution	24-26°C	0.3-0.5 L/min		départ à froid FTP		Essence	véhicules catalysés (1969-1994) véhicules non-catalysés (1969-1994)	HPLC-UV	8.7		3.9	
										884		301	
Flandrin 2002	CVS		1L/min		MODEM-HYZEM (urbain, route, autoroute)		Essence catalysé	25 véhicules	HPLC-UV	0.33 (CV:69%)		0.28 (CV:63%)	
										0.88 (CV:67%)		0.59 (CV:58%)	
							Diesel catalysé			3.1 (CV:93%)		2.4 (CV:39%)	
										8.2 (CV:42%)		6.6 (CV:59%)	
Kristensson et al, 2004	1h (ttes les 2h)			dec 1998-fév-1999	Söderledstunnel		Diesel		HPLC	4.9±4.6	215±137	1.4±1.8	50±35
Graham, 2005	CVS				FTP		Essence	2000, catalysé	HPLC-UV	0.1-0.7		0.09-0.065	
							diesel	2000, catalysé		4 to 13		2.15-7	
Caplain et al, 2006	CVS				ARTEMIS IUFC (urbain froid et chaud, autoroute)		Essence catalysé	13 véhicules (euro 1-3)	HPLC-UV	1.113		1.17	
										1.136		0.678	
										2.366		1.387	
							Diesel catalysé			6.184		5.57	
										5.679		5.57	
										7.81		4.427	
Ho et al, 2007	1-2h		800-900mL/min	été 2003	Tunnel HK	37080	Diesel/essence (50/50)	LDV	HPLC-UV	26±9		6.3±2.8	
				hiver 2003						16.4±5		5.1±1.9	
Nelson et al, 2008	CVS		1L/min		CUEDC		Diesel	Camion, particulier, bus (1990-1998)	HPLC-UV		28.8		13.2
This study, 2012	CVS	20-22°C	1L/min		ARTEMIS		Essence	Euro 2 et 4	HPLC-MS	1.22±0.8		1.1±0.7	
										0.67±0.8		0.5±0.6	
										0.98±1.1		0.4±0.4	
							Diesel			19.7±5.7		7.6±2.2	
										10.3±6.7		4.3±0.5	
										2.12±1.4		1±0.01	

Tableau 44: Comparaison bibliographique du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Annexe F: Tableau de concentrations (Echirolles/Les Frênes)

Species	Echirolles			Les Frênes			% increment (medians)	Signed-wilcoxon test
	Mean	Median	STDV	Mean	Median	STDV		Statistical significance (p)
OC	5.2	5.4	1.7	4.3	4.2	1.9	23	0.000
EC	5.8	5.9	2.3	1.7	1.3	1.1	78	0.000
Levoglucosan	14.9	11.1	12.1	14.8	14.6	9.1	-32	0.333
PM ₁₀	24.8	24.0	9.9	19.4	19.0	7.1	21	0.020
PM _{2,5}	19.2	19.0	6.9	14.9	15.0	4.9	21	
NO _x	86.9	83.3	54.3	25.9	20.5	17.2	75	0.000
Cl ⁻	30.8	15.0	34.0	19.6	17.8	5.0	-19	0.321
NO ₃ ⁻	568.0	493.3	293.0	394.0	364.4	199.1	26	0.000
SO ₄ ²⁻	1143.9	1195.8	521.4	1245.3	1327.7	617.0	-11	0.001
C ₂ O ₄ ²⁻	115.5	111.4	78.2	133.8	131.9	85.1	-18	0.001
Na ⁺	94.5	81.1	58.4	61.6	50.9	27.8	37	0.000
NH ₄ ⁺	329.6	358.0	192.3	400.3	403.5	228.7	-13	0.000
K ⁺	65.2	67.2	28.1	70.3	70.2	27.2	-4	0.532
Mg ²⁺	44.2	16.4	138.0	10.3	9.1	4.9	44	0.000
Ca ²⁺	432.2	425.0	230.5	270.9	159.7	239.7	62	0.000
Al	390.4	362.4	187.0	260.3	89.1	284.8	75	0.137
As	0.2	0.2	0.1	0.5	0.5	0.2	0	0.000
Ba	24.0	16.0	12.7	12.6	9.4	11.0	41	0.093
Ca	978.7	831.2	776.0	652.1	510.1	620.2	39	0.005
Cd	0.0	0.0	0.0	0.5	0.4	0.4	0	0.000
Co	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	31	0.000
Cr	7.7	4.2	13.9	3.7	1.7	4.7	60	0.000
Cu	51.7	48.8	33.9	10.0	8.8	8.8	82	0.000
Fe	1368.7	1022.1	1273.0	447.6	121.0	770.5	88	0.000
Mn	15.7	11.7	12.1	7.4	4.6	8.8	61	0.000
Na	362.8	325.4	224.6	258.0	209.6	271.1	36	0.003
Pb	5.0	3.7	2.8	5.5	4.8	3.3	-30	0.131
Rb	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	-18	0.209
Sb	4.7	4.7	2.1	1.4	1.6	0.8	67	0.000
Se	0.3	0.2	0.3	0.4	0.1	0.0	50	0.000
Sn	11.5	10.6	8.6	9.4	2.1	25.6	80	0.043
Sr	1.1	0.9	1.0	0.7	0.3	0.8	69	0.056
Ti	9.9	5.4	11.8	5.1	1.0	7.4	81	0.001
V	0.6	0.5	0.3	0.7	0.6	0.3	-11	0.043
Zn	87.1	38.8	167.7	90.0	45.1	133.0	-16	0.453

Annexe G: Variations des créneaux horaires à Echirolles et Les Frênes pour les COV

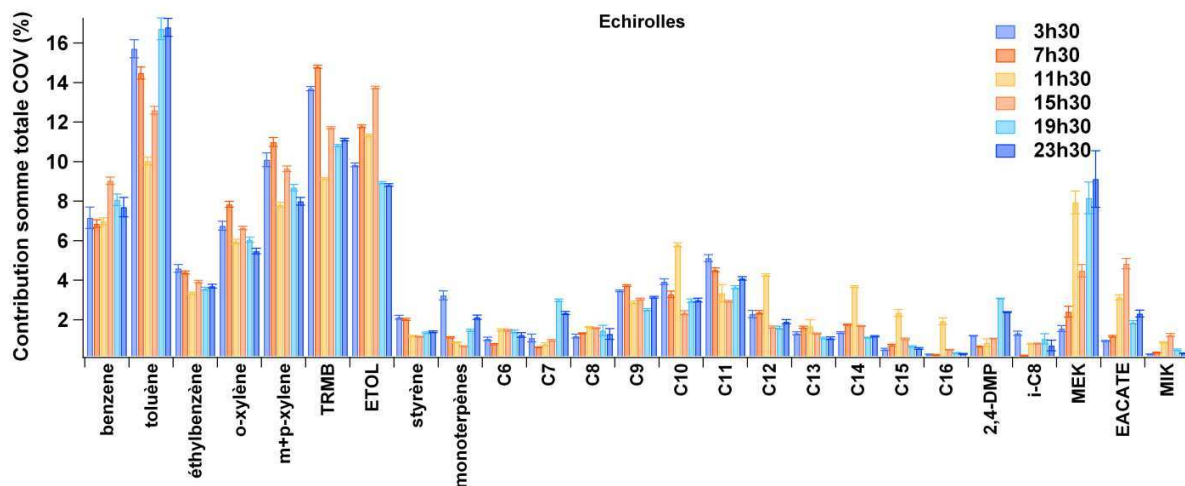


Figure 179: Profil chimique des COV obtenus à Echirolles durant la campagne de septembre 2011

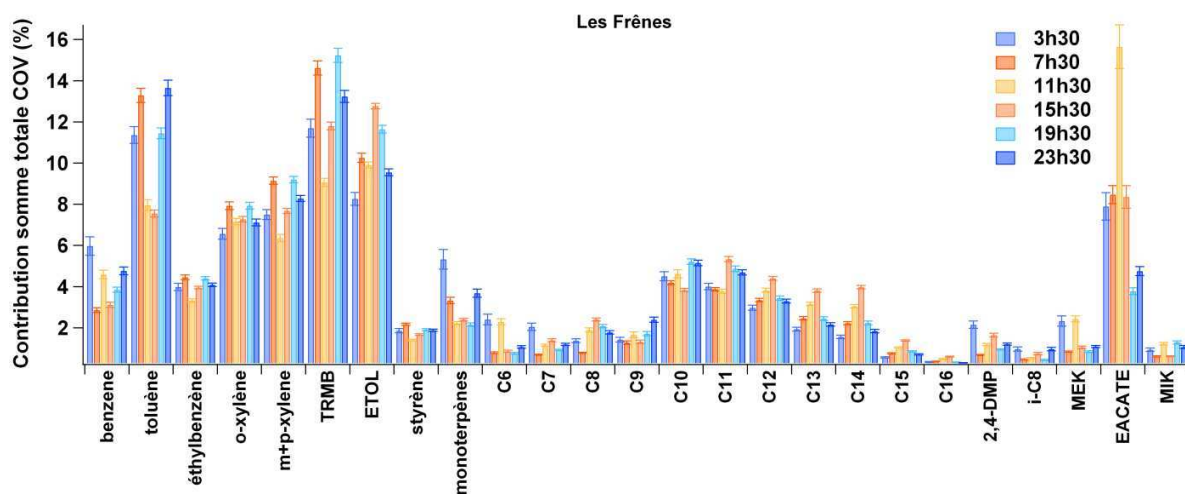


Figure 180: Profil chimique des COV obtenus aux Frênes durant la campagne de septembre 2011

Annexe H: Comparaison bibliographique des aldéhydes en bord de route et fond urbain à Grenoble

Caractéristiques de prélèvement et d'analyse									Formaldéhyde (ppbv)		Acétaldéhyde (ppbv)	
Nom auteur	Durée d'échantillonnage	Flux	Période d'étude	Site	Densité trafic journalier	Carburant	Trafic	Analyse	Trafic (J/N)	Fond urbain (J/N)	Trafic (J/N)	Fond urbain (J/N)
Possanzini et al, 1996	1h	1L/min	Juin-juillet (1994)	Rome	?	?	VL	HPLC-UV	17	-	9.3	-
			Jan-Mars (1995)						11.2	-	4.6	-
Thjisse et al, 1999	2h	1L/min	1996	Berlin (bord de rue)	?	?	VL	HPLC-UV	4.5	2.5	1.5	0.8
Viskari et al, 2000	24h	70-100mL/min	Mai (1997)	Finlande (trafic - autoroute et fond urb.)	27500	?	VL	HPLC-UV	18.4/4	2.1/1.6	8.1/2.6	1.9/2.1
			Juillet (1997)						31.3/2.3	2.2/0.9	11.8/1.7	1/1.2
			Jan (1998)						2.1/1.2	1.1/0.3	1.4/1.9	0.6/0.6
Grosjean et al, 2002	3h (8h-11h)	545-689 mL/min	3 Mai-1 Nov, 2000	Rio de Janeiro, trafic	6050 (8h30-9h30)	Essence	VL	HPLC-UV	8.9	-	5.81	-
Bakeas et al, 2003	3h	1L/min	Juin à Déc 2000	Athènes-Trafic (patisson street)	62 000	Essence	VL	HPLC-DAD	7.9±8.1	-	5.9±2.3	-
Ho et al, 2007	1-2h	800-900mL/min	été et hiver 2003	Hong Kong (tunnel)	37080	Diesel/Essence (50/50)	VL	HPLC-UV	13±5.9	-	2.7±1.4	-
Moussa et al, 2006	2-3h	2L/min	Août et Sept (2004)	Beirut, Influence trafic	?	?	VL	HPLC-DAD	4.6±1.4	-	2.1±1	-
Juang Huang et al, 2008	2-3h	1L/min	Jan-07	Shangai	?	?	VL	HPLC-UV	8.5±4.8	-	5.8±4.2	-
			Oct-07						5.6±1.5	-	4.6±1.5	-
Cette étude, 2011	4h	1L/min	Sept 2011	Grenoble (trafic et fond urb.)	100 000	Diesel/Essence (70/30)	98% VL	HPLC-MS	1.6±1	1±0.8	0.6±0.4	0.9±0.4

Annexe I: Valeurs COV à Echirolles et comparaison avec d'autres études

	COV	Cette étude (ppb)	Cette étude ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cette étude (PTR-MS)	Taiwan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (a) tunnel	Beijing (ppb) (b) tunnel	Berlin ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (c) prox. auto.	Maryleboneroad (d)
Alcanes	n-hexane	0.03 ± 0.1	0.05		3.2 ± 3.5	0.4	2.21	0.71±0.62
	heptane	0.03 ± 0.1	0.06		0.68 ± 1	0.3	1.22	0.67±0.77
	Octane	0.03 ± 0.1	0.06		1.8 ± 2.1	0.1	0.7	0.22±0.16
	Iso-octane	0.02 ± 0.1	0.03					0.7±0.6
	Nonane	0.04 ± 0.1	0.12		ND	0.3	0.77	
	Décane	0.04 ± 0.1	0.14		2.1 ± 2.5		0.66	
	Undécane	0.04 ± 0.1	0.16		3 ± 5.5		0.54	
	Dodécane	0.03 ± 0.1	0.09				0.29	
	Tridécane	0.03 ± 0.1	0.05				0.19	
	Tétradécane	0.03 ± 0.1	0.07				0.2	
	Pentadécane	0.02 ± 0.1	0.04					
	Hexadécane	0.02 ± 0.1	0.02					
2,4-diméthylpentane	0.03 ± 0.1	0.07			0.1	0.5		
Aromatiques	Benzene	0.11 ± 0.13	0.30	0.3 ± 0.1	0.9 ± 1.4		4.76	1.25±0.79
	2-éthyltoluène	0.03 ± 0.1	0.06					
	3-éthyltoluène	0.03 ± 0.03	0.13				3.79	
	4-éthyltoluène	0.06 ± 0.09	0.22				1.61	
	1,3,5-triméthylbenzene	0.03 ± 0.1	0.08		2.11 ± 1.3		1.33	0.71±0.35
	1,2,4-triméthylbenzene	0.07 ± 0.1	0.29		9.1 ± 2		5.06	0.89±0.64
	1,2,3-triméthylbenzene	0.03 ± 0.1	0.08		3.9 ± 9.1		0.97	0.41±0.31
	1,2,4,5-tetraMbenzene	0.02 ± 0.1	0.02					
	Toluène	0.16 ± 0.13	0.59	1 ± 0.6	15 ± 7		16.93	6.1±4.5
	Ethylbenzène	0.05 ± 0.09	0.16		6.2 ± 1.2		3.06	0.92±0.62
	m+p-xylène	0.06 ± 0.09	0.37		8.4 ± 2		9.19	3.01±2.06
	o-xylène	0.07 ± 0.09	0.59		8.8 ± 2.9		3.23	1.17±0.74
	Styrene	0.03 ± 0.1	2.63		7.4 ± 4.8		0.44	

Tableau 45: Valeurs de COV relevées dans la bibliographie et dans notre étude. (a) (Hung-Lung et al., 2007), (b) (Jun-lin et al., 2012), (c) (Thijsse et al., 1999), et (d) données du 9 au 23 septembre 2012 mises à disposition par le Department for Environment, Food and Rural Affairs.

Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles

Tableaux 46: Coefficients de corrélation de Pearson (R²) pour les composés en phase particulaire à Echirolles

	OC	EC	TC	NOx	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Pd	Rb	Sb	Se	
OC	1																														
EC	,385**	1																													
TC	,780**	,876**	1																												
NOx	,283	,919**	,766**	1																											
PM ₁₀	,846**	,684**	,903**	,580**	1																										
Cl ⁻	-,322	,000	-,162	,105	-,189	1																									
NO ₃ ⁻	,658**	,286	,538**	,247	,648**	-,122	1																								
SO ₄ ²⁻	,795**	,187	,543**	,052	,633**	-,416**	,690**	1																							
C ₂ O ₄ ²⁻	,678**	,126	,441**	-,066	,558**	-,389**	,615**	,854**	1																						
Na ⁺	-,136	-,102	-,141	-,011	-,069	,720**	,238	-,105	-,018	1																					
NH ₄ ⁺	,768**	,141	,498**	,001	,550**	-,503**	,583**	,957**	,840**	-,241	1																				
K ⁺	,681**	,128	,442**	,013	,498**	-,317	,624**	,754**	,729**	,006	,723**	1																			
Mg ²⁺	,146	,156	,183	,136	,298	-,005	,146	,047	-,041	-,101	-,013	-,225	1																		
Ca ²⁺	,379**	,266	,378**	,325	,456**	-,032	,633**	,386**	,397**	,335	,269	,599**	-,299	1																	
Al	,263	,287	,332	,223	,447**	-,017	,231	,167	,124	-,088	,093	,257	,361**	,229	1																
As	,311	-,002	,160	-,028	,331	-,053	,213	,271	,261	,122	,226	,296	-,120	,250	,155	1															
Ba	,260	,331	,366**	,238	,514**	-,090	,430**	,232	,271	,009	,155	,133	,420**	,228	,505**	,269	1														
Ca	,481**	,380**	,509**	,389**	,652**	-,088	,479**	,306	,147	-,129	,203	,163	,756**	,236	,591**	-,040	,587**	1													
Cd	-,385**	-,333	-,428**	-,362**	-,291	,261	-,165	-,239	-,012	,464**	-,259	-,054	-,163	,022	-,017	,414**	,020	-,398**	1												
Co	,312	,045	,191	-,067	,350**	-,179	,308	,457**	,507**	,025	,412**	,319	-,019	,243	-,067	,452**	,284	,062	,196	1											
Cr	,118	,305	,268	,273	,258	,135	,122	-,076	-,045	-,072	-,093	,135	,114	,175	,561**	-,273	,379**	,396**	-,300	-,112	1										
Cu	,408**	,786**	,743**	,764**	,734**	-,102	,415**	,253	,156	-,115	,177	,140	,155	,393**	,421**	,175	,541**	,510**	-,223	,132	,403**	1									
Fe	,346**	,659**	,626**	,645**	,630**	-,014	,408**	,170	,105	-,106	,121	,207	,236	,373**	,589**	-,098	,589**	,635**	-,307	-,029	,740**	,826**	1								
Mn	,415**	,654**	,658**	,670**	,663**	-,087	,452**	,185	,085	-,166	,133	,207	,376**	,302	,525**	-,001	,519**	,691**	-,348**	,024	,590**	,806**	,888**	1							
Na	,297	,079	,214	,072	,312	-,037	,240	,192	-,003	-,077	,129	,013	,465**	-,029	,384**	-,075	,277	,588**	-,315	-,041	,189	,153	,241	,259	1						
Pb	,569**	,386**	,559**	,374**	,580**	-,185	,505**	,355**	,234	-,117	,319	,347**	,280	,142	,278	,293	,287	,446**	-,260	,249	,266	,464**	,443**	,653**	,370**	1					
Pd	-,397**	-,304	-,416**	-,319	-,292	,307	-,223	-,280	-,114	,389**	-,293	-,143	,098	-,163	,089	,280	,061	-,222	,921**	,081	-,250	-,236	-,245	-,253	-,208	-,237	1				
Rb	,436**	,149	,328	,134	,517**	-,003	,597**	,365**	,344**	,215	,256	,240	,264	,297	,166	,375**	,454**	,403**	,067	,379**	,025	,342**	,270	,250	,303	,388**	,005	1			
Sb	,556**	,609**	,700**	,640**	,773**	-,170	,390**	,376**	,204	-,153	,299	,118	,472**	,252	,411**	,347**	,505**	,688**	-,234	,233	,136	,774**	,580**	,668**	,403**	,556**	-,180	,530**	1		
Se	,288	-,205	,010	-,186	,194	-,034	,367**	,472**	,405**	-,202	,417**	,308	-,155	,306	-,033	,533**	,230	,010	,123	,480**	-,242	-,014	-,092	-,141	-,038	,088	,006	,358**	,085	1	

Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles

	OC	EC	TC	NOx	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₂	SO ₂	C ₂ O ₂	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Pd	Rb	Sb	Se
Sn	.428	.722	.711	.704	.738	-.110	.476	.267	.138	-.144	.196	.164	.388	.347	.557	.045	.629	.731	-.295	.071	.521	.915	.923	.917	.333	.548	-.227	.359	.783	-.033
Sr	.078	.252	.208	.289	.334	.079	.116	-.045	-.085	.048	-.135	-.254	.881	-.100	.381	.077	.431	.682	.020	.043	.029	.244	.229	.378	.353	.233	.220	.242	.561	-.118
Ti	.172	.320	.304	.296	.422	.098	.316	.068	.009	-.009	-.009	.073	.470	.212	.668	-.240	.594	.737	-.281	-.058	.778	.489	.810	.663	.405	.245	-.150	.263	.365	-.082
V	.426	.203	.359	.068	.514	-.102	.477	.566	.715	.222	.515	.481	.077	.368	.213	.512	.408	.145	.400	.617	.004	.283	.204	.211	-.024	.275	.301	.489	.392	.341
Zn	.311	.233	.322	.217	.340	.014	.300	.061	.063	-.098	.057	.325	.095	.284	.467	-.151	.366	.431	-.237	-.085	.765	.316	.590	.511	.407	.415	-.205	.114	.168	-.142
Zr	-.219	-.124	-.202	-.214	-.162	.353	-.087	-.113	.071	.296	-.091	.115	-.151	.028	.327	.082	.152	-.210	.524	-.040	.237	-.123	.073	-.118	-.265	-.342	.573	-.028	-.293	-.071
Galacto	.446	.160	.346	.069	.290	-.153	-.007	.209	.008	-.213	.223	.120	-.111	.042	-.125	-.239	.159	-.368	-.180	-.027	-.003	-.012	.059	.437	.188	-.324	-.070	.141	-.206	
Manno	.541	.120	.368	-.010	.367	-.162	.026	.257	.118	-.232	.285	.202	.086	-.096	.109	.067	-.182	.154	-.304	-.007	-.034	-.024	-.063	.028	.399	.232	-.286	-.039	.141	-.086
Levo	.405	.087	.270	-.003	.257	-.233	-.129	.123	-.029	-.311	.148	.075	.061	-.168	.149	.015	-.260	.121	-.304	-.090	-.064	-.022	-.080	.015	.380	.131	-.280	-.108	.140	-.156
Phe	-.141	.307	.138	.284	.042	.150	-.384	-.419	-.252	-.042	-.391	-.135	-.278	.132	.195	.168	.048	-.151	.248	-.016	.238	.239	.151	.051	-.107	-.112	.164	-.208	.095	-.279
An	.028	.338	.242	.337	.284	.034	-.056	-.168	-.149	-.023	-.214	-.145	.046	.204	.323	.340	.333	.159	.215	.146	.072	.393	.243	.178	.022	-.008	.182	.113	.399	-.010
Fla	.004	.511	.352	.521	.324	.139	-.144	-.273	-.267	-.034	-.314	-.221	.244	.096	.277	.140	.335	.344	.086	.033	.236	.521	.383	.324	.183	.056	.127	.116	.526	-.215
Pyr	-.069	.452	.270	.478	.220	.156	-.226	-.305	-.269	-.038	-.314	-.239	.133	.036	.098	.039	.172	.222	.069	.018	.162	.438	.307	.252	.119	-.022	.114	.082	.400	-.184
BaA	.256	.202	.272	.120	.273	-.096	-.130	.003	-.097	-.187	-.006	-.027	.043	.001	.231	.007	-.074	.177	-.150	-.005	.080	.181	.087	.077	.346	.042	-.162	-.013	.256	-.227
Chr	.439	.128	.320	-.010	.382	-.061	.030	.125	.134	-.057	.107	.173	.020	.093	.304	.183	-.030	.173	-.028	.101	.148	.127	.060	.070	.352	.202	-.088	.132	.224	-.131
BeP	.390	-.061	.167	-.169	.251	-.066	.002	.066	.139	-.064	.065	.093	.001	-.014	.149	.239	-.119	.053	-.033	.080	.080	-.043	-.080	-.003	.238	.266	-.110	.086	.085	-.040
BbF	.379	.036	.225	-.083	.307	-.082	-.022	.062	.115	-.092	.054	.114	-.002	.051	.287	.281	-.058	.098	.004	.107	.088	.062	-.023	.024	.238	.198	-.071	.088	.173	-.079
BkF	.385	.021	.219	-.109	.279	-.084	-.026	.064	.094	-.087	.062	.114	-.004	.009	.243	.191	-.121	.091	-.051	.041	.081	.015	-.042	.002	.249	.172	-.115	.045	.109	-.118
BaP	.317	.056	.206	-.065	.264	-.067	-.067	.014	.015	-.083	.004	.048	.004	.002	.260	.161	-.121	.096	-.030	.033	.079	.055	-.015	.013	.269	.174	-.087	.025	.129	-.132
BghiP	.322	-.063	.129	-.186	.243	-.122	.031	.072	.169	-.029	.059	.200	-.047	.096	.310	.274	-.060	.051	.112	.111	.087	-.013	-.060	-.036	.213	.182	.007	.100	.063	.006
DBahA	.246	.020	.143	-.049	.116	-.093	-.154	.024	-.100	-.213	.050	-.063	-.028	-.146	.014	-.026	-.201	-.014	-.224	-.106	-.072	-.045	-.110	-.086	.206	.047	-.248	-.107	.022	-.138
IP	.261	-.139	.044	-.229	.134	-.068	-.008	.062	.117	-.023	.056	.096	-.035	-.036	.230	.266	-.124	-.023	.058	.058	.020	-.076	-.139	-.085	.152	.242	-.024	.032	.032	.027
Cor	.099	-.281	-.132	.356	-.076	-.060	-.189	-.008	-.026	-.118	.012	.029	-.124	-.139	.095	.063	-.208	-.159	.018	-.020	-.052	-.257	-.256	-.259	.154	.005	-.036	-.130	-.167	-.029
C12	.134	.522	.426	.623	.276	.174	.201	-.003	-.052	.138	-.030	.029	-.034	.242	-.008	-.114	.005	.089	-.171	-.060	.112	.331	.399	.366	-.175	.269	-.170	.024	.205	-.005
C13	-.301	-.148	-.264	-.083	-.318	.038	-.231	.251	-.210	-.046	-.194	-.216	-.068	-.203	-.120	-.240	-.258	-.230	.178	-.282	-.098	-.143	-.172	-.165	-.318	-.268	.223	-.302	-.311	-.167
C14	-.198	-.101	-.178	-.042	-.210	.062	-.039	-.142	-.059	.058	-.091	-.135	-.083	-.114	-.169	-.126	-.213	-.231	.186	-.067	-.113	-.145	-.162	-.140	-.371	-.117	.182	-.207	-.278	-.093
C15	-.045	-.123	-.111	-.168	-.069	.029	-.036	.130	.127	.022	.107	.114	-.099	.052	.183	-.101	-.060	-.082	.156	.011	.103	-.138	.014	-.112	-.177	-.281	.169	-.028	-.162	.007
C16	-.042	-.088	-.087	-.130	-.080	-.061	-.108	-.025	.175	.006	.024	.019	-.156	-.014	-.014	.035	.079	-.205	.246	.069	-.005	-.117	-.086	-.145	-.290	-.288	.236	-.047	-.205	-.020
C17	-.005	.188	.122	.213	-.012	-.238	-.172	.074	-.083	-.304	.093	-.057	-.077	-.046	.119	-.213	-.183	.016	-.278	-.114	.095	.147	.135	.076	.131	-.048	-.251	-.183	.184	-.277
C18	.100	.331	.274	.336	.065	-.204	-.099	.042	-.073	-.325	.060	-.023	-.040	-.018	.072	-.353	-.165	.048	-.411	-.245	.241	.196	.210	.137	.168	.047	-.385	-.104	.178	-.406
C19	.169	.381	.345	.416	.139	-.195	-.018	.148	-.058	-.308	.148	-.058	.056	-.001	.006	-.297	-.121	.135	-.515	-.153	.100	.190	.176	.128	.318	.119	-.483	-.020	.301	-.270
C20	.110	.401	.329	.480	.091	-.146	-.069	.042	-.201	-.353	.058	-.145	.048	-.050	-.096	-.345	-.136	.135	-.626	-.235	.081	.194	.147	.124	.303	.093	-.588	-.028	.298	-.274
C21	.127	.389	.331	.448	.091	-.181	-.123	.065	-.176	-.384	.088	-.141	.035	-.103	-.115	-.337	-.202	.092	-.640	-.238	.083	.162	.122	.111	.293	.099	-.601	-.101	.275	-.284
C22	.157	.453	.390	.536	.153	-.165	-.042	.067	-.193	-.368	.078	-.143	.078	-.058	-.090	-.332	-.171	.170	-.681	-.244	.093	.261	.196	.202	.279	.174	-.627	-.064	.337	-.247
C23	.262	.593	.539	.628	.307	-.152	-.005	.120	-.098	-.328	.131	-.071	.107	-.025	-.006	-.281	-.097	.215	-.611	-.176	.188	.389	.332	.304	.195	.225	-.547	-.055	.409	-.256
C24	.308	.625	.585	.639	.357	-.114	-.043	.081	-.089	-.289	.090	-.045	.112	-.008	.029	-.256	-.114	.224	-.566	-.188	.205	.373	.331	.309	.152	.222	-.505	-.080	.402	-.338
C25	.411	.501	.554	.482	.405	-.201	-.020	.202	.041	-.333	.223	.027	.112	-.035	.044	-.163	-.119	.217	-.527	-.120	.133	.312	.264	.256	.172	.213	-.477	-.028	.408	-.276
C26	.434	.500	.567	.494	.408	-.164	-.020	.146	-.014	-.326	.165	.049	.137	.009	.059	-.210	-.118	.292	-.589	-.184	.193	.304	.294	.312	.237	.276	-.526	.003	.396	-.336
C27	.477	.324	.469	.237	.394	-.244	.021	.326	.167	-.361	.347	.119	.150	-.114	.047	-.137	-.095	.234	-.528	.009	.116	.144	.165	.153	.298	.228	-.465	.068	.309	-.148
C28	.608	.171	.437	.100	.426	-.240	.103	.318	.192	-.324	.362	.209	.207	-.113	.044	-.023	-.034	.288	-.434	-.018	.086	.099	.132	.224	.262	.341	-.365	.109	.282	-.145
C29	.573	.217	.446	.141	.450	-.356	.191	.514	.345	-.344	.524	.302	.101	.042	.105	-.046	-.049	.291	-.466	.162	.087	.144	.205	.185	.327	.305	-.421	.168	.340	.041
C30	.620	.276	.514	.163	.479	-.253	.135	.359	.233	-.311	.382	.258	.211	-.086	.111	-.024	.009	.322	-.433	.013	-.179	.190	.221	.275	.328	.398	-.372	.170	.355	-.189

Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles

	OC	EC	TC	NOx	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Pd	Rb	Sb	Se
C31	.534**	.276**	.466**	.171	.425**	-.318*	.119	.407**	.252	-.318*	.419**	.220	.147	-.034	.080	-.085	-.077	.254	-.419**	.054	.102	.152	.169	.175	.297*	.243	-.367**	.097	.314*	-.128
C32	.491**	.163	.371**	.066	.384**	-.235	.097	.269*	.251	-.266*	.286*	.242	.233	-.023	.226	-.103	-.024	.321*	-.331**	-.034	.207	.026	.151	.186	.279*	.196	-.281*	.108	.249	-.272*
C33	.530**	.254	.450**	.160	.388**	-.223	.092	.338*	.254	-.256	.350**	.252	.159	-.011	.131	-.101	-.090	.230	-.360**	.002	.156	.037	.132	.120	.267*	.206	-.313*	.127	.230	-.187
C34	.422**	.375**	.477**	.387**	.404**	-.034	.031	.068	-.015	-.138	.084	.105	-.004	-.022	-.013	-.069	-.123	.123	-.367**	-.047	.245	.215	.241	.290*	.178	.414**	-.367**	.044	.262	-.253
C35	.505**	.196	.400**	.126	.379**	-.154	.113	.273*	.194	-.206	.293**	.267*	.232	-.032	.119	-.120	.031	.344**	-.363**	-.040	.204	.024	.169	.191	.330*	.292*	-.284*	.063	.233	-.173
C36	.178	-.008	.089	-.008	.080	-.135	.026	.121	.126	-.090	.165	.225	-.044	.011	-.107	.052	-.133	.041	-.198	.022	-.072	-.119	-.064	-.074	.076	.065	-.197	-.001	-.012	.036
C37	-.106	.054	-.021	.118	-.056	-.033	-.025	-.120	-.099	-.004	-.117	-.126	-.043	.053	-.180	-.010	-.036	-.043	-.111	-.015	-.058	.046	-.064	-.050	-.159	-.127	-.130	-.149	-.066	.169
C38	.043	.036	.046	.039	.059	-.029	-.033	-.123	-.090	.121	-.132	-.295*	.093	-.156	-.270*	-.064	-.140	-.034	-.074	.014	-.051	.025	-.080	-.021	.095	.096	-.088	.050	-.003	-.008
C39	.235	.079	.178	.006	.181	.087	.016	.043	.030	.053	.041	-.234	.162	-.218	-.180	.002	-.118	.014	-.123	.024	-.010	.036	-.021	.032	.180	.169	-.122	.093	.082	-.008
C40	.235	.079	.178	.006	.181	.087	.016	.043	.030	.053	.041	-.234	.162	-.218	-.180	.002	-.118	.014	-.123	.024	-.010	.036	-.021	.032	.180	.169	-.122	.093	.082	-.008
Pristane	.103	.023	.070	.075	-.006	.089	.182	.225	.091	.135	.148	.230	-.032	.230	-.032	-.176	-.151	.059	-.072	.073	-.096	-.113	-.074	-.064	-.012	-.087	-.029	.156	-.039	.137
Phytane	.089	.054	.082	.098	.022	.051	-.064	.006	-.044	-.021	.017	-.050	-.020	-.109	-.193	-.023	-.235	-.045	-.294*	-.123	-.133	-.136	-.171	-.086	-.030	.045	-.253	-.101	-.021	.006
H1	.320*	.291*	.365**	.286*	.479**	.078	.238	.078	.067	.102	.041	.166	-.076	.354**	.287*	.347**	.249	.179	.064	.057	.228	.458**	.381**	.409**	.015	.255	.001	.173	.339*	.033
H2	.344**	.329*	.404**	.367**	.403**	.019	.100	.062	.007	-.042	.067	-.003	-.066	.231	.084	.097	-.033	.165	-.195	.013	.010	.274*	.189	.189	.223	.145	-.232	.111	.359**	-.108
H3	.397**	.520**	.560**	.522**	.467**	-.084	.018	.077	-.016	-.183	.059	.054	.102	.130	.131	-.020	-.026	.281*	-.363**	-.099	.188	.383**	.323*	.325*	.164	.223	-.344**	.142	.474**	-.317*
H4	.392**	.507**	.549**	.511**	.446**	-.115	-.048	.081	-.035	-.225	.076	.000	.147	.024	.132	-.076	-.091	.271*	-.376**	-.146	.177	.360**	.313*	.309*	.180	.234	-.333*	.060	.480**	-.365**
H5	.146	.154	.181	.120	.332*	.222	.223	.025	.168	.235	-.027	.223	-.060	.442**	.364**	.284*	.361**	.190	.190	.133	.282*	.283*	.294*	.280*	-.057	-.107	.122	.190	.138	.078
H6	.129	.182	.191	.162	.314*	.165	.165	.030	.187	.124	.005	.197	-.051	.380**	.343**	.165	.356**	.194	.090	.134	.350**	.299*	.340*	.337*	-.059	-.057	.053	.154	.154	-.020
H7	.034	.018	.029	.037	.024	-.076	.066	.054	.033	-.071	.039	-.003	-.038	.143	.081	.017	-.009	.038	-.058	-.005	-.093	.048	-.015	-.013	.121	-.035	-.080	.037	.144	-.065
H8	.235	.079	.178	.006	.181	.087	.016	.043	.030	.053	.041	-.234	.162	-.218	-.180	.002	-.118	.014	-.123	.024	-.010	.036	-.021	.032	.180	.169	-.122	.093	.082	-.008
Nb VL	-.010	.532**	.355**	.527**	.336*	-.076	.204	.030	-.007	-.140	-.019	-.112	.127	.322*	.165	.059	.484**	.339**	-.133	.065	.177	.635**	.513**	.421**	.165	.137	-.151	.211	.461**	.071
Nb PL	.179	.415**	.371**	.576**	.320*	-.065	.280*	.095	-.107	-.154	.045	.044	.307*	.328*	.299*	-.017	.272*	.549**	-.389**	-.152	.275*	.511**	.484**	.556**	.358**	.359**	-.289*	.116	.558**	-.016
Nb Bus	.225	.398**	.383**	.429**	.318*	-.067	.231	.252	.042	-.072	.199	.080	.230	.151	.056	.135	.189	.336*	-.273*	.055	-.092	.353**	.203	.285*	.185	.241	-.168	.041	.384**	.157
PLB	.181	.419**	.375**	.578**	.323*	-.066	.282*	.099	-.104	-.153	.049	.045	.308*	.326*	.296*	-.014	.273*	.549**	-.390**	-.148	.269*	.512**	.482**	.555**	.357**	.359**	-.289*	.115	.559**	-.012
Nb Essence	-.009	.512**	.343**	.506**	.317*	-.091	.191	.042	-.012	-.165	-.004	-.132	.145	.282*	.154	.029	.466**	.341**	-.175	.057	.167	.607**	.482**	.389**	.214	.135	-.186	.199	.456**	.070
Nb Diesel	.011	.547**	.376**	.560**	.355**	-.071	.225	.034	-.017	-.138	-.017	-.091	.148	.347**	.192	.063	.487**	.376**	-.152	.045	.199	.655**	.542**	.465**	.177	.169	-.160	.214	.492**	.064

Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles

	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr	Galacto	Manno	Levo	Phe	An	Fla	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	BaP	BghiP	DBahA	IP	Cor	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18		
Sn	1																															
Sr	.417**	1																														
Ti	.696**	.392**	1																													
V	.280*	.207	.089	1																												
Zn	.470**	.031	.555**	.022	1																											
Zr	-.122	-.148	.193	.269*	.005	1																										
Galacto	.055	-.002	-.034	-.166	.165	-.324*	1.000																									
Manno	.019	-.026	-.077	-.061	.173	-.255	.896**	1.000																								
Levo	.012	.009	-.102	-.151	.093	-.273*	.852**	.933**	1.000																							
Phe	.100	-.061	-.029	.003	.238	.142	0.021	0.090	0.147	1																						
An	.311*	.257	.122	.110	-.117	.102	-0.022	0.005	0.066	.610**	1																					
Fla	.453**	.400**	.247	.070	.245	-.070	0.032	0.023	0.059	.722**	.677**	1																				
Pyr	.350**	.270*	.160	.037	.138	-.082	-0.014	-0.013	0.021	.628**	.326*	.862**	1																			
BaA	.159	.094	.050	-.050	-.109	-.163	.627**	.650**	.745**	.431**	.310*	.406**	.355**	1																		
Chr	.099	.014	.049	.133	.226	-.056	.616**	.743**	.737**	.422**	.266*	.312*	.212	.841**	1																	
BeP	-.074	-.084	-.059	.080	.123	-.091	.516**	.708**	.646**	.266*	.115	.089	.016	.549**	.838**	1																
BbF	.005	-.003	-.017	.118	.099	-.047	.521**	.698**	.702**	.404**	.234	.241	.158	.744**	.940**	.923**	1															
BkF	-.022	-.046	-.022	.045	-.106	-.073	.592**	.752**	.757**	.344**	.155	.178	.104	.750**	.947**	.925**	.984**	1														
BaP	.013	-.007	.013	.019	.071	-.058	.589**	.726**	.759**	.374**	.209	.237	.181	.842**	.947**	.870**	.966**	.975**	1													
BghiP	-.053	-.042	-.014	.125	.154	-.028	.410**	.603**	.617**	.358**	.178	.168	.100	.651**	.870**	.865**	.939**	.924**	.917**	1												
DBahA	-.054	-.064	-.135	-.191	-.001	-.254	.660**	.679**	.738**	.156	.071	.037	.025	.789**	.654**	.545**	.630**	.662**	.719**	.579**	1											
IP	-.129	-.061	-.093	.048	.017	-.059	.368**	.553**	.562**	.186	.050	.012	-.052	.531**	.763**	.854**	.888**	.872**	.848**	.920**	.557**	1										
Cor	-.271*	-.148	-.180	-.127	.009	-.081	.482**	.565**	.633**	.153	-.010	-.068	-.112	.657**	.669**	.627**	.724**	.729**	.751**	.765**	.749**	.809**	1									
C12	.331*	.104	.127	.019	.038	-.153	-0.030	-0.095	-0.088	.082	.049	.096	.127	-.059	-.137	-.162	-.137	-.138	-.119	-.157	-.065	-.123	-.146	1								
C13	-.190	-.102	-.131	-.238	-.090	.172	-0.112	-0.191	-0.159	.016	-.084	-.068	-.026	-.130	-.175	-.198	-.187	-.168	-.148	-.169	-.131	-.139	-.129	-.062	1							
C14	-.182	-.064	-.163	-.022	-.132	.173	-0.220	-0.197	-0.194	-.064	-.122	-.175	-.121	-.163	-.168	-.146	-.133	-.134	-.124	-.119	-.121	-.034	-.110	.145	.823**	1						
C15	-.107	-.146	.075	.150	-.027	.367**	-.022	-0.156	-0.086	-.112	.032	-.170	-.219	-.017	-.018	-.019	-.021	-.004	.014	.032	.126	.001	.056	-.100	.131	.099	1					
C16	-.164	-.039	-.055	.232	-.113	.351**	-0.091	-0.160	-0.097	.146	-.013	-.035	.035	.036	-.026	-.072	.014	-.012	.005	.025	.050	-.033	.052	-.147	.318*	.262	.198	1				
C17	.148	-.007	.084	-.042	-.045	-.122	0.079	-0.032	0.125	.133	-.023	.142	.150	.180	.006	-.173	-.054	-.048	-.008	-.095	.133	-.084	.038	.045	-.016	-.063	.098	.094	1			
C18	.189	-.027	.110	-.103	.217	-.209	0.234	0.094	0.188	.202	-.020	.221	.204	.202	.114	-.053	.016	.041	.032	-.058	.192	-.055	.052	.138	.034	-.052	.092	.041	.822**	1		
C19	.210	.067	.079	-.090	.105	-.345**	.312*	0.172	0.232	.065	-.022	.167	.162	.202	.084	-.055	-.004	.015	.021	-.106	.220	-.071	.022	.262	-.140	-.154	.002	-.101	.752**	.895**		
C20	.191	.022	.035	-.265**	.114	-.463**	.287*	0.154	0.208	.062	-.013	.206	.213	.162	.003	-.097	-.071	-.052	-.044	-.180	.200	-.147	-.049	.225	-.113	-.171	-.050	-.207	.600**	.803**		
C21	.163	-.009	.009	-.261	.082	-.448**	.356**	0.225	0.256	.053	-.049	.150	.155	.148	.018	-.052	-.059	-.031	-.029	-.185	.178	-.141	-.060	.225	-.098	-.165	-.084	-.236	.624**	.791**		
C22	.256	.049	.056	-.289**	.100	-.511**	.312*	0.176	0.217	.037	-.027	.210	.208	.156	-.004	-.110	-.095	-.066	-.059	-.219	.162	-.171	-.092	.311*	-.056	-.126	-.145	-.286*	.628**	.802**		
C23	.371**	.092	.144	-.167	.147	-.426**	.324*	0.199	0.205	.123	.049	.310*	.270*	.172	.051	-.079	-.061	-.028	-.026	-.193	.127	-.173	-.133	.408**	-.078	-.139	-.127	-.242	.635**	.796**		
C24	.351**	.115	.135	-.132	.160	-.385**	.417**	.296*	.292*	.232	.099	.373**	.316*	.272*	.189	.053	.084	.122	.107	-.080	.191	-.086	-.074	.435**	-.074	-.121	-.106	-.178	.560**	.765**		
C25	.299*	.074	.115	-.046	.102	-.356**	.504**	.417**	.388**	.161	.047	.263	.206	.281*	.271*	.180	.189	.235	.199	.030	.245	.020	.005	.301*	-.105	-.163	-.050	-.158	.580**	.722**		
C26	.318*	.075	.151	-.127	.206	-.383**	.522**	.433**	.392**	.163	.037	.284*	.223	.269*	.295*	.218	.204	.254	.200	.030	.229	.012	-.028	.264*	-.115	-.185	-.099	-.199	.523**	.722**		
C27	.192	.019	.139	.004	.124	-.301*	.608**	.525**	.451**	-.013	-.074	.088	.041	.267*	.316*	.247	.221	.281*	.227	.072	.266*	.061	.078	.074	-.142	-.235	.016	-.097	.488**	.607**		
C28	.160	-.013	.060	-.020	.195	-.285*	.704**	.675**	.552**	-.056	-.075	-.002	-.083	.317*	.432**	.498**	.399**	.461**	.377**	.244	.379**	.215	.193	-.025	-.159	-.251	-.041	-.077	.008	.161		
C29	.232	-.026	.171	.138	.124	-.268*	.532**	.479**	.388**	-.118	-.150	-.047	-.058	.214	.291*	.232	.204	.253	.195	.088	.190	.080	.073	.079	-.194	-.246	.047	-.056	.450**	.481**		
C30	.257	.018	.139	.074	.266*	-.244	.642**	.612**	.509**	-.034	-.100	.075	-.003	.277*	.414**	.413**	.327*	.395**	.312*	.188	.290*	.158	.109	-.052	-.213	-.299*	-.039	-.110	.275*	.397**		

Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles

	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr	Galacto	Manno	Levo	Phe	An	Fla	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	BaP	BghiP	DBahA	IP	Cor	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18
C31	.217	.018	.131	.095	.160	-.239	.621**	.553**	.482**	-.038	-.057	.065	-.019	.267	.341	.302	.245	.309	.258	.135	.274	.106	.119	-.028	-.166	-.285	.043	-.012	.489**	.552**
C32	.140	.112	.193	.119	.251	-.092	.561**	.526**	.473**	.043	-.025	.080	-.032	.298	.433	.414	.380	.427	.367	.303	.244	.237	.190	-.074	-.104	-.151	.122	.046	.339	.412
C33	.114	.065	.134	.132	.203	-.141	.602**	.540**	.473**	.019	-.085	.056	.000	.277	.391	.349	.309	.362	.302	.201	.274	.157	.161	.115	-.123	-.178	.080	.086	.439	.591
C34	.227	-.039	.051	-.061	.354**	-.287	.565**	.552**	.476**	.188	.014	.142	.097	.323	.341	.352	.261	.309	.288	.182	.331	.140	.140	.329	-.094	-.073	-.101	-.106	.114	.279
C35	.164	.072	.157	.029	.369**	-.189	.597**	.569**	.439**	-.031	-.086	.042	-.048	.173	.292	.334	.216	.274	.202	.124	.143	.084	.054	-.008	-.153	-.219	-.065	-.088	.052	.181
C36	-.097	-.140	-.126	-.095	-.046	-.034	0.037	0.105	0.055	-.176	-.135	-.111	-.107	-.083	-.023	.017	-.031	-.022	-.057	-.052	-.134	-.017	-.041	-.041	-.072	-.094	.007	-.169	-.075	-.136
C37	-.013	-.011	-.082	-.152	-.069	-.125	-.0125	-.0117	-.0105	.066	.016	.142	.169	-.058	-.143	-.150	-.126	-.129	-.116	-.145	-.097	-.127	-.130	-.041	.380	.326	-.116	.121	-.046	.068
C38	-.035	.016	-.024	-.117	-.092	-.154	0.199	0.181	0.131	.010	.009	.047	.046	.049	.170	.347	.168	.193	.188	.110	.124	.126	-.016	-.044	.195	.133	-.124	.033	-.085	.042
C39	.021	.010	-.001	.018	-.053	-.110	.380**	.404**	.266*	-.044	.002	-.024	-.051	.105	.284	.520	.293	.329	.303	.180	.253	.216	.037	-.025	-.045	-.058	-.072	-.105	-.086	.007
C40	.021	.010	-.001	.018	-.053	-.110	.380**	.404**	.266*	-.044	.002	-.024	-.051	.105	.284	.520	.293	.329	.303	.180	.253	.216	.037	-.025	-.045	-.058	-.072	-.105	-.086	.007
Pristane	-.094	-.091	-.068	.019	-.068	.009	0.080	-.010	-.024	-.220	-.072	-.067	-.038	-.099	-.098	-.080	-.108	-.104	-.106	-.100	-.053	-.088	-.070	-.032	.025	.007	.253	.145	.047	.091
Phytane	-.129	-.096	-.176	-.211	-.109	-.133	0.134	0.223	0.135	-.165	-.139	-.232	-.213	-.146	-.140	.063	-.110	-.084	-.100	-.161	.022	-.102	-.171	-.077	-.059	-.068	-.098	-.223	-.077	-.149
H1	.400	.010	.202	.208	.271	.030	0.090	0.168	0.053	.270	.336	.248	.148	.018	.169	.239	.189	.160	.120	.116	-.068	-.004	-.189	.047	-.176	-.183	-.001	-.136	-.164	-.115
H2	.224	.073	.051	.056	.101	-.249	.331*	.353**	.286*	.296	.229	.272	.254	.281	.345	.255	.300	.298	.281	.173	.122	.100	.001	.311	-.214	-.098	-.202	-.178	.278	.301
H3	.345	.118	.163	.033	.164	-.214	.434**	.368**	.325*	.309	.261	.423	.302	.264	.362	.267	.287	.306	.248	.087	.068	.027	-.107	.257	-.108	-.159	-.135	-.167	.361	.548
H4	.347	.166	.136	.012	.157	-.266	.501**	.412**	.406**	.273	.206	.382	.267	.328	.357	.260	.275	.304	.262	.081	.172	.043	-.036	.308	-.073	-.118	-.051	-.148	.433	.591
H5	.234	.043	.311	.333	.129	.411	-.0204	-.0029	-.0062	.250	.221	.237	.269	.103	.225	.199	.266	.223	.245	.279	-.101	.106	-.092	-.067	-.102	-.064	.186	.153	-.203	-.256
H6	.253	.022	.344	.307	.142	.402	-.0157	-.0056	-.0101	.226	.204	.193	.214	.103	.205	.163	.226	.179	.200	.192	-.100	.069	-.100	-.052	-.091	-.068	.180	.197	-.171	-.191
H7	.043	.076	-.004	.026	-.052	-.079	-.0107	-.0130	-.0073	.106	.178	.150	.055	-.021	-.017	-.132	-.060	-.087	-.085	-.060	-.083	-.088	-.064	-.035	-.062	-.082	-.056	-.106	.667	.501
H8	.021	.010	-.001	.018	-.053	-.110	.380**	.404**	.266*	-.044	.002	-.024	-.051	.105	.284	.520	.293	.329	.303	.180	.253	.216	.037	-.025	-.045	-.058	-.072	-.105	-.086	.007
Nb VL	.618	.261	.337	.123	.211	-.170	-.0183	-.0259	-.282*	.156	.309	.419	.412	-.038	-.193	-.358	-.284	-.329	-.273	-.328	-.164	-.396	-.416	.138	-.116	-.174	-.114	-.091	.117	.202
Nb PL	.592	.380	.384	-.035	.400	-.318	-.0050	-.0110	-.0110	.070	.116	.363	.338	-.035	-.157	-.261	-.216	-.252	-.228	-.248	-.166	-.293	-.347	.181	-.081	-.179	-.257	-.260	.296	.348
Nb Bus	.334	.245	.120	.004	-.001	-.219	-.0025	-.0050	-.0108	-.110	.096	.169	.171	-.079	-.208	-.242	-.239	-.251	-.212	-.274	-.140	-.315	-.373	.120	-.052	-.133	-.162	-.173	-.007	-.072
PLB	.591	.381	.381	-.034	.394	-.319	-.0049	-.0110	-.0111	.067	.116	.361	.338	-.036	-.160	-.263	-.219	-.254	-.230	-.251	-.166	-.297	-.351	.182	-.081	-.179	-.257	-.261	.291	.341
Nb Essence	.596	.262	.323	.093	.216	-.214	-.0160	-.0235	-.0257	.138	.282	.408	.405	-.018	-.181	-.357	-.282	-.323	-.267	-.327	-.141	-.390	-.391	.111	-.129	-.189	-.139	-.128	.154	.242
Nb Diesel	.647	.284	.361	.120	.240	-.178	-.0183	-.0260	-.283*	.158	.309	.432	.422	-.047	-.201	-.361	-.289	-.335	-.281	-.332	-.179	-.402	-.434	.157	-.112	-.178	-.126	-.102	.127	.211

Annexe J: Corrélations de Pearson des composés pour la campagne MOCOPO/PM-Drive à Echirolles

	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	C36	C37	C38	C39	C40	Pristane	Phytane	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8				
C19	1																																			
C20	,917"	1																																		
C21	,921"	,966"	1																																	
C22	,899"	,947"	,961"	1																																
C23	,841"	,836"	,875"	,936"	1																															
C24	,788"	,771"	,810"	,857"	,958"	1																														
C25	,746"	,690"	,763"	,783"	,895"	,940"	1																													
C26	,724"	,705"	,755"	,784"	,874"	,932"	,961"	1																												
C27	,636"	,568"	,660"	,650"	,747"	,787"	,909"	,881"	1																											
C28	,197"	,222"	,290"	,259"	,362"	,481"	,628"	,662"	,732"	1																										
C29	,541"	,429"	,526"	,512"	,600"	,624"	,782"	,749"	,921"	,691"	1																									
C30	,389"	,326"	,417"	,398"	,534"	,611"	,755"	,786"	,856"	,894"	,802"	1																								
C31	,555"	,455"	,554"	,527"	,644"	,670"	,819"	,799"	,929"	,742"	,897"	,892"	1																							
C32	,364"	,281"	,365"	,320"	,412"	,497"	,671"	,683"	,771"	,739"	,726"	,824"	,821"	1																						
C33	,599"	,453"	,540"	,507"	,618"	,682"	,805"	,795"	,869"	,704"	,807"	,840"	,888"	,857"	1																					
C34	,303"	,313"	,409"	,402"	,520"	,596"	,640"	,626"	,615"	,662"	,544"	,691"	,619"	,590"	,617"	1																				
C35	,238"	,254"	,341"	,269"	,359"	,446"	,555"	,595"	,661"	,815"	,644"	,822"	,731"	,800"	,730"	,698"	1																			
C36	-.030"	,020"	,079"	,054"	,022"	-.001"	-.003"	,056"	,091"	,122"	,163"	,160"	,121"	,096"	,056"	,114"	,247"	1																		
C37	-.001"	,109"	,107"	,188"	,147"	,110"	,048"	,044"	,017"	-.114"	-.018"	-.135"	-.033"	-.013"	-.086"	-.028"	-.075"	,067"	1																	
C38	,017"	,054"	,119"	,136"	,175"	,178"	,206"	,229"	,240"	,230"	,161"	,221"	,279"	,180"	,192"	,291"	,133"	-.051"	,387"	1																
C39	,082"	,045"	,164"	,119"	,194"	,211"	,306"	,310"	,391"	,449"	,308"	,437"	,439"	,305"	,357"	,372"	,292"	-.029"	-.030"	,708"	1															
C40	,082"	,045"	,164"	,119"	,194"	,211"	,306"	,310"	,391"	,449"	,308"	,437"	,439"	,305"	,357"	,372"	,292"	-.029"	-.030"	,708"	1,000"	1														
Pristane	,119"	,170"	,104"	,066"	,016"	,010"	-.045"	,029"	,018"	,039"	,049"	,019"	,088"	,035"	,106"	-.109"	,096"	-.038"	-.038"	-.040"	-.023"	-.023"	1													
Phytane	-.007"	,109"	,210"	,164"	,137"	,095"	,159"	,172"	,189"	,289"	,154"	,281"	,235"	,202"	,136"	,385"	,432"	,383"	,013"	,150"	,283"	,283"	,033"	1												
H1	-.176"	-.119"	-.105"	-.111"	,019"	,118"	,191"	,245"	,125"	,333"	,138"	,274"	,162"	,171"	,080"	,291"	,243"	-.153"	-.036"	,119"	,195"	,195"	-.122"	,094"	1											
H2	,364"	,314"	,359"	,379"	,453"	,514"	,594"	,600"	,477"	,352"	,454"	,394"	,395"	,403"	,469"	,419"	,319"	-.141"	-.142"	,066"	,213"	,213"	-.112"	,072"	,469"	1										
H3	,568"	,536"	,597"	,595"	,704"	,818"	,850"	,886"	,743"	,592"	,615"	,687"	,660"	,606"	,699"	,559"	,538"	,036"	-.030"	,155"	,259"	,259"	,027"	,111"	,403"	,669"	1									
H4	,606"	,559"	,633"	,633"	,759"	,865"	,903"	,905"	,797"	,645"	,670"	,740"	,727"	,686"	,757"	,668"	,625"	-.047"	-.002"	-.183"	,293"	,293"	-.042"	,150"	,342"	,618"	,937"	1								
H5	-.305"	-.316"	-.332"	-.343"	-.298"	-.239"	-.187"	-.174"	-.234"	-.144"	-.218"	-.157"	-.194"	-.009"	-.112"	-.127"	-.178"	-.078"	,001"	-.084"	-.048"	-.048"	-.062"	-.147"	,442"	,170"	,051"	-.100"	1							
H6	-.228"	-.246"	-.246"	-.255"	-.218"	-.165"	-.116"	-.104"	-.145"	-.074"	-.134"	-.102"	-.129"	,042"	-.046"	-.077"	-.134"	-.060"	-.060"	-.064"	-.037"	-.037"	-.048"	-.113"	,330"	,196"	,112"	-.052"	,907"	1						
H7	,433"	,282"	,303"	,369"	,365"	,271"	,337"	,344"	,281"	-.132"	,259"	,125"	,281"	,254"	,263"	-.103"	-.097"	-.041"	-.041"	-.044"	-.025"	-.025"	-.033"	-.077"	-.005"	,417"	,273"	,233"	,003"	-.019"	1					
H8	,082"	,045"	,164"	,119"	,194"	,211"	,306"	,310"	,391"	,449"	,308"	,437"	,439"	,305"	,357"	,372"	,292"	-.029"	-.030"	,708"	1,000"	1,000"	-.023"	,283"	,195"	,213"	,259"	,293"	-.048"	-.037"	-.025"	1				
Nb VL	,278"	,282"	,244"	,317"	,323"	,236"	,134"	,135"	,042"	-.229"	,041"	-.084"	-.002"	-.211"	-.103"	-.083"	-.165"	-.079"	,222"	-.026"	-.068"	-.068"	-.141"	-.065"	,180"	,146"	,148"	,105"	,113"	,151"	,148"	-.068"				
Nb PL	,435"	,467"	,435"	,529"	,489"	,392"	,297"	,337"	,151"	-.010"	,144"	,097"	,131"	-.004"	,060"	-.095"	,054"	-.046"	,108"	-.109"	-.102"	-.102"	,013"	,129"	,105"	,180"	,276"	,245"	,025"	,053"	,271"	-.102"				
Nb Bus	,087"	,133"	,136"	,212"	,236"	,181"	,117"	,096"	,057"	,054"	,056"	,054"	,012"	-.197"	-.082"	,024"	,015"	,064"	-.025"	-.042"	,009"	,009"	,064"	,286"	,048"	,058"	,073"	,036"	-.023"	-.046"	-.004"	,009"				
PLB	,430"	,463"	,432"	,527"	,488"	,391"	,295"	,335"	,150"	-.008"	,144"	,097"	,129"	-.009"	,057"	,094"	,054"	-.044"	,106"	-.109"	-.101"	-.101"	,014"	,134"	,105"	,178"	,273"	,243"	,024"	,051"	,267"	-.101"				
Nb Essence	,329"	,333"	,297"	,368"	,362"	,265"	,163"	,161"	,075"	-.219"	,068"	-.065"	,020"	-.204"	-.085"	-.081"	-.154"	-.081"	,221"	-.029"	-.065"	-.065"	-.150"	-.052"	,144"	,153"	,153"	,113"	,062"	,099"	,174"	-.065"				
Nb Diesel	,287"	,295"	,256"	,335"	,340"	,252"	,147"	,153"	,044"	-.215"	,044"	-.072"	,005"	-.198"	-.095"	-.067"	-.149"	-.077"	,216"	-.035"	-.074"	-.074"	-.126"	-.049"	,191"	,151"	,166"	,121"	,125"	,163"	,156"	-.074"				

Annexe K: Les "à-côtés"...

Tout le monde sait que la thèse n'est pas constituée "que" de recherche pure mais aussi de formations théoriques, d'apprentissages pratiques, de conférences...

Enseignement:

Durant la première année, j'ai eu l'occasion d'encadrer 4 groupes d'étudiants de licence 1 Chimie et Biochimie, sur trois TP en séances de 3h ou 3h30:

- 36h d'encadrement de TP de Licence 1 (mars-avril 2011):
 - 1) L1-Chi 120: "analyse d'eaux naturelles par complexométrie"
 - 2) L1-Chi 120: "Oxydes et Complexes de coordination"
 - 3) L1-Chi 120: "Complexes de cobalt"

Grâce à la fonction de représentante "suppléante" des doctorants de l'école doctorale TUE, j'ai pu participer à quelques entretiens de thèse de première année. J'ai également été examinatrice du rapport de Master 1 d'une étudiante de mon laboratoire.

Formations:

J'ai également suivi plusieurs formations durant les trois années de thèse, et j'ai notamment participé en première année à une école d'été en Finlande durant une semaine sur les techniques de mesures et de prélèvements ainsi que sur les propriétés physiques des aérosols.

- Les cours suivis sont résumés dans le tableau ci-dessous, avec au total 36 crédits.

Cours/formations	Groupe	Dates	Heures	Crédits
Atmospheric chemistry and physics	1	Septembre –octobre 2011	21	7
Participation aux grandes conférences de l'OSUG	2	Décembre 2010- mai 2011		2
Summer school : "measurements of atmospheric aerosols : aerosol physics, sampling and measurement techniques", Finlande	3	7-13 mai 2011	5 jours	10
Allemand	2	Janvier-avril 2011 et janvier-mars 2013	48	8
Gestion des conflits	2	Juin 2011	12	3
Techniques de recherche d'emploi	2	Décembre 2012	21	6

Durant ces trois années de thèse, j'ai effectué un certain nombre de kilomètres... à commencer par la région Rhône-Alpes (étendue à Marseille) avec de fréquents allers-retours entre Grenoble, Lyon, Chambéry et Marseille. Ces périodes de formation ont été particulièrement utiles pour moi.

Séjours de collaboration:

- Séjour au LCME (Chambéry) (1-2 semaines en 2010, 1 semaine en 2012 et à d'autres reprises): formation sur extraction des filtres et analyses "spéciation organique", Chemical Mass Balance...
- Séjour LCP (Marseille): 2 jours pour un survol des techniques de mesures on-line
- Séjour à l'IFSTTAR (Lyon-Bron): février-avril 2012 pour la campagne, et à de nombreuses reprises au cours des 3 ans.

J'ai eu la joie de participer aux campagnes de terrain, au bord de la rocade sud de Grenoble notamment, où j'ai pu respirer à plein poumons l'air pur de notre région. J'ai partagé mon temps entre la rocade sud et Les Frênes, avec des changements/renouvellements de filtres et de cartouches tous les deux jours (alternés entre les deux sites) à heures précises ainsi que les nettoyages des porte-filtres entre deux changements au CERMO. J'ai eu l'occasion de profiter d'Audincourt (25) et de son "air pur", de gérer les prélèvements également. Enfin, la campagne à Lyon près du banc à rouleau m'a également permis d'apprécier au plus près les émissions véhiculaires... Ces campagnes m'ont aidé à développer mon sens de l'organisation et de l'efficacité, afin de perdre le moins de temps possible car tout est chronométré!

Campagnes de terrain:

- Franche-comté (1 semaine): Prise en charge des prélèvements COV et aldéhydes (Off-line)
- Grenoble (PM-DRIVE MOCOPo) (2 semaines en septembre 2011): Prise en charge des prélèvements sur filtres et cartouches sur les deux sites de mesure (Echirolles et Les Frênes)
- Lyon (5 semaines de février à avril 2012): Prise en charge des prélèvements sur banc à rouleau

Partir en conférence... c'est aussi un énorme atout et une formation exceptionnelle que d'être confrontée au monde des chercheurs de tous horizons.

Conférences:

- "Polluants Organiques Générés par l'Agriculture et les Transports" (POGAT 2011, Maroc (Agadir)).
 - Présentation orale "Exploration détaillée des émissions véhiculaires en proximité automobile", L. Polo, A. Charron, N. Marchand, J.L. Besombes, V. Jacob, J.L. Jaffrezo
 - "Caractérisation chimique de la matière particulaire prélevée sur des sites de proximité automobile français et suisse", C. Piot, L. Polo, J. Cozic, A. Charron, J.L. Besombes, C. Hueglin, M.F.D. Gianini, J.L. Jaffrezo
- "Transport and Air Pollution" (TAP 2012, Grèce (Thessalonique)).
 - Présentation orale: "Emission factors and detailed chemical characterization of PM and VOCs from 5 in-use petrol and diesel passenger cars", L. Polo, M. Goriaux, J.L. Jaffrezo, J.L. Besombes, M. André, A. Charron

- "European Aerosol Conference" (EAC 2012, Espagne (Grenade)): "Detailed chemical characterization of PM and source apportionment near a French highway", L. Polo, C. Piot, A. Charron, B. Temime-Roussel, N. Marchand, J.L. Besombes, C. Buisson, J.L. Jaffrezo

Parler en public, tenter d'expliquer clairement les choses, avoir l'esprit synthétique. Les nombreuses présentations orales que j'ai faites, non seulement en conférence mais aussi dans des réunions de travail, de bilans avec les partenaires m'ont beaucoup apporté dans ce domaine. J'ai même eu l'honneur de lancer ma carrière d'actrice au cours de ma thèse!

Présentations orales interne (LGGE/IFSTTAR):

- Séminaire de 2ème année (janvier 2012) (45 min): "caractérisation et impacts des émissions de polluants du transport routier dans la région Rhône-Alpes", L. Polo
- Présentations à plusieurs reprises de l'avancée de mon travail au LGGE ou IFSTTAR:
 - Décembre 2010 (LGGE)
 - Mars 2011 (IFSTTAR)
 - Juillet 2011 (IFSTTAR)
 - Octobre 2011 (LGGE)
 - Juin 2012 (LGGE)
 - Juillet 2012 (IFSTTAR)
 - Février 2013 (LGGE)

Présentations Externes (Réunions avec plusieurs partenaires):

- Février 2011 (présentations résultats suisses)
- Juin 2012 (2 présentations: banc + bord de route) (ADEME)
- Février 2013 (MOCOPO)
- Participation active à une émission France 3 Alpes sur la campagne MOCOPO (journal du soir du 22 septembre 2011) (au moins 20 secondes...)

Enfin, j'ai participé à la rédaction de quelques rapports de présentations et bilans des résultats des différentes campagnes:

- "Résultats de la campagne de prélèvements atmosphériques à Audincourt" (2012), L. Polo, C. Piot, J.L. Jaffrezo, V. Jacob, J.L. Besombes
- "Rapport d'avancement sur le projet PM-Drive" (2012), coordonné par A. Charron
- Article pour la conférence TAP 2012: "Emission factors and detailed chemical characterization of PM and VOCs from 5 in-use petrol and diesel passenger cars" (2012), L. Polo, J.L. Jaffrezo, M. Goriaux, C. Piot, V. Jacob, J.L. Besombes, M. André, A. Charron
- Rapports annuels à la région:
 - Juin 2011
 - Juin 2012
- Un article est en cours à propos des résultats du chapitre 6 de la thèse.

Références

- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.* 30, 1009–1017.
- Adar, S.D., Gold, D.R., Coull, B.A., Schwartz, J., Stone, P.H., Suh, H., 2007. Focused Exposures to Airborne Traffic Particles and Heart Rate Variability in the Elderly. *Epidemiology* 18, 95–103.
- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J.L., 2008. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4478–4485.
- Air Rhône-Alpes, 2012. Influence des pratiques de viabilité hivernale sur les concentrations de PM10.
- Alam, M.S., Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., Harrison, R.M., 2013. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmos. Environ.* 77, 24–35.
- Ålander, T.J.A., Leskinen, A.P., Raunemaa, T.M., Rantanen, L., 2004. Characterization of Diesel Particles: Effects of Fuel Reformulation, Exhaust Aftertreatment, and Engine Operation on Particle Carbon Composition and Volatility. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2707–2714.
- Allen, A., Nemitz, E., Shi, J., Harrison, R., Greenwood, J., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmos. Environ.* 35, 4581–4591.
- Allou, L., Degrendele, C., André, M., Charron, A., 2011. Determination and validation of VOC emission factors from the European ARTEMIS chassis dynamometer experiments. *Rap. Lte N°1102*.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmos. Environ.* 43, 2770–2780.
- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prévôt, A.S.H., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., Querol, X., 2011. Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants. *Atmos Chem Phys* 11, 2917–2931.
- An, X., Hou, Q., Li, N., Zhai, S., 2013. Assessment of human exposure level to PM10 in China. *Atmos. Environ.* 70, 376–386.
- André, M., 2004. The ARTEMIS European driving cycles for measuring car pollutant emissions. *Sci. Total Environ.* 334–335, 73–84.
- André, M., Joumard, R., Vidon, R., Tassel, P., Perret, P., 2006. Real-world European driving cycles, for measuring pollutant emissions from high- and low-powered cars. *Atmos. Environ.* 40, 5944–5953.
- Atkinson, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 24, 1–41.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, Supplement 2, 197–219.

- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water. Air. Soil Pollut.* 60, 279–300.
- Ban-Weiss, G.A., McLaughlin, J.P., Harley, R.A., Kean, A.J., Grosjean, E., Grosjean, D., 2008a. Carbonyl and Nitrogen Dioxide Emissions From Gasoline- and Diesel-Powered Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3944–3950.
- Ban-Weiss, G.A., McLaughlin, J.P., Harley, R.A., Lunden, M.M., Kirchstetter, T.W., Kean, A.J., Strawa, A.W., Stevenson, E.D., Kendall, G.R., 2008b. Long-term changes in emissions of nitrogen oxides and particulate matter from on-road gasoline and diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 42, 220–232.
- Barmpadimos, I., Nufer, M., Oderbolz, D.C., Keller, J., Aksoyoglu, S., Hueglin, C., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2011. The weekly cycle of ambient concentrations and traffic emissions of coarse (PM₁₀–PM_{2.5}) atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 45, 4580–4590.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmos. Environ.* 69, 94–108.
- Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., 2011. PM₁₀ source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *Sci. Total Environ.* 409, 4788–4795.
- Beuck, H., Quass, U., Klemm, O., Kuhlbusch, T.A.J., 2011. Assessment of sea salt and mineral dust contributions to PM₁₀ in NW Germany using tracer models and positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 45, 5813–5821.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Sci. Technol.* 25, 221–241.
- Biswas, S., Hu, S., Verma, V., Herner, J.D., Robertson, W.H., Ayala, A., Sioutas, C., 2008. Physical properties of particulate matter (PM) from late model heavy-duty diesel vehicles operating with advanced PM and NO_x emission control technologies. *Atmos. Environ.* 42, 5622–5634.
- Biswas, S., Verma, V., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2009. Chemical speciation of PM emissions from heavy-duty diesel vehicles equipped with diesel particulate filter (DPF) and selective catalytic reduction (SCR) retrofits. *Atmos. Environ.* 43, 1917–1925.
- Bond, T.C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S., Roden, C., Streets, D.G., Trautmann, N.M., 2007. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21, n/a–n/a.
- Boulter, P.G., Mccrae, I.S., 2007. ARTEMIS: Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems - final report. *Trl Publ. Proj. Rep.*
- Boulter, P.G., Wayman, M., Mccrae, I., Harrison, R.M., 2007. A review of abatement measures for non-exhaust particulate matter from road vehicles. *Publ. Proj. Rep. Ppr230.*
- Brown, S.G., Frankel, A., Hafner, H.R., 2007. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 41, 227–237.
- Brugge, D., Durant, J.L., Rioux, C., 2007. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: A review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks. *Environ. Health* 6, 23.
- Brüggemann, E., Gerwig, H., Gnauk, T., Müller, K., Herrmann, H., 2009. Influence of seasons, air mass origin and day of the week on size-segregated chemical composition of aerosol particles at a kerbside. *Atmos. Environ.* 43, 2456–2463.
- Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Furger, M., Richard, A., Amato, F., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Buchmann, B., Gehrig, R., 2010. PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmos. Environ.* 44, 2330–2340.
- Burtscher, H., 2005. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *J. Aerosol Sci.* 36, 896–932.

- Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q., An, J., 2010. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. *Atmos. Environ.* 44, 5005–5014.
- Caplain, I., Cazier, F., Nouali, H., Mercier, A., Déchaux, J.-C., Nollet, V., Joumard, R., André, J.-M., Vidon, R., 2006. Emissions of unregulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* 40, 5954–5966.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Meas. Tech.* 3, 79–89.
- Chapulut, J.-N., 2004. Evaluation socio-économique des systèmes d'exploitation de la route en milieu urbain [WWW Document]. URL <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapports-publics/054000017/index.shtml> (accessed 7.1.13).
- Charron, A., Degrendele, C., Laongsri, B., Harrison, R.M., 2013. Receptor modelling of secondary and carbonaceous particulate matter at a southern UK site. *Atmos Chem Phys* 13, 1879–1894.
- Charron, A., Harrison, R.M., 2003. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmos. Environ.* 37, 4109–4119.
- Charron, A., Harrison, R.M., 2005. Fine (PM_{2.5}) and Coarse (PM_{2.5-10}) Particulate Matter on A Heavily Trafficked London Highway: Sources and Processes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7768–7776.
- Charron, A., Harrison, R.M., Quincey, P., 2007. What are the sources and conditions responsible for exceedences of the 24h PM₁₀ limit value (50µgm⁻³) at a heavily trafficked London site? *Atmos. Environ.* 41, 1960–1975.
- Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmos. Environ.* 30, 4233–4249.
- Chellam, S., Kulkarni, P., Fraser, M.P., 2005. Emissions of Organic Compounds and Trace Metals in Fine Particulate Matter from Motor Vehicles: A Tunnel Study in Houston, Texas. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 55, 60–72.
- Cheung, K.L., Ntziachristos, L., Tzamkiozis, T., Schauer, J.J., Samaras, Z., Moore, K.F., Sioutas, C., 2010. Emissions of Particulate Trace Elements, Metals and Organic Species from Gasoline, Diesel, and Biodiesel Passenger Vehicles and Their Relation to Oxidative Potential. *Aerosol Sci. Technol.* 44, 500–513.
- Chiang, H.-L., Lai, Y.-M., Chang, S.-Y., 2012. Pollutant constituents of exhaust emitted from light-duty diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 47, 399–406.
- Chirico, R., Prevot, A.S.H., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Richter, R., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2011. Aerosol and trace gas vehicle emission factors measured in a tunnel using an Aerosol Mass Spectrometer and other on-line instrumentation. *Atmos. Environ.* 45, 2182–2192.
- Cho, A.K., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C.E., Schmitz, D.A., Kumagai, Y., Miguel, A.H., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E., Froines, J.R., 2004. Determination of Four Quinones in Diesel Exhaust Particles, SRM 1649a, and Atmospheric PM_{2.5} Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 68–81.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P., Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere* 54, 185–208.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Chen, L.W.A., Zielinska, B., Mazzoleni, L.R., Magliano, K.L., 2007. Evaluation of organic markers for chemical mass balance source apportionment at the Fresno Supersite. *Atmospheric Chem. Phys.* 7, 1741–1754.
- Clairotte, M., 2012. Impact of fuels and exhaust aftertreatment systems on the unregulated emissions from mopeds, light and heavy-duty vehicles non réglementées des

- scooters, voitures et camions [WWW Document]. URL <http://www.theses.fr/en/16580873X> (accessed 6.21.13).
- Corsmeier, U., Imhof, D., Kohler, M., Kühlwein, J., Kurtenbach, R., Petrea, M., Rosenbohm, E., Vogel, B., Vogt, U., 2005. Comparison of measured and model-calculated real-world traffic emissions. *Atmos. Environ.* 39, 5760–5775.
- Dall'Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., 2012. Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 12, 20135–20180.
- Declercq, C., Pascal, M., Chanel, O., Corso, M., Ung, A., Pascal, L., Blanchard, M., Larrieu, S., Medina, S., 2012. Impact sanitaire de la pollution atmosphérique dans neuf villes françaises. Résultats du projet Aphekom.
- Detournay, A., Locoge, N., Kaluzny, P., Sauvage, S., 2011. Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural: du développement météorologique à l'évaluation de l'impact sur la chimie atmosphérique. Crolles, France.
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel, L., 2005. EXHAUST EMISSIONS OF PAHs OF PASSENGER CARS. *Polycycl. Aromat. Compd.* 26, 69–78.
- Di Tullio, A., Reale, S., Ciammola, M., Arrizza, L., Picozzi, P., De Angelis, F., 2008. Characterization of Atmospheric Particulate: Relationship between Chemical Composition, Size, and Emission Source. *ChemSusChem* 1, 110–117.
- Dieudonné, E., 2012. Analyse multi-instrumentale de l'influence de la variabilité de la hauteur de couche limite sur la distribution verticale des oxydes d'azote en région parisienne. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Dimitriou, K., Paschalidou, A.K., Kassomenos, P.A., 2013. Assessing air quality with regards to its effect on human health in the European Union through air quality indices. *Ecol. Indic.* 27, 108–115.
- Dong, J.-Z., Moldoveanu, S.C., 2004. Gas chromatography–mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Chromatogr. A* 1027, 25–35.
- Dong, L., Shu, G., Liang, X., 2013. Effect of lubricating oil on the particle size distribution and total number concentration in a diesel engine. *Fuel Process. Technol.* 109, 78–83.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.L., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmos. Environ.* 43, 6190–6198.
- El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., Jaffrezo, J.L., 2010. Primary sources of PM 2.5 organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmos Chem Phys Discuss* 10, 25435–25490.
- Fabretti, J.-F., Sauret, N., Gal, J.-F., Maria, P.-C., Schärer, U., 2009. Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France. *Atmospheric Res.* 94, 320–329.
- Favez, O., Haddad, I.E., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5295–5314.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1442–1451.
- Finlayson-Pitts, B.J., Jr, J.N.P., 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press.

- Flandrin, Y., Vidon, R., Tassel, P., Déchaux, J.-C., Nollet, V., Cazier, F., Joumard, R., 2002. Mesure des émissions automobiles de composés organiques volatils et de dérivés carbonylés. Rapp. Lte N°0210.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1998. Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel. *Env. Sci Technol* 32, 2051–2060.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 33, 2715–2724.
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4560–4564.
- Fruin, S.A., Winer, A.M., Rodes, C.E., 2004. Black carbon concentrations in California vehicles and estimation of in-vehicle diesel exhaust particulate matter exposures. *Atmos. Environ.* 38, 4123–4133.
- Fujita, E.M., Watson, J.G., Chow, J.C., Lu, Z., 1994. Validation of the Chemical Mass Balance Receptor Model Applied to Hydrocarbon Source Apportionment in the Southern California Air Quality Study. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1633–1649.
- Fujita, E.M., Zielinska, B., Campbell, D.E., Arnott, W.P., Sagebiel, J.C., Mazzoleni, L., Chow, J.C., Gabele, P.A., Crews, W., Snow, R., Clark, N.N., Wayne, S.W., Lawson, D.R., 2007. Variations in Speciated Emissions from Spark-Ignition and Compression-Ignition Motor Vehicles in California's South Coast Air Basin. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 57, 705–720.
- Fujita, E.M., Zielinska, B., Chow, J., Carroll, J., Whitney, K., Khalek, L., Smith, L., Lawson, D.R., 2012. Role of fuel and lubricating oil on particulate matter and semivolatile organic compound emissions from normal- and high-emitting light-duty vehicles. *Jair Waste Manage Assoc Soumis-En Révision*.
- Fujitani, Y., Saitoh, K., Fushimi, A., Takahashi, K., Hasegawa, S., Tanabe, K., Kobayashi, S., Furuyama, A., Hirano, S., Takami, A., 2012. Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust. *Atmos. Environ.* 59, 389–397.
- Fung, K., Grosjean, D., 1981. Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 53, 168–171.
- Furusjö, E., Sternbeck, J., Cousins, A.P., 2007. PM10 source characterization at urban and highway roadside locations. *Sci. Total Environ.* 387, 206–219.
- Fushimi, A., Hasegawa, S., Takahashi, K., Fujitani, Y., Tanabe, K., Kobayashi, S., 2008. Atmospheric fate of nuclei-mode particles estimated from the number concentrations and chemical composition of particles measured at roadside and background sites. *Atmos. Environ.* 42, 949–959.
- Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d' Argouges, O., Sarda-Estève, R., Sciare, J., 2011. Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation. *Environ. Chem.* 8, 91–103.
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C., Parr, G.A., 2000. Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4463–4469.
- Gehrig, R., Buchmann, B., 2003. Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmos. Environ.* 37, 2571–2580.
- Geller, M.D., Ntziachristos, L., Mamakos, A., Samaras, Z., Schmitz, D.A., Froines, J.R., Sioutas, C., 2006. Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* 40, 6988–7004.

- Geller, M.D., Sardar, S.B., Phuleria, H., Fine, P.M., Sioutas, C., 2005. Measurements of Particle Number and Mass Concentrations and Size Distributions in a Tunnel Environment. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8653–8663.
- Gertler, A., Kuhns, H., Abu-Allaban, M., Damm, C., Gillies, J., Etyemezian, V., Clayton, R., Proffitt, D., 2006. A case study of the impact of Winter road sand/salt and street sweeping on road dust re-entrainment. *Atmos. Environ.* 40, 5976–5985.
- Gianini, M.F.D., Fischer, A., Gehrig, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Besombes, J.-L., Hueglin, C., 2012. Comparative source apportionment of PM10 in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation. *Atmos. Environ.* 54, 149–158.
- Gianini, M.F.D., Piot, C., Herich, H., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Hueglin, C., 2013. Source apportionment of PM10, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches. *Sci. Total Environ.* 454–455, 99–108.
- Gillies, J.A., Etyemezian, V., Kuhns, H., Nikolic, D., Gillette, D.A., 2005. Effect of vehicle characteristics on unpaved road dust emissions. *Atmos. Environ.* 39, 2341–2347.
- Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M., Artaxo, P., 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmos. Environ.* 39, 5307–5324.
- Graham, L., 2005. Chemical characterization of emissions from advanced technology light-duty vehicles. *Atmos. Environ.* 39, 2385–2398.
- Granato, G., 1996. Deicing Chemicals as Source of Constituents of Highway Runoff. *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board* 1533, 50–58.
- Grieshop, A.P., Lipsky, E.M., Pekney, N.J., Takahama, S., Robinson, A.L., 2006. Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. *Atmos. Environ.* 40, 287–298.
- Grosjean, D., Grosjean, E., 2002. Airborne carbonyls from motor vehicle emissions in two highway tunnels. *Res. Rep. Health Eff. Inst.* 57–78; discussion 79–92.
- Grosjean, D., Grosjean, E., Moreira, L.F.R., 2002. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1389–1395.
- Grosjean, E., Green, P.G., Grosjean, D., 1999. Liquid Chromatography Analysis of Carbonyl (2,4-Dinitrophenyl)hydrazones with Detection by Diode Array Ultraviolet Spectroscopy and by Atmospheric Pressure Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 71, 1851–1861.
- Gu, J., Pitz, M., Schnelle-Kreis, J., Diemer, J., Reller, A., Zimmermann, R., Soentgen, J., Stoelzel, M., Wichmann, H.-E., Peters, A., Cyrys, J., 2011. Source apportionment of ambient particles: Comparison of positive matrix factorization analysis applied to particle size distribution and chemical composition data. *Atmos. Environ.* 45, 1849–1857.
- Haddad, I.E., 2011. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Hamilton, R.S., Mansfield, T.A., 1991. Airborne particulate elemental carbon: Its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 25, 715–723.
- Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E., Odman, M.T., 2011. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Res.* 99, 391–399.
- Harris, S.J., Maricq, M.M., 2001. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *J. Aerosol Sci.* 32, 749–764.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J., Green, D.C., 2012. Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6523–6529.

- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2004. Major component composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from roadside and urban background sites. *Atmos. Environ.* 38, 4531–4538.
- Harrison, R.M., Shi, J.P., Xi, S., Khan, A., Mark, D., Kinnersley, R., Yin, J., 2000. Measurement of number, mass and size distribution of particles in the atmosphere. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* 358, 2567–2580.
- Harrison, R.M., Tilling, R., Callén Romero, M.S., Harrad, S., Jarvis, K., 2003. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmos. Environ.* 37, 2391–2402.
- Harrison, R.M., Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J., Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5–10 µm) component in UK urban atmospheres. *Atmos. Environ.* 35, 3667–3679.
- Hays, M.D., Cho, S.-H., Baldauf, R., Schauer, J.J., Shafer, M., 2011. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. *Atmos. Environ.* 45, 925–934.
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H., Yu, B.-D., Liu, D.-Q., 2006. Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere* 62, 1565–1573.
- Heeb, N.V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A., 2008. Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Conversion of PAHs versus Formation of Nitro-PAHs. *Env. Sci Technol* 42, 3773–3779.
- Hellén, H., Hakola, H., Pirjola, L., Laurila, T., Pystynen, K., 2006. Ambient Air Concentrations, Source Profiles, and Source Apportionment of 71 Different C₂–C₁₀ Volatile Organic Compounds in Urban and Residential Areas of Finland. *Environ. Sci. Technol.* 40, 103–108.
- Hildemann, L.M., Markowski, G.R., Cass, G.R., 1991. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 25, 744–759.
- Hildemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R.T., 1996. Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 101, 19541–19549.
- Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., Puxbaum, H., 2006. Intercomparison of Thermal and Optical Measurement Methods for Elemental Carbon and Black Carbon at an Urban Location. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6377–6383.
- Hjortenkrans, D., Bergbäck, B., Häggerud, A., 2006. New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments. *Environ. Monit. Assess.* 117, 85–98.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Ho, W.K., Blake, D.R., Cheng, Y., Li, Y.S., Ho, S.S.H., Fung, K., Louie, P.K.K., Park, D., 2009. Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong. *Atmos Chem Phys* 9, 7491–7504.
- Ho, K.F., Sai Hang Ho, S., Cheng, Y., Lee, S.C., Zhen Yu, J., 2007. Real-world emission factors of fifteen carbonyl compounds measured in a Hong Kong tunnel. *Atmos. Environ.* 41, 1747–1758.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.* 44, 694–699.
- Hopke, P.K., 2003. Recent developments in receptor modeling. *J. Chemom.* 17, 255–265.
- Hu, S., Herner, J.D., Shafer, M., Robertson, W., Schauer, J.J., Dwyer, H., Collins, J., Huai, T., Ayala, A., 2009. Metals emitted from heavy-duty diesel vehicles equipped with advanced PM and NO_x emission controls. *Atmos. Environ.* 43, 2950–2959.

- Huang, J., Feng, Y., Li, J., Xiong, B., Feng, J., Wen, S., Sheng, G., Fu, J., Wu, M., 2008. Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China. *J. Atmospheric Chem.* 61, 1–20.
- Huang, X., Olmez, I., Aras, N.K., Gordon, G.E., 1994. Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile. *Atmos. Environ.* 28, 1385–1391.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* 39, 637–651.
- Hung-Lung, C., Ching-Shyung, H., Shih-Yu, C., Ming-Ching, W., Sen-Yi, M., Yao-Sheng, H., 2007. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study. *Sci. Total Environ.* 381, 200–211.
- Hussain, J., Palaniradja, K., Alagumurthi, N., Manimaran, R., 2012. Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on Performance and Emission characteristics of a Three Cylinder Direct Injection Compression Ignition Engine. *Alex. Eng. J.* 51, 241–247.
- Ibrahim, M.A., Egigu, M.C., Kasurinen, A., Yahya, A., Holopainen, J.K., 2010. Diversity of volatile organic compound emissions from flowering and vegetative branches of *Yeheb*, *Cordeauxia edulis* (Caesalpinaceae), a threatened evergreen desert shrub. *Flavour Fragr. J.* 25, 83–92.
- Jacobson, M.Z., Kittelson, D.B., Watts, W.F., 2005. Enhanced Coagulation Due to Evaporation and Its Effect on Nanoparticle Evolution. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9486–9492.
- Jacobson, M.Z., Seinfeld, J.H., 2004. Evolution of nanoparticle size and mixing state near the point of emission. *Atmos. Environ.* 38, 1839–1850.
- Jaffrezo, J., Calas, N., Bouchet, M., 1998. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmos. Environ.* 32, 2705–2708.
- Jaffrezo, J.-L., 2010. FORMES: ORGANIC FRACTION OF AEROSOL: METHODOLOGY FOR SOURCE APPORTIONMENT.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., 2005. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmos Chem Phys* 5, 2809–2821.
- Jakober, C.A., Riddle, S.G., Robert, M.A., Destailats, H., Charles, M.J., Green, P.G., Kleeman, M.J., 2007. Quinone Emissions from Gasoline and Diesel Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4548–4554.
- Jakober, C.A., Robert, M.A., Riddle, S.G., Destailats, H., Charles, M.J., Green, P.G., Kleeman, M.J., 2008. Carbonyl Emissions from Gasoline and Diesel Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4697–4703.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182.
- Jedrychowski, W., Bendkowska, I., Flak, E., Penar, A., Jacek, R., Kaim, I., Spengler, J.D., Camann, D., Perera, F.P., 2004. Estimated Risk for Altered Fetal Growth Resulting from Exposure to Fine Particles during Pregnancy: An Epidemiologic Prospective Cohort Study in Poland. *Environ. Health Perspect.* 112, 1398–1402.
- Jj, S., Gc, L., Mm, S., Wf, C., Mf, A., Jt, D., Js, P., 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles. *Res. Rep. Health Eff. Inst.* 1–76; discussion 77–88.
- Johansson, C., Norman, M., Burman, L., 2009. Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmos. Environ.* 43, 4681–4688.
- Johansson, C., Norman, M., Gidhagen, L., 2007. Spatial & temporal variations of PM₁₀ and particle number concentrations in urban air. *Environ. Monit. Assess.* 127, 477–487.
- Johnson, J.E., Kittelson, D.B., 1996. Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 10, 117–137.
- Jones, A.M., Harrison, R.M., 2006. Estimation of the emission factors of particle number and mass fractions from traffic at a site where mean vehicle speeds vary over short distances. *Atmos. Environ.* 40, 7125–7137.

- Jun-lin, A., Yue-si, W., Fang-kun, W., Bin, Z., 2012. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China. *Environ. Monit. Assess.* 184, 1879–1889.
- Kam, W., Liacos, J.W., Schauer, J.J., Delfino, R.J., Sioutas, C., 2012. On-road emission factors of PM pollutants for light-duty vehicles (LDVs) based on urban street driving conditions. *Atmos. Environ.* 61, 378–386.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362–367.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review [WWW Document]. *Atmospheric Chem. Phys.* URL <http://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:KANacp05> (accessed 3.7.13).
- Karanasiou, A., Moreno, T., Amato, F., Lumberras, J., Narros, A., Borge, R., Tobías, A., Boldo, E., Linares, C., Pey, J., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., 2011. Road dust contribution to PM levels – Evaluation of the effectiveness of street washing activities by means of Positive Matrix Factorization. *Atmos. Environ.* 45, 2193–2201.
- Katsoyiannis, A., Leva, P., Kotzias, D., 2008. VOC and carbonyl emissions from carpets: A comparative study using four types of environmental chambers. *J. Hazard. Mater.* 152, 669–676.
- Kean, A.J., Grosjean, E., Grosjean, D., Harley, R.A., 2001. On-Road Measurement of Carbonyls in California Light-Duty Vehicle Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4198–4204.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmospheric Chem.* 33, 23–88.
- Keuken, M., Denier van der Gon, H., van der Valk, K., 2010. Non-exhaust emissions of PM and the efficiency of emission reduction by road sweeping and washing in the Netherlands. *Sci. Total Environ.* 408, 4591–4599.
- Kim, E., Brown, S.G., Hafner, H.R., Hopke, P.K., 2005. Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 39, 5934–5946.
- Kim Oanh, N.T., Thiansathit, W., Bond, T.C., Subramanian, R., Winijkul, E., Paw-armart, I., 2010. Compositional characterization of PM_{2.5} emitted from in-use diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 44, 15–22.
- Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles. *J. Aerosol Sci.* 29, 575–588.
- Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P., 2006. On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols—Part1: Summary of diesel engine results. *J. Aerosol Sci.* 37, 913–930.
- Kleeman, M.J., Riddle, S.G., Robert, M.A., Jakober, C.A., 2008. Lubricating Oil and Fuel Contributions To Particulate Matter Emissions from Light-Duty Gasoline and Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 42, 235–242.
- Kölliker, S., Oehme, M., Dye, C., 1998. Structure Elucidation of 2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives of Carbonyl Compounds in Ambient Air by HPLC/MS and Multiple MS/MS Using Atmospheric Chemical Ionization in the Negative Ion Mode. *Anal. Chem.* 70, 1979–1985.
- Kotianová, P., Puxbaum, H., Bauer, H., Caseiro, A., Marr, I.L., Cík, G., 2008. Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmos. Environ.* 42, 2993–3005.
- Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L.I., Finley, B.L., 2010. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Sci. Total Environ.* 408, 652–659.

- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmos. Environ.* 38, 657–673.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624.
- Kudo, S., Sekiguchi, K., Kim, K.H., Kinoshita, M., Möller, D., Wang, Q., Yoshikado, H., Sakamoto, K., 2012. Differences of chemical species and their ratios between fine and ultrafine particles in the roadside environment. *Atmos. Environ.* 62, 172–179.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R., 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmos. Environ.* 44, 5035–5052.
- Kumata Hidetoshi, Takad Hideshige, Ogura Norio, 1997. 2-(4-Morpholinyl)benzothiazole as an Indicator of Tire-Wear Particles and Road Dust in the Urban Environment, in: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 291–305.
- Lai, C.-H., Peng, Y.-P., 2012. Volatile hydrocarbon emissions from vehicles and vertical ventilations in the Hsuehshan traffic tunnel, Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* 184, 4015–4028.
- Largerone, Y., 2010. *Dynamique de la Couche Limite Atmosphérique stable en relief complexe. Application aux épisodes de pollution particulaire des vallées alpines.* Université de Grenoble.
- Laupsa, H., Denby, B., Larssen, S., Schaug, J., 2009. Source apportionment of particulate matter (PM_{2.5}) in an urban area using dispersion, receptor and inverse modelling. *Atmos. Environ.* 43, 4733–4744.
- Lawrence, J.F., 1987. Advantages and limitations of HPLC in environmental analysis. *Chromatographia* 24, 45–50.
- Lee, D.S., Garland, J.A., Fox, A.A., 1994. Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmos. Environ.* 28, 2691–2713.
- Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.-D., Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmos. Environ.* 35, 23–33.
- Lim, H.-J., Turpin, B.J., Russell, L.M., Bates, T.S., 2003. Organic and Elemental Carbon Measurements during ACE-Asia Suggest a Longer Atmospheric Lifetime for Elemental Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3055–3061.
- Lin, L., Lee, M.L., Eatough, D.J., 2010. Review of Recent Advances in Detection of Organic Markers in Fine Particulate Matter and Their Use for Source Apportionment. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 60, 3–25.
- Lipsky, E.M., Robinson, A.L., 2006. Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke. *Environ. Sci. Technol.* 40, 155–162.
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D., 2008. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmos. Environ.* 42, 6247–6260.
- Lough, G.C., Christensen, C.G., Schauer, J.J., Tortorelli, J., Mani, E., Lawson, D.R., Clark, N.N., Gabele, P.A., 2007. Development of Molecular Marker Source Profiles for Emissions from On-Road Gasoline and Diesel Vehicle Fleets. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 57, 1190–1199.
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., DeMinter, J.T., Weinstein, J.P., 2005. Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. *Environ. Sci. Technol.* 39, 826–836.
- Luhana, L., Sokhi, R., Warner, L., Mao, H., Boulter, P., McCrae, I., Wright, J., Osborn, D., 2004. Measurement of non-exhaust particulate matter, Characterisation of exhaust particulate emissions from road vehicle (PARTICULATES). *Eur. Comm. – Dg Tren 5th Framew. Program. Compet. Sustain. Growth Sustain. Mobil. Intermodality.*

- Mader, B.T., Pankow, J.F., 2002. Study of the Effects of Particle-Phase Carbon on the Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds in the Atmosphere Using Controlled Field Experiments. *Env. Sci Technol* 36, 5218–5228.
- Maiboom, A., Tauzia, X., Hétet, J.-F., 2008. Experimental study of various effects of exhaust gas recirculation (EGR) on combustion and emissions of an automotive direct injection diesel engine. *Energy* 33, 22–34.
- Marcazzan, G., Ceriani, M., Valli, G., Vecchi, R., 2003. Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling. *Sci. Total Environ.* 317, 137–147.
- Marcazzan, G.M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmos. Environ.* 35, 4639–4650.
- Marchand, N., Besombes, J.L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., Jaffrezo, J.L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos Chem Phys* 4, 1167–1181.
- Maricq, M.M., Chase, R.E., Podsiadlik, D.H., Vogt, R., 1999a. Vehicle Exhaust Particle Size Distributions: A Comparison of Tailpipe and Dilution Tunnel Measurements (SAE Technical Paper No. 1999a). SAE International, Warrendale, PA.
- Maricq, M.M., Podsiadlik, D.H., Chase, R.E., 1999b. Gasoline Vehicle Particle Size Distributions: Comparison of Steady State, FTP, and US06 Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2007–2015.
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V., Hammond, S.K., 1999. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Env. Sci Technol* 33, 3091–3099.
- Matti Maricq, M., 2007. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J. Aerosol Sci.* 38, 1079–1118.
- May, A.A., Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N.T., Gordon, T.D., Robinson, A.L., 2013. Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust. *Atmos. Environ.* 77, 128–139.
- Mayer, A., Heeb, N., Czerwinski, J., Wyser, M., 2003. Secondary emissions from catalytic active particle filter systems. *Sae Trans.* 112, 159–169.
- Miller, A.L., Stipe, C.B., Habjan, M.C., Ahlstrand, G.G., 2007. Role of Lubrication Oil in Particulate Emissions from a Hydrogen-Powered Internal Combustion Engine. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6828–6835.
- Mills, N.L., Törnqvist, H., Gonzalez, M.C., Vink, E., Robinson, S.D., Söderberg, S., Boon, N.A., Donaldson, K., Sandström, T., Blomberg, A., Newby, D.E., 2007. Ischemic and Thrombotic Effects of Dilute Diesel-Exhaust Inhalation in Men with Coronary Heart Disease. *N. Engl. J. Med.* 357, 1075–1082.
- Mills, N.L., Törnqvist, H., Robinson, S.D., Gonzalez, M., Darnley, K., MacNee, W., Boon, N.A., Donaldson, K., Blomberg, A., Sandstrom, T., Newby, D.E., 2005. Diesel Exhaust Inhalation Causes Vascular Dysfunction and Impaired Endogenous Fibrinolysis. *Circulation* 112, 3930–3936.
- Mohr, C., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Slowik, J.G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J.L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2012. Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmos Chem Phys* 12, 1649–1665.
- Montero, L., Duane, M., Manfredi, U., Astorga, C., Martini, G., Carriero, M., Krasenbrink, A., Larsen, B.R., 2010. Hydrocarbon emission fingerprints from contemporary vehicle/engine technologies with conventional and new fuels. *Atmos. Environ.* 44, 2167–2175.
- Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., Hoogerbrugge, R., 2011. Source apportionment and spatial variability of PM2.5 using measurements at five sites in the Netherlands. *Atmos. Environ.* 45, 4180–4191.

- Morawska, L., Jamriska, M., Thomas, S., Ferreira, L., Mengersen, K., Wraith, D., McGregor, F., 2005. Quantification of Particle Number Emission Factors for Motor Vehicles from On-Road Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9130–9139.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prévôt, A.S.H., Furger, M., Gibbons, W., 2011. Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings. *Atmos Chem Phys* 11, 9415–9430.
- Motor Service Technical Market Support, 2010. Consommation d'huile et perte d'huile (No. N° d'article 50 003 605-03 ISBN 978-3-86522-220-6).
- Na, K., Pyo Kim, Y., 2007. Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2-C9 VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses. *Atmos. Environ.* 41, 6715–6728.
- Nelson, P.F., Tibbett, A.R., Day, S.J., 2008a. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 42, 5291–5303.
- Nelson, P.F., Tibbett, A.R., Day, S.J., 2008b. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 42, 5291–5303.
- Niedojadlo, A., Becker, K.H., Kurtenbach, R., Wiesen, P., 2007. The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling. *Atmos. Environ.* 41, 7108–7126.
- Ning, Z., Polidori, A., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2008. Emission factors of PM species based on freeway measurements and comparison with tunnel and dynamometer studies. *Atmos. Environ.* 42, 3099–3114.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M.D., Sioutas, C., 2007. Particle Concentration and Characteristics near a Major Freeway with Heavy-Duty Diesel Traffic. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2223–2230.
- Omstedt, G., Bringfelt, B., Johansson, C., 2005. A model for vehicle-induced non-tailpipe emissions of particles along Swedish roads. *Atmos. Environ.* 39, 6088–6097.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37, 23–35.
- Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.-H., Ramadan, Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 60, 253–264.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J.D. de la, Mantilla, E., Campa, A.S. de la, Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 260–269.
- Passant, N.R., 2002. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. *Aea Technol. Rep. Env-0545 Culham Abingdon United Kingd.*
- Pekey, H., Pekey, B., Arslanbaş, D., Bozkurt, Z.B., Doğan, G., Tuncel, G., 2012. Source Apportionment of Personal Exposure to Fine Particulate Matter and Volatile Organic Compounds using Positive Matrix Factorization. *Water. Air. Soil Pollut.* 224.
- Phuleria, H.C., Geller, M.D., Fine, P.M., Sioutas, C., 2006. Size-Resolved Emissions of Organic Tracers from Light- and Heavy-Duty Vehicles Measured in a California Roadway Tunnel. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4109–4118.
- Phuleria, H.C., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Fine, P.M., Sioutas, C., 2007. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmos. Environ.* 41, 4653–4671.
- Pierson, W.R., Brachaczek, W.W., 1982. Particulate Matter Associated with Vehicles on the Road. II. *Aerosol Sci. Technol.* 2, 1–40.
- Piot, C., 2011. Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Université de Grenoble.
- Piot, C., Jaffrezo, J.-L., Cozic, J., Pissot, N., El Haddad, I., Marchand, N., Besombes, J.-L., 2012. Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid

- Chromatography & Electro Spray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples. *Atmospheric Meas. Tech.* 5, 141–148.
- Pope, C.A., 3rd, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama J. Am. Med. Assoc.* 287, 1132–1141.
- Pope III, C.A., Renlund, D.G., Kfoury, A.G., May, H.T., Horne, B.D., 2008. Relation of Heart Failure Hospitalization to Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *Am. J. Cardiol.* 102, 1230–1234.
- Possanzini, M., Di Palo, V., Petricca, M., Fratarcangeli, R., Brocco, D., 1996. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* 30, 3757–3764.
- Possanzini, M., Palo, V.D., Cecinato, A., 2002. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* 36, 3195–3201.
- Possanzini, M., Tagliacozzo, G., Cecinato, A., 2007. Ambient Levels and Sources of Lower Carbonyls at Montelibretti, Rome (Italy). *Water. Air. Soil Pollut.* 183, 447–454.
- Prichard, H.M., Fisher, P.C., 2012. Identification of Platinum and Palladium Particles Emitted from Vehicles and Dispersed into the Surface Environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3149–3154.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2579–2595.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308–1320.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 112, n/a–n/a.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35, 6407–6419.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos. Environ.* 38, 6547–6555.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. Variability of levels of PM, black carbon and particle number concentration in selected European cities. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 11, 8665–8717.
- Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 1999. Formation of acetone from the OH radical- and O3-initiated reactions of a series of monoterpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 13869–13879.

- Riddle, S.G., Robert, M.A., Jakober, C.A., Hannigan, M.P., Kleeman, M.J., 2008. Size-Resolved Source Apportionment of Airborne Particle Mass in a Roadside Environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6580–6586.
- Rinaldi, M., Emblico, L., Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Librando, V., 2007. Chemical Characterization and Source Apportionment of Size-Segregated Aerosol Collected at an Urban Site in Sicily. *Water. Air. Soil Pollut.* 185, 311–321.
- Rissler, J., Swietlicki, E., Bengtsson, A., Boman, C., Pagels, J., Sandström, T., Blomberg, A., Löndahl, J., 2012. Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract. *J. Aerosol Sci.* 48, 18–33.
- Rodhe, H., Crutzen, P., Vanderpol, A., 1981. Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport. *Tellus* 33, 132–141.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Env. Sci Technol* 27, 1892–1904.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993c. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2700–2711.
- Ruehl, C.R., Ham, W.A., Kleeman, M.J., 2010. Temperature-induced volatility of molecular markers in ambient airborne particulate matter. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 10, 20329–20353.
- Ruellan, S., Cachier, H., 2001. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmos. Environ.* 35, 453–468.
- Russell, A., Epling, W.S., 2011. Diesel Oxidation Catalysts. *Catal. Rev.* 53, 337–423.
- Salam, M.T., Islam, T., Gilliland, F.D., 2008. Recent evidence for adverse effects of residential proximity to traffic sources on asthma. *Curr. Opin. Pulm. Med.* 14, 3–8.
- Saldiva, P.H.N., Clarke, R.W., Coull, B.A., Stearns, R.C., Lawrence, J., Murthy, G.G.K., Diaz, E., Koutrakis, P., Suh, H., Tsuda, A., Godleski, J.J., 2002. Lung Inflammation Induced by Concentrated Ambient Air Particles Is Related to Particle Composition. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 165, 1610–1617.
- Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L., 2000. Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987–1994. *N. Engl. J. Med.* 343, 1742–1749.
- Sanders, P.G., Xu, N., Dalka, T.M., Maricq, M.M., 2003. Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4060–4069.
- Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Galloo, J.C., 2009. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmos. Environ.* 43, 2430–2441.
- Schade, G.W., Goldstein, A.H., 2006. Seasonal measurements of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budgets. *Glob. Biogeochem. Cycles* 20, n/a–n/a.
- Schauer, J.J., Cass, G.R., 2000. Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1821–1832.
- Schauer, J.J., Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002a. Source Reconciliation of Atmospheric Gas-Phase and Particle-Phase Pollutants during a Severe Photochemical Smog Episode. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3806–3814.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1578–1587.

- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002b. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1–C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169–1180.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1996a. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* 30, 3837–3855.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1996b. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* 30, 3837–3855.
- Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H., Giesen, K.-P., Hitzemberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos. Environ.* 35, 2111–2121.
- Schmitz, T., Hassel, D., Weber, F.-J., 2000. Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* 34, 4639–4647.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Seto, T., Kim, S., Otani, Y., Takami, A., Kaneyasu, N., Fujimoto, T., Okuyama, K., Takamura, T., Hatakeyama, S., 2013. New particle formation and growth associated with East-Asian long range transportation observed at Fukue Island, Japan in March 2012. *Atmos. Environ.* 74, 29–36.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Zheng, M., Wang, B., 2007. Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles. *Atmos. Environ.* 41, 9050–9063.
- Shi, J.P., Evans, D.E., Khan, A., Harrison, R.M., 2001. Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 35, 1193–1202.
- Shrivastava, M.K., Subramanian, R., Rogge, W.F., Robinson, A.L., 2007. Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models. *Atmos. Environ.* 41, 9353–9369.
- Siegl, W.O., Hammerle, R.H., Herrmann, H.M., Wenclawiak, B.W., Luers-Jongen, B., 1999. Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. *Atmos. Environ.* 33, 797–805.
- Silverman, D.T., Samanic, C.M., Lubin, J.H., Blair, A.E., Stewart, P.A., Vermeulen, R., Coble, J.B., Rothman, N., Schleiff, P.L., Travis, W.D., Ziegler, R.G., Wacholder, S., Attfield, M.D., 2012. The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust. *Jnci J. Natl. Cancer Inst.* 104, 855–868.
- Simoneit, B.R., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 129–162.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 33, 173–182.
- Sioutas, C., Delfino, R.J., Singh, M., 2005. Exposure Assessment for Atmospheric Ultrafine Particles (UFPs) and Implications in Epidemiologic Research. *Environ. Health Perspect.* 113, 947–955.
- Sirju, A.-P., Shepson, P.B., 1995. Laboratory and Field Investigation of the DNPH Cartridge Technique for the Measurement of Atmospheric Carbonyl Compounds. *Env. Sci Technol* 29, 384–392.

- Slezakova, K., Castro, D., Begonha, A., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M. da C., Morais, S., Pereira, M. do C., 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. *Microchem. J.* 99, 51–59.
- Snilberg, B., Myran, T., Uthus, N., Erichsen, E., 2005. Characterization of road dust in Trondheim, Norway. Rapport.
- Song, Y., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., Goldan, P., Xie, S., 2007. Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Beijing. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4348–4353.
- Sonntag, D.B., Bailey, C.R., Fulper, C.R., Baldauf, R.W., 2012. Contribution of Lubricating Oil to Particulate Matter Emissions from Light-Duty Gasoline Vehicles in Kansas City. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4191–4199.
- Stahelin, J., Keller, C., Stahel, W., Schläpfer, K., Wunderli, S., 1998. Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part III: Results of organic compounds, SO₂ and speciation of organic exhaust emission. *Atmos. Environ.* 32, 999–1009.
- Stechmann, H., Dannecker, W., 1990. Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *J. Aerosol Sci.* 21, Supplement 1, S287–S290.
- Stemmler, K., Bugmann, S., Buchmann, B., Reimann, S., Stahelin, J., 2005. Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study. *Atmos. Environ.* 39, 1009–1018.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735–4744.
- Sydbom, A., Blomberg, A., Parnia, S., Stenfors, N., Sandström, T., Dahlén, S.-E., 2001. Health effects of diesel exhaust emissions. *Eur. Respir. J.* 17, 733–746.
- Tarantini, A., Douki, T., Personnaz, M.-B., Besombes, J.-L., Jafrezzo, J.-L., Maître, A., 2011. Effect of the chemical composition of organic extracts from environmental and industrial atmospheric samples on the genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures. *Toxicol. Environ. Chem.* 93, 941–954.
- Thijssse, T.R., van Oss, R.F., Lenschow, P., 1999. Determination of Source Contributions to Ambient Volatile Organic Compound Concentrations in Berlin. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 49, 1394–1404.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008a. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 270–282.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008b. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 270–282.
- Thorpe, A.J., Harrison, R.M., Boulter, P.G., McCrae, I.S., 2007. Estimation of particle resuspension source strength on a major London Road. *Atmos. Environ.* 41, 8007–8020.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Sci. Technol.* 35, 602–610.
- Tzamkiozis, T., Ntziachristos, L., Samaras, Z., 2010. Diesel passenger car PM emissions: From Euro 1 to Euro 4 with particle filter. *Atmos. Environ.* 44, 909–916.
- Urban air quality: the challenge of non-exhaust road transport emissions, n.d.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R.M., Hüglin, C., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Brink, H. ten, Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wählin, P., 2004. A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2561–2577.
- Van Setten, B.A.A.L., Makkee, M., Moulijn, J.A., 2001. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catal. Rev.* 43, 489–564.

- Viskari, E.-L., Vartiainen, M., Pasanen, P., 2000. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmos. Environ.* 34, 917–923.
- Vlachokostas, C., Chourdakis, E., Michalidou, A.V., Moussiopoulos, N., Kelessis, A., Petrakakis, M., 2012. Establishing relationships between chemical health stressors in urban traffic environments: Prediction of toluene concentration levels in European cities. *Atmos. Environ.* 55, 299–310.
- Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Shirley, T., Brune, W.H., 2005. DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air. *Geophys. Res. Lett.* 32, n/a–n/a.
- Volkamer, R., Platt, U., Wirtz, K., 2001. Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl–Radical Pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene. *J. Phys. Chem. A* 105, 7865–7874.
- W. Kirchstetter, T., Harley, R.A., Kreisberg, N.M., Stolzenburg, M.R., Hering, S.V., 1999. On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles. *Atmos. Environ.* 33, 2955–2968.
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N., 2011. Contribution of long range transport to local fine particulate matter concerns. *Atmos. Environ.* 45, 2730–2735.
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R., Van Langenhove, H., 2010. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmos. Environ.* 44, 1831–1846.
- Wang, J., Jin, L., Gao, J., Shi, J., Zhao, Y., Liu, S., Jin, T., Bai, Z., Wu, C.-Y., 2013. Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles. *Sci. Total Environ.* 445–446, 110–116.
- Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos. Environ.* 35, 5525–5536.
- Weilenmann, M.F., Soltic, P., Hausberger, S., 2013. The cold start emissions of light-duty-vehicle fleets: A simplified physics-based model for the estimation of CO₂ and pollutants. *Sci. Total Environ.* 444, 161–176.
- Weingartner, E., Keller, C., Stahel, W.A., Burtscher, H., Baltensperger, U., 1997. Aerosol emission in a road tunnel. *Atmos. Environ.* 31, 451–462.
- Whitlow, T.H., Hall, A., Zhang, K.M., Anguita, J., 2011. Impact of local traffic exclusion on near-road air quality: Findings from the New York City “Summer Streets” campaign. *Environ. Pollut.* 159, 2016–2027.
- Yasuhara, A., Tanaka, Y., Makishima, M., Suzuki, S., Shibamoto, T., 2011. LC-MS Analysis of Low Molecular Weight Carbonyl Compounds as 2,4-Dinitrophenylhydrazones Using Negative Ion Mode Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. Sep. Tech.* 02.
- Yim, S.H.L., Barrett, S.R.H., 2012. Public Health Impacts of Combustion Emissions in the United Kingdom. *Env. Sci Technol* 46, 4291–4296.
- Yu, J.Z., Huang, X.-F., Xu, J., Hu, M., 2005. When Aerosol Sulfate Goes Up, So Does Oxalate: Implication for the Formation Mechanisms of Oxalate. *Environ. Sci. Technol.* 39, 128–133.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty, J.S., Sarofim, A.F., Palmer, G., 2004a. Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2557–2567.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J.D., Whitney, K., Lawson, D.R., 2004b. Emission Rates and Comparative Chemical Composition from Selected In-Use Diesel and Gasoline-Fueled Vehicles. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 54, 1138–1150.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J.D., Whitney, K., Lawson, D.R., 2004c. Emission Rates and Comparative Chemical Composition from Selected In-Use Diesel and Gasoline-Fueled Vehicles. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 54, 1138–1150.