

Mesure des COV précurseurs d'ozone en milieu industriel

Année 2022



Diffusion : Avril 2024

Siège social :
3 allée des Sorbiers 69500
BRON
Tel. 09 72 26 48 90
contact@atmo-aura.fr

Conditions de diffusion

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes est une association de type « loi 1901 » agréée par le Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (décret 98-361 du 6 mai 1998) au même titre que l'ensemble des structures chargées de la surveillance de la qualité de l'air, formant le réseau national ATMO.

Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. La structure agit dans l'esprit de la charte de l'environnement de 2004 adossée à la constitution de l'État français et de l'article L.220-1 du Code de l'environnement. Elle gère un observatoire environnemental relatif à l'air et à la pollution atmosphérique au sens de l'article L.220-2 du Code de l'Environnement.

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes communique publiquement sur les informations issues de ses différents travaux et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux.

A ce titre, les rapports d'études sont librement disponibles sur le site www.atmo-auvergnerhonealpes.fr

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes.

Toute utilisation partielle ou totale de ce document (extrait de texte, graphiques, tableaux, ...) doit faire référence à l'observatoire dans les termes suivants : © **Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (2024) Mesure des COV précurseurs d'ozone en milieu industriel**

Les données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.

Par ailleurs, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux et pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec Atmo Auvergne-Rhône-Alpes

- depuis le [formulaire de contact](#)
- par mail : contact@atmo-aura.fr
- par téléphone : 09 72 26 48 90



Financement

Cette étude d'amélioration de connaissances a été rendue possible grâce à l'aide financière particulière

Astreinte du Conseil d'Etat – Année 2022

Toutefois, elle n'aurait pas pu être exploitée sans les données générales de l'observatoire, financé par l'ensemble des membres d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes.

Résumé

Ce rapport présente une étude réalisée par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes en 2022 sur les Composés Organiques Volatils précurseurs d'ozone en milieu industriel. Cette étude alimente les travaux sur l'ozone menés notamment à travers le Plan Régional sur l'ozone en apportant de nouveaux éléments quant à la compréhension du rôle des COV dans la formation d'ozone à l'échelle locale.

L'agglomération lyonnaise est une zone dite « sensible » à l'ozone avec un nombre important de jours concernés par des vigilances pollution à l'ozone. D'après la modélisation, elle contribue également fortement à la formation d'ozone en région. Au sud de l'agglomération, la « Vallée de la chimie » est une zone multi-émettrice, caractérisée par une part importante d'émissions issues du secteur industriel, dont des émissions de COV. Un suivi des concentrations sur ce secteur est réalisé depuis plusieurs années, permettant à Atmo AuRA de disposer d'un historique de mesure conséquent ainsi que d'un lien avec le tissu industriel, utiles pour la mise en œuvre de cette étude. C'est pourquoi la zone du sud lyonnais a été choisie pour réaliser ces travaux.

Des mesures de COV ont été réalisées à l'aide de prélèvements par tubes passifs lors de deux campagnes de mesures, en été et en hiver, sur 12 sites de mesures répartis sur l'ensemble du secteur. Parmi ces sites, 10 sont situés en proximité industrielle, au plus proche des émissions, et 2 sont situés en fond urbain. Des mesures instantanées par canister ont également été réalisées sur deux journées à l'intérieur de l'enceinte d'une industrie du secteur. Les mesures par canister aéroportées, à l'aide d'un drone survolant cette même industrie, envisagées initialement pour compléter les résultats, n'ont finalement pas pu avoir lieu du fait de la complexité des démarches réglementaires et administratives nécessaires à la réalisation de telles mesures.

Afin de choisir les composés les plus pertinents à mesurer dans le cadre de cette étude, une méthodologie de sélection, basée sur différents éléments incluant notamment le Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique (PCOP) des composés ainsi que leur probable présence sur la zone d'étude, a été définie. Finalement, 20 composés ont été mesurés par tubes passifs. L'utilisation de tubes passifs, bien que moins coûteuse et permettant de multiplier les points, est limitante sur l'éventail de composés à mesurer. Les mesures complémentaires par canister ont permis l'analyse d'une cinquantaine de composés.

Les résultats des mesures montrent que :

- Certains composés sont présents de manière homogène sur l'ensemble de la zone. C'est le cas de l'acétone qui est le composé le plus présent (en fréquence). Les aldéhydes présentent également des concentrations plus élevées que les autres composés, sur chacun des sites de mesure. On peut supposer que ces composés présents de façon homogène sur la zone ne sont pas émis majoritairement par les activités industrielles.
- Pour d'autres composés, les concentrations sont très variables d'un site à l'autre et peuvent être localement élevées, en proximité directe des sources. C'est le cas du benzène et du toluène sur le site n°2, du n-pentane sur le site n°7 ou du méthanol sur le site n°1. Pour ces composés, les niveaux moyens sont influencés par des prélèvements plus élevés au niveau de certains sites. Les concentrations mesurées sont en lien très probable avec les activités industrielles situées à proximité des sites de mesures.

Concernant les mesures réalisées par canister à l'intérieur d'une enceinte industrielle, celles-ci présentent des niveaux élevés en propane, n-butane et isopentane, composés non retenus dans la sélection des mesures par tubes. Ces composés sont également prépondérants sur les mesures en continu réalisées sur le site de Feyzin à l'aide de l'analyseur Perkin.

Les Potentiels de Formation d'Ozone (OFP) ont été calculés pour chaque composé à partir des concentrations mesurées ainsi que des valeurs de PCOP retrouvées dans la littérature. Pour l'ensemble des sites, ce sont les aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde) qui présentent les OFP les plus élevés, suivi du toluène et du m+p-xylène. Sur certains sites, certains composés (benzène, n-pentane) présentent des OFP plus élevés, dépendamment des fortes concentrations mesurées. Sur le site fixe de Feyzin, d'autres composés présentent

également des OFP élevés : les alcènes (propène, éthylène, 1-butène, trans-2-butène) et des alcanes (n-butane et propane). Les OFP calculés à partir de concentrations varient ainsi significativement à l'intérieur d'une même zone selon la variabilité des concentrations relevées sur différents sites. Pour la détermination du potentiel de formation d'ozone, il semble plus pertinent d'utiliser les données d'émissions recueillies à l'échelle de la zone étudiée, dépendamment que celles-ci soient plus fines et plus complètes qu'actuellement (en termes de composés pris en compte notamment).

Dans l'objectif d'améliorer encore davantage les connaissances sur l'ozone et ses précurseurs et au regard des résultats de cette étude, des recommandations peuvent être émises concernant de futurs travaux :

- Des moyens de mesures « légers », tels que les tubes passifs, permettent d'appréhender la variabilité spatiale des concentrations en COV sur une zone. Couplés à des mesures en continu par canister permettant l'analyse d'une liste plus large de composés à un pas de temps plus fin, elles permettent de caractériser une zone d'intérêt en termes de formation d'ozone. De tels dispositifs pourraient être déployés sur d'autres zones à enjeux.
- Les mesures en continu permettent d'étudier la dynamique entre les concentrations de COV et celles d'ozone et s'avèrent donc très pertinentes. La liste des composés mesurés en continu pourrait être élargie pour intégrer des composés identifiés comme prioritaires dans l'étude, comme les aldéhydes.
- La mise en place d'une mesure d'ozone au niveau de la station de Feyzin ZI qui est équipée d'une mesure des 31 COV précurseurs d'ozone en continu pourrait permettre d'améliorer les connaissances quant au lien entre l'ozone et ses précurseurs.
- Le calcul d'OFP à partir de données de concentrations mesurées en proximité des sources potentielles a permis d'apporter des éléments de connaissances. Néanmoins, des travaux sur les données d'émissions sont nécessaires afin de s'affranchir de la dispersion et des réactions physico-chimiques. Une enquête, couplée éventuellement à des mesures à l'émission, pourrait être réalisée sur les industriels les plus émetteurs en COV totaux, afin de documenter les émissions, substance par substance, sur les 31 COV précurseurs de la Directive Européenne, ou a minima les COV prioritaires identifiés dans cette étude.



Sommaire

1. Contexte et objectifs.....	8
1.1 L’ozone : la nécessité d’une amélioration des connaissances	8
1.2 La chimie complexe de l’ozone	9
Le rôle des NOx et des COV dans la formation d’ozone.....	10
Les régimes chimiques influençant la production d’ozone.....	11
1.3 Les COV précurseurs d’ozone	12
Caractéristiques générales.....	12
Réactivité chimique et PCOP.....	13
1.4 Le sud lyonnais, une zone sensible à l’ozone	15
Les émissions de COV.....	15
La vallée de la chimie.....	16
1.5 Objectifs de l’étude.....	17
2. Méthodologie de l’étude.....	18
2.1 Moyens de mesures	18
Des mesures par tubes à diffusion passive.....	18
Des mesures par canister.....	18
2.2 Sites de mesures	19
2.3 Choix des composés mesurés	20
Identification des composés potentiellement présents sur la zone.....	20
Composés identifiés dans d’autres campagnes de mesure de COV en milieu industriel.....	26
Sélection finale	27
3. Résultats des mesures.....	29
3.1 Contexte Météorologique.....	29
3.2 Contexte Qualité de l’air	30
3.3 Niveaux de COV mesurés.....	33
Les composés recherchés sont-ils présents dans l’air ?.....	33
Les niveaux mesurés sont-ils similaires en été et en hiver ?	34
Les niveaux mesurés sont-ils homogènes sur la zone d’étude ?	36
3.4 Enseignements sur la formation d’ozone	43
4. Expérimentation relative à des mesures par drone	50
Conclusions et perspectives	51

Annexes

ANNEXE 1 : Liste des 31 COV précurseurs d’ozone selon la Directive européenne (2008).....	53
53	
ANNEXE 2 : Liste des 45 COV précurseurs d’ozone selon la nouvelle directive européenne	54
ANNEXE 3 : Durée de vie de 31 COV précurseurs d’ozone.....	56
ANNEXE 4 : Liste des composés analysés par canister (en orange les composés mesurés par tubes également)	58
ANNEXE 5 : Limites de quantification des mesures par tube passif	60
ANNEXE 6 : Spéciation standard des COV pour 3 profils émetteurs	61

1. Contexte et objectifs

1.1 L'ozone : la nécessité d'une amélioration des connaissances

Parmi les polluants réglementés sur le plan européen par les directives 2004/107/CE et 2008/50/CE, l'ozone est le seul dont les concentrations ne diminuent pas sur les dix dernières années, en région Auvergne-Rhône-Alpes mais aussi dans d'autres régions françaises. Les valeurs cibles pour la santé comme pour la végétation ne sont pas respectées, la moyenne régionale est en augmentation depuis 2007 et les épisodes estivaux de pollution photochimique sont en recrudescence alors qu'ils avaient décliné après la mise en place des plans de réduction d'émissions de précurseurs, notamment concernant les COV industriels.

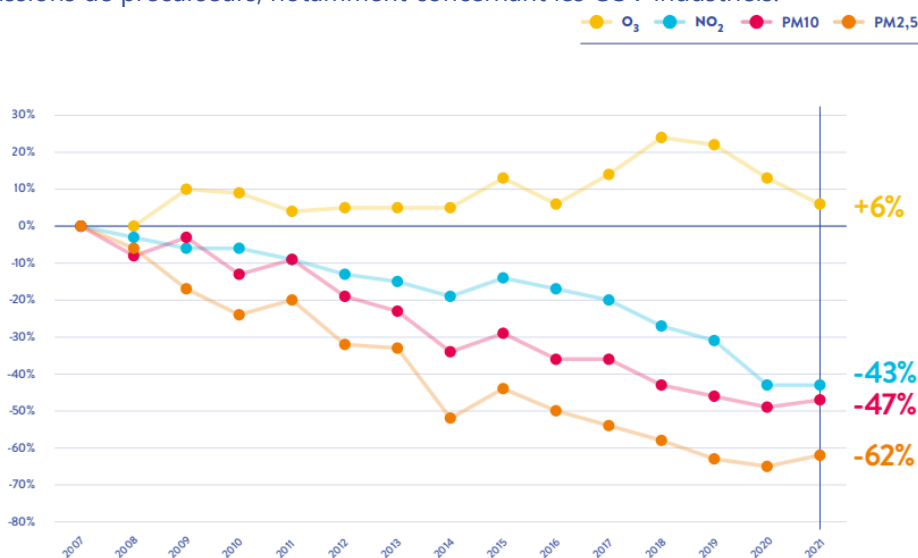


Figure 1 : Evolution des concentrations en polluants (moyennes annuelles) depuis 2007 sur la région AuRA

Le département du Rhône fait partie des départements qui comptent le plus de jours de vigilance pollution pour l'ozone avec l'Isère et la Haute-Savoie. La ZAG¹ de Lyon est particulièrement sujette à ces épisodes avec 106 jours de vigilance recensés depuis 2010.

L'exposition des populations et des écosystèmes à l'ozone reste donc importante sur ces dernières années et les préoccupations quant à ses impacts sur la santé et l'environnement ne font qu'accroître également. L'ozone troposphérique (à distinguer de l'ozone stratosphérique qui nous protège du rayonnement UV) est un gaz agressif lorsqu'il pénètre jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Des taux élevés peuvent provoquer toux, inconfort thoracique, essoufflement, irritations nasale et oculaire. La présence importante d'ozone peut également augmenter la sensibilisation aux pollens. Lorsque le taux ambiant d'ozone augmente, les études épidémiologiques ont démontré une élévation des indicateurs sanitaires (mortalité anticipée, etc.). Les enfants, les personnes âgées, les asthmatiques, les insuffisants respiratoires sont particulièrement sensibles à la pollution par l'ozone. En région Auvergne-Rhône-Alpes, l'ozone serait responsable de 1140 hospitalisations chaque année chez les plus de 65 ans².

L'ozone a également des effets sur l'environnement et le climat. Sa présence peut perturber la croissance de certaines espèces végétales, notamment en diminuant leur capacité de photosynthèse, et entraîner des baisses

¹ La ZAG, zone à risque « Agglomération » est une catégorie de zone administrative de surveillance de la qualité de l'air ambiant

² Source : <https://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr/les-actions-2022-du-plan-regional-ozone-a21170.html>

de rendement dans les cultures. Des études récentes ont montré qu'il peut également altérer les fonctions olfactives de certains insectes pollinisateurs et ainsi perturber le fonctionnement d'écosystèmes entiers.

L'ozone troposphérique est également un gaz à effet de serre et joue ainsi un rôle important dans le réchauffement climatique. Il arrive en troisième position, derrière le dioxyde de carbone et le méthane en termes de contribution à l'effet de serre au niveau du global. Mais le lien entre ozone et réchauffement climatique ne s'arrête pas là. Depuis quelques années, plusieurs études confirment que le changement climatique aura un effet pénalisant sur la pollution à l'ozone pour une grande partie de l'Europe continentale. L'INERIS prévoit ainsi « une augmentation prévisionnelle des concentrations d'ozone en été de l'ordre de 2 à 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne sur la période de l'étude ». Dans un contexte de réchauffement climatique global, l'amélioration des connaissances sur l'ozone est donc un enjeu majeur pour les prochaines années.

Dans ce cadre, l'ozone fait désormais partie des enjeux prioritaires de la Stratégie Eau-Air-Sol-Energie au niveau régional³.

Focus sur le plan régional ozone

Le plan régional sur l'ozone, débuté en 2022 pour une durée de trois ans, est une démarche volontaire pour lutter contre le seul polluant en augmentation en région Auvergne-Rhône-Alpes. Il est construit autour de **23 actions visant améliorer les connaissances sur l'ozone, à diminuer les émissions de ses précurseurs ainsi qu'à sensibiliser les acteurs publics et les citoyens à cette problématique complexe.**

L'élaboration du plan régional ozone a mobilisé un nombre important d'acteurs : collectivités territoriales, partenaires institutionnels et chambres consulaires, associations, services de l'État, opérateurs, acteurs économiques et fédérations, principaux représentants des secteurs d'activités du transport et de la mobilité, du bâtiment, de la forêt et de l'agriculture, de l'industrie et de l'artisanat ont répondu présents et apporté leur contribution. Les actions de ce plan régional ozone concernent l'ensemble des secteurs d'activité, les transports, l'agriculture et les forêts, les activités industrielles et artisanales ainsi que le secteur résidentiel et les bâtiments.

Atmo AuRA pilote quatre de ces actions, dont cette étude qui vise à améliorer les connaissances sur les précurseurs d'ozone en milieu industriel.

Plus d'infos : <https://www.dailymotion.com/video/x8oqx4v>

Si les effets de l'ozone sur la santé et l'environnement commencent à être connus, la complexité des mécanismes de formation, de transformation dans l'atmosphère et de transport de ce polluant secondaire rend difficile la prévision de l'évolution de ses concentrations dans les prochaines années. Une meilleure compréhension des mécanismes de formation de l'ozone sur notre région et le rôle des composés précurseurs est notamment nécessaire dans le but d'améliorer la prévision et les cartographies d'exposition mais également pour identifier les bons leviers d'actions qui permettront de réduire les concentrations d'ozone sur les territoires.

1.2 La chimie complexe de l'ozone

L'ozone n'est pas directement émis par des sources de pollution mais est produit chimiquement dans l'atmosphère. Qualifié ainsi d'espèce secondaire, il se caractérise par une chimie complexe encore mal comprise. Dépendante de la présence de composés précurseurs et de paramètres environnementaux divers, sa formation dans la troposphère fait intervenir des phénomènes non-linéaires. Ainsi, la diminution d'un précurseur de l'ozone n'entraîne pas systématiquement une diminution des concentrations d'ozone si les équilibres avec les autres paramètres ne sont pas respectés, sa concentration pouvant même dans certaines

³ <https://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr/plan-regional-ozone-r5088.html>

conditions augmenter. Par ailleurs, l'intensité du rayonnement ultraviolet jouant un rôle majeur dans les processus photochimiques, certaines parties de la région (zone de montagne et au sud) sont plus particulièrement sensibles.

L'ozone est une molécule relativement stable dont le temps de vie dans la troposphère va dépendre des concentrations de composés précurseurs mais également de la température et de l'ensoleillement. Le temps de vie de l'ozone dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques jours en été et à basse altitude, et de quelques mois en situation hivernale ou dans la haute troposphère.

Comme c'est le cas pour la pollution photo-oxydante en général, ce sont les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azote (NO_x) ainsi que les radicaux HO_x qui gouvernent la formation d'ozone aussi bien aux échelles locales et régionales qu'à l'échelle globale.

Le rôle des NO_x et des COV dans la formation d'ozone

La principale voie de formation de l'ozone se fait à partir de la photodissociation du dioxyde d'azote. Cette réaction aboutira à la formation d'une molécule de monoxyde d'azote et de l'oxygène atomique. Le monoxyde d'azote réagira alors très rapidement avec une molécule d'oxygène pour former une molécule d'ozone. La molécule d'ozone ainsi formée va réagir avec NO pour reformer NO₂. Le schéma de formation de l'ozone troposphérique en présence des NO_x est appelé le cycle de Leighton (Figure 2).

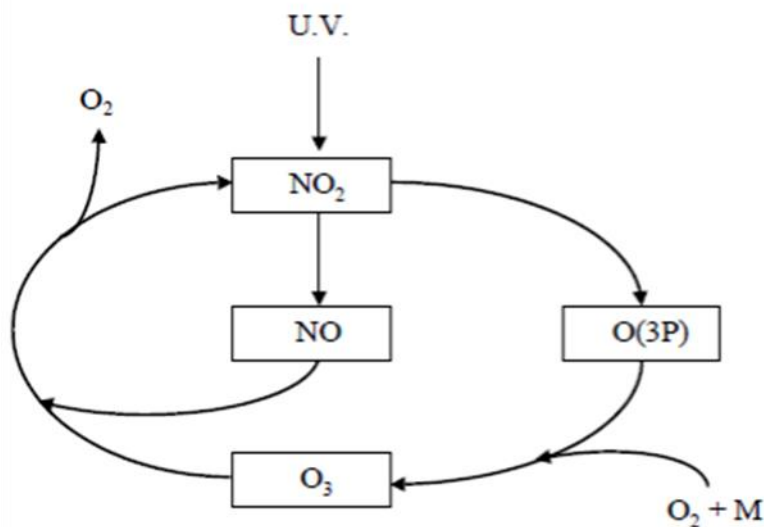


Figure 2 : Formation de l'ozone troposphérique en présence des NO_x et en absence des COV : le cycle de Leighton⁴

Ce cycle a un bilan nul dans lequel il n'y a pas de formation additionnelle d'ozone car chaque molécule d'ozone produite est immédiatement consommée.

En présence des COV, le cycle de Leighton est perturbé. En effet, ces derniers vont s'oxyder et former par la suite des radicaux peroxydes RO₂ et HO₂ qui convertiront NO en NO₂ sans consommer d'ozone. Cela provoquera alors une accumulation du niveau de l'ozone dans l'atmosphère (schéma rouge de la Figure 3).

⁴ Thèse de Baye Thera, 2021 : <https://theses.hal.science/tel-03601206/document>

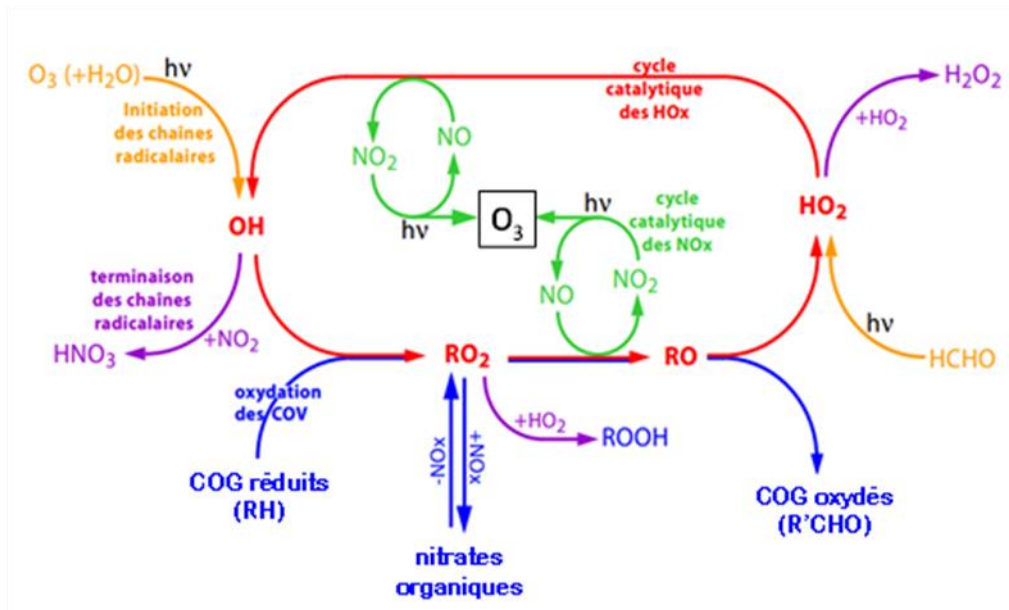


Figure 3 : Schéma des principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique et de l'oxydation des COV primaires

Les régimes chimiques influençant la production d'ozone

La relation entre l'ozone et ses précurseurs est non-linéaire et se décline par régime chimique dépendant des rapports COV/NOx. Celle-ci peut être représentée par un diagramme isoplèthe qui trace des iso concentrations maximales de l'ozone en fonction des concentrations initiales des NOx et des COV (Figure 4):

- **Le régime limité en NOx (ou saturé en COV).** Ce régime se caractérise par de faibles concentrations en NOx (COV/NOx >15). Il est généralement rencontré dans les zones rurales ou dans les zones loin des sources d'émissions des oxydes d'azote. Dans ces zones, la production d'ozone augmente avec celle des NOx et n'est que très peu perturbée par les variations des COV.
- **Le régime saturé en NOx (ou limité en COV).** Ce régime se caractérise par des concentrations élevées en NOx (COV/NOx <4). Il est généralement rencontré dans les zones urbaines et périurbaines. Dans ces situations, la production d'ozone diminue quand celle des NOx augmente, et inversement.
- **Le régime standard.** Dans ce régime, la production d'ozone dépend à la fois des concentrations des NOx et des COV. Donc une diminution des concentrations des NOx et/ou des COV peut entraîner une diminution du niveau d'ozone.

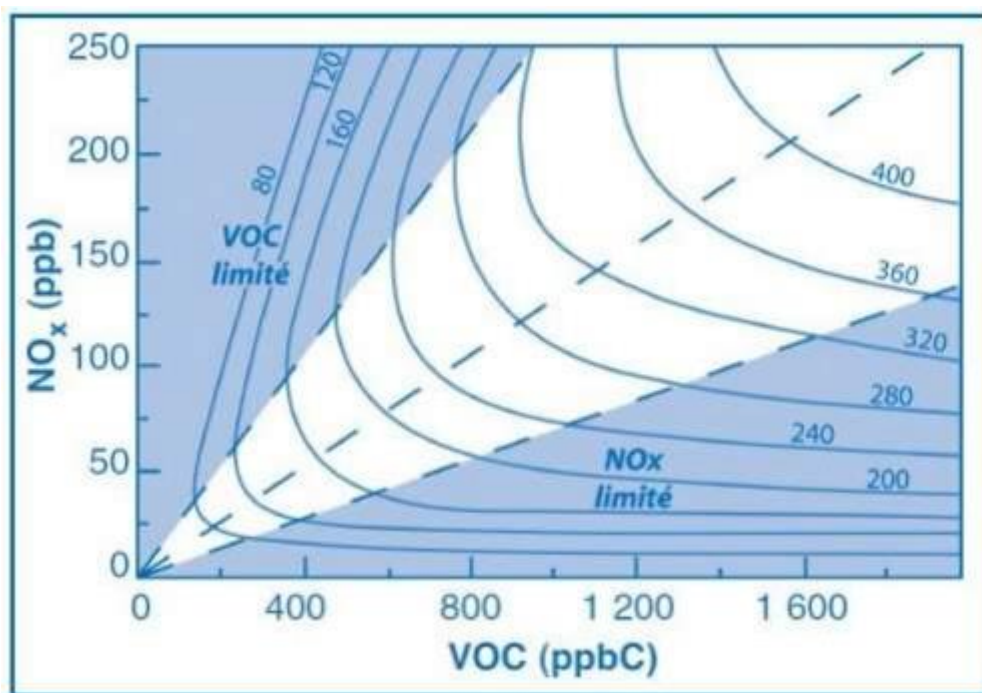


Figure 4 : Diagramme isoplèthe représentant les régimes chimiques de formation d'ozone⁵

Le niveau de l'ozone observé à la surface de la terre dépend de quatre facteurs principaux : (i) les émissions de ses précurseurs (principalement les NOx et les COV), (ii) les réactions photochimiques induisant la formation et la destruction de l'ozone ainsi que les flux actiniques qui contrôlent cette photochimie (chimie de l'ozone), (iii) le transport de l'ozone et de ses précurseurs loin des sources d'émissions (la dynamique) et enfin (iv) la perte des espèces chimiques par dépôt solide ou liquide. Tous ces facteurs dépendent individuellement des conditions météorologiques.

1.3 Les COV précurseurs d'ozone

Caractéristiques générales

La famille des Composés Organiques Volatils (COV) regroupe toutes les molécules organiques formées d'atomes d'hydrogène et de carbone (hydrocarbures) comme le benzène (C₆H₆) et le toluène (C₇H₈). Les atomes d'hydrogène sont parfois remplacés par d'autres atomes comme l'azote, le chlore, le soufre, les halogènes (brome, chlore, fluor, etc.), le phosphore ou l'oxygène (exemple des aldéhydes : R-CHO). En général, le méthane est exclu de cette grande famille de COV en raison de sa faible réactivité, de sa large présence naturelle dans l'air, de sa longue durée de vie dans l'atmosphère (12-15 ans) et de son impact sur le climat en tant que Gaz à effet de serre. De plus, il est pratiquement inerte du point de vue photochimique. On parle alors de COVNM : COV Non Méthaniques.

Les COV regroupent un grand nombre de composés aux propriétés physico-chimiques et réactivités variées. Selon leur structure moléculaire, ils sont classés en plusieurs familles parmi lesquelles on retrouve :

- Les **alcane**s : les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule C_nH_{2n+2}. Ils sont constitués de simples liaisons C-C et C-H. Ils sont stables en raison de leur faible réactivité.
- Les **alcène**s : les alcènes sont des hydrocarbures insaturés de formule C_nH_{2n} et caractérisés par la présence d'au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone.
- Les **alcynes** : les alcynes sont des hydrocarbures insaturés de formule C_nH_{2n-2} et caractérisés par la présence d'une triple liaison covalente entre deux atomes de carbone.

⁵ Rapport Atmo-AuRA 2020 sur l'ozone troposphérique : https://www.atmo-auvergnerhonealpes.fr/sites/aura/files/content/migrated/atoms/files/travauxozonetropospherique_connaissances_et_actions_juillet2020.pdf

- Les **composés aromatiques** : les composés aromatiques sont des composés dont les atomes forment des structures cycliques particulièrement stables comprenant le benzène, le toluène, les xylènes et les triméthylbenzènes. Cette structure cyclique est appelée cycle benzénique et possède des doubles liaisons délocalisées.
- Les **aldéhydes** : les aldéhydes sont les COV faisant partie du groupe des carbonylés, c'est-à-dire comportant un groupe carbonyle (CO). Leur formule générale est R-CHO.
- Les **cétones** : Les cétones sont également des COV faisant partie de la famille des carbonylés. Leur formule brute est R-CO-R'.
- Les **alcools** : ce sont les COV contenant la fonction R-OH.
- Les **acides carboxyliques** : ce sont des COV contenant la fonction R-COOH.

Les aldéhydes, les cétones, les alcools et les acides carboxyliques sont regroupés sous l'appellation COV_O pour COV oxygénés.

Réactivité chimique et PCOP

Selon leur nature chimique, les COV peuvent être particulièrement volatils et ainsi se retrouver sur des zones plus ou moins éloignées de leur lieu d'émission et entraîner des impacts directs ou indirects sur la santé humaine et sur les écosystèmes. Les effets des COV sur la santé sont très divers selon la nature des composés. Ils vont de la simple gêne olfactive à des risques d'effets mutagènes et cancérigènes (benzène) en passant par une irritation des voies respiratoires et une diminution des capacités respiratoires.

Dans l'air ambiant, seul le benzène fait l'objet d'une réglementation en termes de valeur limite (à l'échelle européenne) et d'objectif de qualité à respecter (fixée par la réglementation française). Ceux-ci sont fixés respectivement à 5 µg.m⁻³ et 2 µg.m⁻³.

Tous les COVNM (COV Non Méthaniques) n'ont pas la même réactivité dans l'atmosphère. La notion de "réactivité photochimique" a été construite pour donner une image du pouvoir de production d'ozone de chaque COVNM. Plus celle-ci est élevée, plus le COVNM participe aux mécanismes de formation d'ozone, mais la relation est loin d'être linéaire. Cette réactivité photochimique va dépendre de la famille chimique des composés mais également de la taille de sa chaîne carbonée.

Une méthode récente pour caractériser la réactivité photochimique est basée sur l'estimation de la contribution de chaque COVNM à la formation d'ozone dans une zone géographique déterminée, en prenant en compte les caractéristiques du milieu réactionnel (composition de l'air ambiant, caractéristiques des émissions). Cette méthode, extrêmement complexe, repose sur l'utilisation des modèles de chimie atmosphérique très sophistiqués et permet de déterminer le **Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique** d'un COVNM, **PCOP** [ou POCP en anglais]. L'éthylène étant un composé très actif dans les processus photochimiques et ses concentrations étant désormais bien connues, il sert de référence dans le calcul des PCOP des autres COVNM. Son indice PCOP est fixé à 100. Le PCOP d'un composé, noté i dans la formule, est défini par la formule suivante :

$$PCOP_i = 100 \times \frac{I_{COVi}}{I_{\text{éthylène}}}$$

où I_{COVi} est l'incrément d'ozone avec un COVi et I_{éthylène} est l'incrément d'ozone avec l'éthylène.

Une classification des PCOP peut être proposée :

- Pouvoir très élevé : PCOP > à 80
- Pouvoir élevé : PCOP de 60 à 80
- Pouvoir moyen : PCOP de 40 à 60
- Pouvoir faible : PCOP de 10 à 35
- Pouvoir très faible : PCOP <10

Compte tenu du rôle majeur joué par les COV dans les processus de formation de l'ozone, la directive européenne recommande la surveillance de 31 COV précurseurs d'ozone (Annexe 1). À la suite d'une mise à

jour de cette directive en 2022, la recommandation en termes de surveillance des COV précurseurs d'ozone concerne désormais 45 composés (Annexe 2).

Selon les modèles et méthodologies utilisés par les différents organismes et laboratoires de recherche, le PCOP de chaque COV peut varier légèrement. Dans cette étude, différentes valeurs de PCOP ont été recensées dans la littérature mais c'est finalement la **valeur de PCOP maximale** retrouvée dans la littérature qui a été considérée.

Le tableau ci-dessous présente les PCOP de 42 COV précurseurs d'ozone, identifiés dans différents travaux. Il est intéressant de noter que **le benzène qui est le seul COV possédant une valeur réglementaire à respecter dans la directive de la qualité de l'air ambiant, compte tenu de ses effets sur la santé, a une PCOP moins importante que le toluène, les aromatiques ou encore les aldéhydes.**

Tableau 1: Liste de 42 COV d'intérêt et leur PCOP

Espèce	PCOP max	Famille	COV oxygénés (réseau MERA)	DIR européenne	Substances anthropiques et biogéniques prioritaires (selon étude sur le rôle des COV dans la formation de l'ozone 2021)
n-butane	35	Alcanes		X	X
n-heptane	49	Alcanes		X	
n-hexane	48	Alcanes		X	
n-pentane	40	Alcanes		X	
Isopentane	41	Alcanes		X	
Isobutane	31	Alcanes		X	
octane	45	Alcanes		X	
Propane	18	Alcanes		X	
Ethane	12	Alcanes		X	
iso-octane	30	Alcanes		X	
Isoprene	173	Alcènes		X	X
Cis-2-butene	165	Alcènes		X	
1,3-Butadiene	120	Alcènes		X	
Ethylene	100	Alcènes		X	
Propene	112	Alcènes		X	X
Trans-2-butene	173	Alcènes		X	
Cis-2-pentene	145	Alcènes		X	
Trans-2-pentene	145	Alcènes		X	
1-butene	108	Alcènes		X	
1-Hexene	92	Alcènes		X	
1-pentene	98	Alcènes		X	
methanol	21	Alcools	X		
ethanol	45	Alcools	X		
isopropanol	22	Alcools	X		
2-Methyl-3-buten-2-ol	NR	Alcools	X		
Acetylene	28	Alcynes		X	
acetaldehyde	69	Aldéhydes	X		X
butanal	NR	Aldéhydes	X		
methacroleïne	136	Aldéhydes	X		

formaldéhyde	78	Aldéhydes			X
1,3,5-Triméthylbenzène	141	Aromatiques		X	X
1,2,4-Triméthylbenzène	137	Aromatiques		X	X
1,2,3-Triméthylbenzène	127	Aromatiques		X	X
m-xylène	111	Aromatiques		X	
p-xylène	106	Aromatiques		X	
o-xylène	105	Aromatiques		X	X
Toluène	77	Aromatiques		X	
Benzène	33	Aromatiques		X	
Ethylbenzène	81	Aromatiques		X	
Méthylvinylcétone	18	Cétones	X		
Méthylethylcétone	18	Cétones	X		X
acetone	4	Cétones	X		

Sur une zone spécifique sur laquelle on dispose de données d'émissions, il est également possible de déterminer un indicateur du **potentiel réel de formation d'ozone des composés, ou OFP** (Ozone Formation Potential) en calculant le produit des émissions par le PCOP pour chacun des COV. Ce calcul fournit un bon indicateur de la capacité réelle de formation d'ozone d'un composé en particulier sur une zone spécifique. Cet indicateur sera expliqué plus en détail plus loin dans le rapport.

1.4 Le sud lyonnais, une zone sensible à l'ozone

Les émissions de COV

Les COV sont émis par des sources très nombreuses et variées, d'origine naturelle ou anthropique. En 2019, les émissions de COVNM totaux sur la région AuRA ont atteint 278 kt⁶ dont plus de 2/3 sont d'origine biogénique (forêts, zones cultivées, prairies...).

Les rejets de COVNM d'origine anthropique sont majoritairement issus du secteur résidentiel (63%) avec le chauffage au bois individuel et l'utilisation de peintures, produits d'entretien ou solvants ménagers. Le reste des émissions provient presque exclusivement de l'industrie (24%) et est émis par les traitements de surfaces, l'usage de solvants ainsi que par les procédés industriels.

Sur le territoire régional, les émissions de COVNM anthropiques se concentrent principalement dans les grandes agglomérations (Lyon, Grenoble, Saint-Etienne, Valence...) et dans des zones où sont implantées les industries chimiques, plastiques, de traitement de surface, etc. (vallée de la chimie, vallée de l'Arve), à l'inverse des COV biogéniques dont les émissions se concentrent surtout en milieu rural dans des territoires fortement boisés comme dans le Parc Naturel Régional du Livradois Forez ou dans le Parc Naturel Régional du Vercors.

⁶ Source : Inventaire Atmo-AuRA v89 2019

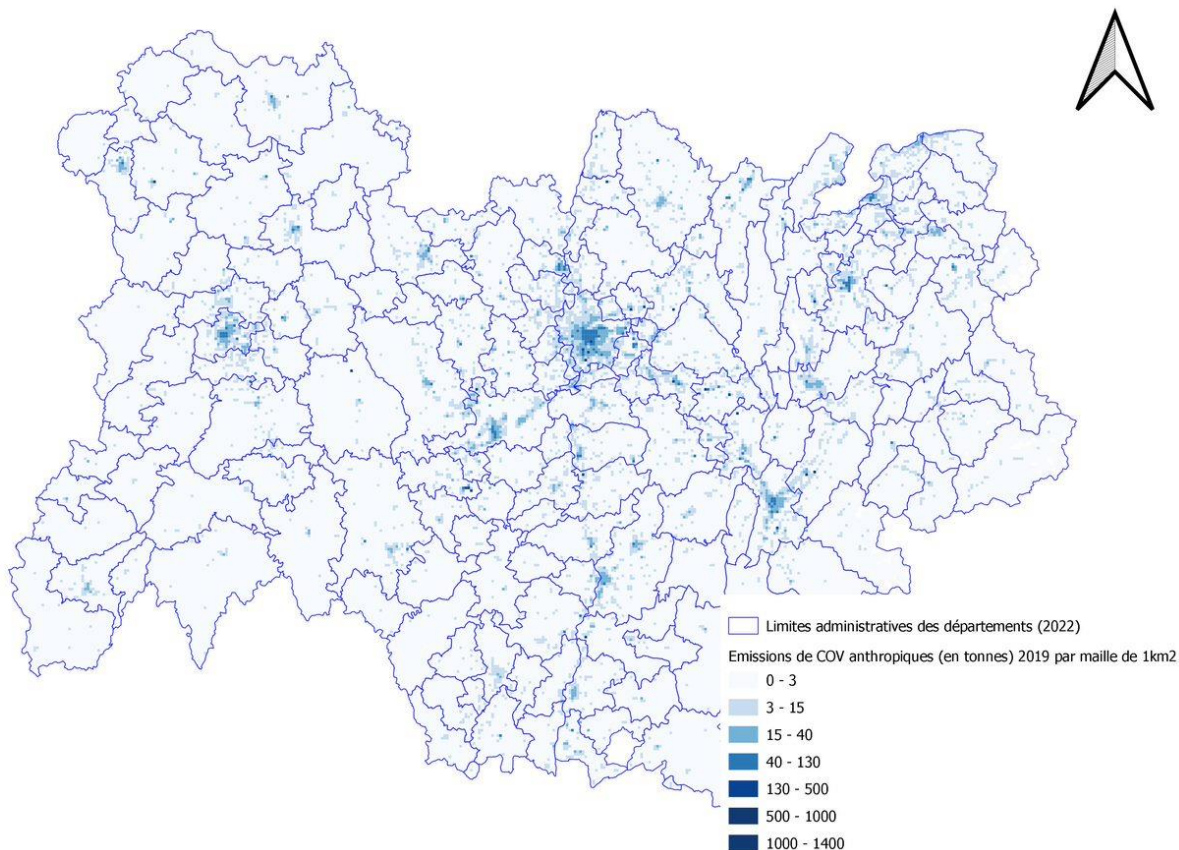


Figure 5 : Emissions de COVNM d'origine anthropique par maille de 1km²

L'agglomération de Lyon arrive en première position en termes d'émission de COVNM avec 8 kt rejetées en 2020, devant la métropole de Saint-Etienne qui en rejette trois fois moins⁷.

La vallée de la chimie

La zone industrielle du sud lyonnais s'étend sur 14 communes dont celles de Feyzin, Saint-Fons, Pierre-Bénite, Irigny et Solaize. C'est une zone multi-émettrice caractérisée par une part importante d'émissions issues du secteur industriel. La « Vallée de la chimie » est le 1^{er} pôle de recherche et développement en France dans le domaine de la chimie et comprend également de nombreuses entreprises spécialisées dans les secteurs de la production d'énergie et de l'environnement.

Dans un contexte local où des installations industrielles côtoient une population riveraine importante, le sud de l'agglomération lyonnaise est une zone qui nécessite une surveillance particulière, notamment en termes de qualité de l'air. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes s'engage depuis plusieurs années dans la surveillance de cette zone avec la mise en place d'un programme de surveillance spécifique pour les 31 COV précurseurs d'ozone, les dioxines et métaux-lourds ainsi que les polluants réglementés PM₁₀, NO_x et SO₂. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes dispose ainsi d'un historique de mesures conséquent sur ce secteur.

De plus, lors d'une précédente étude⁸, l'analyse du potentiel de formation sur l'ensemble de la région a montré que les COV d'origine anthropique émis sur la zone du sud lyonnais avaient un rôle très important dans la formation d'ozone au niveau régional, comme l'illustre la figure suivante.

⁷ Chiffres issus de l'inventaire Atmo AURA, classification globalecten 6.

⁸ Atmo Aura (2023) Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique

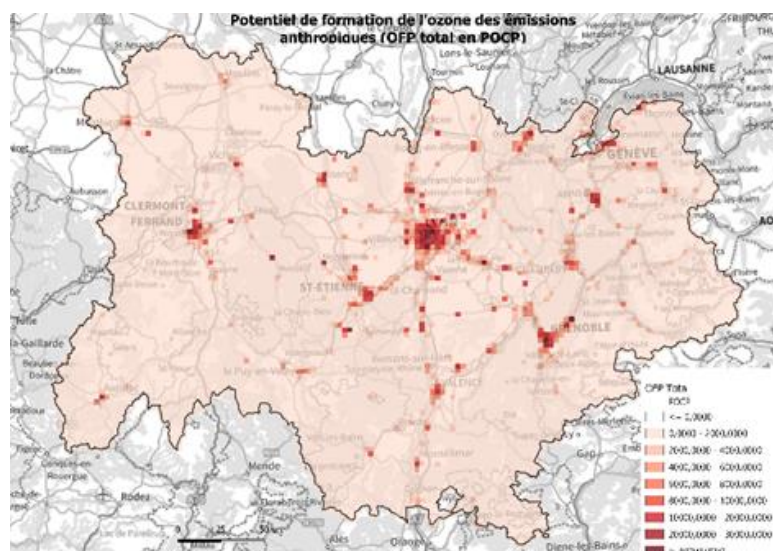


Figure 6 : Carte du potentiel de formation de l'ozone calculée à partir des coefficients PCOP et des émissions anthropiques sur la région AuRA

La zone du sud lyonnais est également une zone « sensible » à l'ozone. C'est en effet l'agglomération qui compte le plus grand nombre de jours concernés par une vigilance ozone sur les dix dernières années.

Pour ces différentes raisons, la **zone d'activité industrielle du sud lyonnais s'avère ainsi être un choix pertinent pour la réalisation de cette étude sur les COV précurseurs d'ozone en milieu industriel.**

1.5 Objectifs de l'étude

Cette étude s'inscrit dans la démarche globale d'amélioration des connaissances portée par le plan régional sur l'ozone, en explorant **la présence de COV précurseurs d'ozone dans un environnement industriel émetteur de ces substances.**

L'objectif de ces mesures est également de compléter différents dispositifs de mesures d'ores et déjà en place en région Auvergne-Rhône-Alpes, dans un objectif de caractérisation de l'exposition des populations et d'évaluation d'impact sanitaire :

- L'observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance (réseau MERA), à travers lequel des mesures de COV sont réalisées depuis 2010 sur des zones rurales éloignées de toutes influences. Ce dispositif est porté par le ministère en charge de l'Environnement, par le Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie et Environnement (CERIEE) de l'Institut Mines-Télécom (IMT) Nord Europe et par le LCSQA. Il cible spécifiquement la mesure de 10 COV oxygénés à haut potentiel de formation d'ozone : des aldéhydes (acétaldéhyde, butanal, méthacroléine), des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, 2méthyl3butène2ol) et des cétones (MVK, MEK, acétone).
- Les mesures de COV réalisées en continu depuis 2010 sur 3 sites de mesure du sud lyonnais qui concernent les 31 COV précurseurs d'ozone préconisés par la Directive européenne.
- Les mesures réalisées dans le cadre d'études ponctuelles, comme par exemple sur le secteur de la zone industrialo-portuaire de Salaise-Salons dans le Nord-Isère.

Cette étude alimente les travaux sur les précurseurs d'ozone en **investigant de nouveaux composés, de nouveaux sites de mesure sur la zone ainsi qu'une technique de mesure innovante et expérimentale, la mesure aéroportée.**

2. Méthodologie de l'étude

2.1 Moyens de mesures

Cette étude sur les COV précurseurs d'ozone en milieu industriel est construite autour de deux campagnes de mesures avec des prélèvements par tubes passifs réalisés sur la zone du sud lyonnais en 2022. La réalisation de mesures en été et en hiver nous permet à la fois de caractériser le rôle et l'impact des variations météorologiques sur les concentrations mesurées tout en estimant les niveaux moyens annuels, 8 semaines de mesures étant la durée minimale pour avoir une telle estimation.

Les deux campagnes de mesures ont été réalisées aux dates suivantes :

- Campagne estivale : du 13/07/2022 au 10/08/2022
- Campagne hivernale : du 17/11/2022 au 15/12/2022

En complément de ses prélèvements par tubes passifs, des mesures par canister ont également été réalisées sur une journée, en été et en hiver, sur un des principaux sites industriels du secteur situé à proximité d'un des sites de mesure équipés d'un tube passif. L'objectif des mesures par canister était d'effectuer des mesures au sol puis par technique aéroportée, en effet une mesure passive ne peut pas être réalisée avec un prélèvement en mouvement.

Des mesures par tubes à diffusion passive

Des mesures par prélèvement passif ont été réalisées lors de deux campagnes, permettant de caractériser les niveaux globaux sur plusieurs sites de la zone en été et en hiver. Ces prélèvements ont été réalisés sur 12 sites de mesures sélectionnés et répartis sur l'ensemble de la zone, à l'aide de tubes à diffusion passive de type Radiello130 et Radiello 165 (pour les aldéhydes).

La durée d'exposition des tubes est d'une semaine pour les aldéhydes et de deux semaines pour les tubes 130.

Le tube (ou cartouche) est un tube filet en acier inoxydable rempli de charbon actif. Les composés organiques volatils sont piégés par adsorption, désorbés par disulfure de carbone puis sont analysés en laboratoire par la chromatographie gazeuse capillaire (détecteur à ionisation de flamme «FID»).

Ils fournissent une **concentration moyenne** sur la période d'exposition.

Cette technologie est utilisée de longue date pour pouvoir multiplier les points de mesure à un coût bien moindre que les analyseurs automatiques.



Figure 8: Exemple de tube à diffusion passive

Des mesures par canister

Des mesures instantanées par canister ont également été réalisées à proximité directe d'une des industries du secteur afin de connaître les concentrations très proches de la source d'émission.

Le canister est un récipient de plusieurs litres en inox inerte mis sous dépression. Le canister, une fois rempli jusqu'à rétablissement de la pression atmosphérique, est envoyé en laboratoire pour analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).



Figure 9: Photo d'un canister

Un prélèvement instantané, d'une durée de 30 min a été réalisé, en été et en hiver sur une journée lors des deux campagnes de mesure, sur un site situé à l'intérieur de l'enceinte d'un des industriels du secteur.

En complément de ce prélèvement par canister au sol, il s'agissait également d'expérimenter la mesure par canister aéroporté à l'aide d'un drone, au plus proche de la source d'émissions.

De telles mesures, innovantes et expérimentales, doivent permettre d'obtenir un profil de composés au plus proche de la source, se rapprochant ainsi encore davantage de mesures dites « à l'émission ». Elles pourraient notamment permettre d'identifier le profil des composés émis à hauteur de cheminée et présents dans l'air avant que les réactions photochimiques n'opèrent (ou au tout début de celles-ci).

2.2 Sites de mesures

Les sites de mesures ont été choisis afin de répondre à l'objectif de l'étude. Il s'agissait de caractériser les niveaux de COV précurseurs d'ozone sur la zone spécifique du sud lyonnais, caractérisée par une activité industrielle importante. Parmi les 12 sites de mesures, 10 ont été placés à **proximité directe** des entreprises les plus émettrices du secteur, celles dont les émissions sont recensées dans la base IREP⁹. Les sites choisis sont placés à l'extérieur des enceintes des établissements mais au plus proche des infrastructures, afin de se rapprocher au plus près des émissions. **Les sites ne sont pas choisis pour caractériser l'exposition des populations.** Une attention particulière a été portée sur l'absence de voie de circulation importante à proximité, de façon à éviter que cette source n'influence directement les mesures.

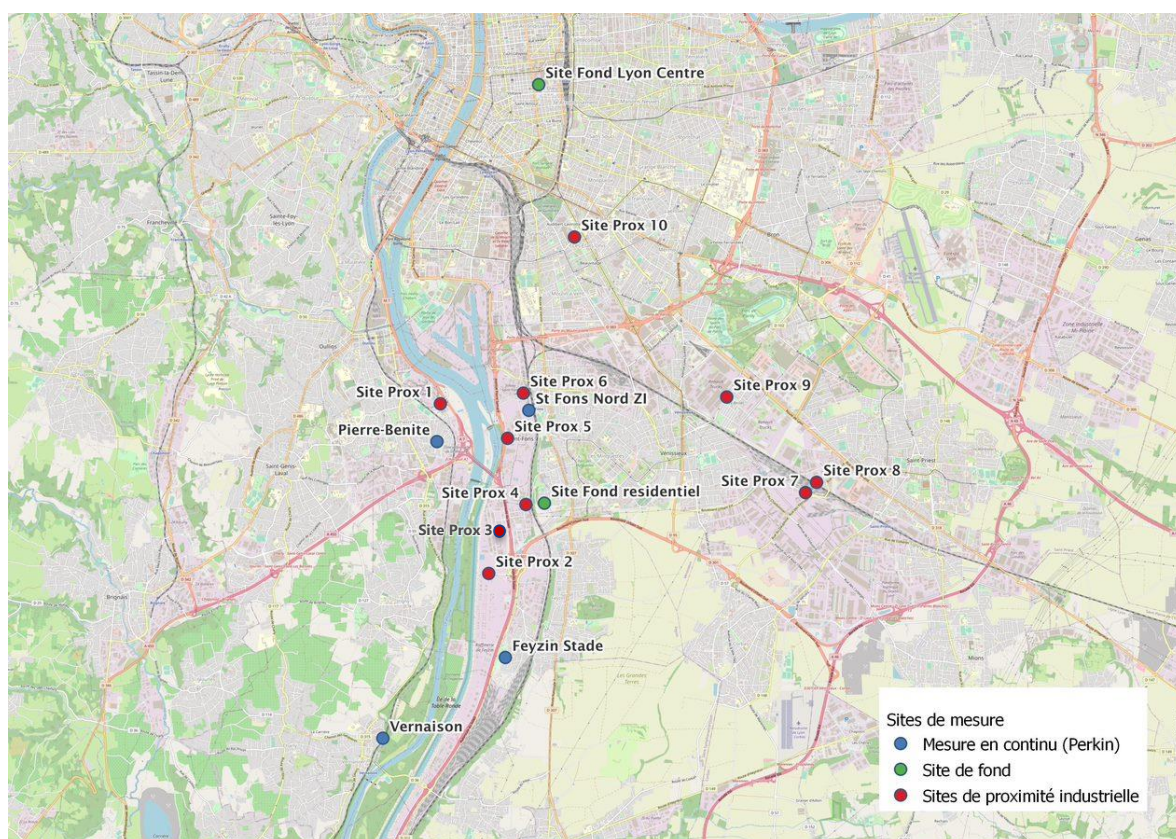


Figure 9 : carte des sites de mesure de l'étude

⁹ <https://www.georisques.gouv.fr/risques/registre-des-emissions-polluantes>

En plus des 10 sites de proximité industrielle, deux autres points de mesures ont été placés en zone de fond urbain afin de disposer de niveaux de référence pour comparer les résultats des mesures. Un de ces points se situe dans la zone du sud lyonnais, au milieu d'un quartier résidentiel et le second se situe dans le centre-ville de Lyon au niveau de la station fixe de Lyon Centre.

Les mesures par canister ont été réalisées au niveau d'une industrie située à proximité du site n°6.

2.3 Choix des composés mesurés

La famille des COV comprend de nombreux composés. Afin de sélectionner les composés les plus pertinents à mesurer dans le cadre de ces travaux sur les précurseurs d'ozone en milieu industriel et de façon à respecter le dimensionnement financier de l'étude, une sélection des composés pertinents à mesurer a été réalisée. Cette sélection s'est basée sur une liste élargie de COV d'intérêt définie à partir des éléments suivants :

1. Les 31 COV précurseurs d'ozone listés par la directive européenne
2. Les COV oxygénés dont le suivi est recommandé par le dispositif MERA
3. Les COV à suivre en priorité selon le rapport d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes sur les précurseurs d'ozone en région¹⁰
4. Les composés potentiellement présents sur la zone :
 - a. Les composés identifiés à travers les mesures en continu,
 - b. Les composés indiqués par les industriels du secteur au travers d'une « enquête »,
 - c. Les composés identifiés à travers une étude de documents techniques concernant les établissements industriels du secteur et leurs potentiels rejets,
5. Les composés retrouvés dans les précédentes études réalisées en proximité industrielle.

Cette liste a ensuite été croisée avec les potentiels de formation d'ozone (PCOP et OFP) pour obtenir un classement des composés par ordre. Cette classification a finalement été croisée avec la liste des composés mesurables par les moyens de mesure de l'étude (tube à diffusion passive et canister) pour définir la liste finale des composés mesurés.

Pour les trois premiers éléments de méthodologie cités ci-dessus, la liste des composés concernés est présentée dans le Tableau 1. Pour les deux derniers éléments, la démarche est explicitée ci-après.

Identification des composés potentiellement présents sur la zone

a) Les composés identifiés dans l'historique de mesures du secteur

Dans le cadre de la surveillance de la plateforme industrielle du sud lyonnais, les mesures de COV en continu ont débuté en 2004 avec l'installation d'un analyseur en continu à proximité de la raffinerie de Feyzin. Cet analyseur en continu permet de détecter et de quantifier les 31 COV précurseurs d'ozone (Annexe 1) en temps réel et avec un pas de temps horaire grâce à une technologie de mesure par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme. Par la suite, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes s'est équipé de 2 analyseurs supplémentaires qui ont été placés sur des sites de mesure sur les communes de Vernaison et Pierre-Bénite en 2008 et 2009. En 2019, l'analyseur situé sur le site de Pierre-Bénite a été déplacé sur la zone industrielle de Saint-Fons mais le camion laboratoire contenant l'analyseur a été volé en avril 2021. Depuis cette date, le dispositif de surveillance ne comprend donc plus que deux sites de mesures.

¹⁰ Atmo Aura (2023) Rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique en région Auvergne Rhône-Alpes



Figure 10 : Carte et calendrier du dispositif de surveillance du sud lyonnais et calendrier des mesures de COV précurseurs (analyseurs en continu)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	
Feyzin Stade																				
Vernaison																				
Pierre-Benite																				
Saint-Fons																				

Les mesures réalisées sur le secteur depuis plus de 15 ans constituent une base de données importante sur la présence des COV dans le sud lyonnais.

Moyennes annuelles

Les concentrations totales (somme des 31 COV) en moyenne annuelle sur le site de Feyzin ZI sont 4 à 6 fois plus élevées que celles sur les sites de Vernaison et de Pierre-Bénite et 2 fois plus élevées que celles sur le site de Saint-Fons en 2020, **montrant une variabilité importante des concentrations sur le secteur**. Sur le site de Feyzin, on observe une tendance à la baisse sur les dix dernières années. Sur le site de Vernaison et de Pierre-Bénite, les concentrations moyennes ont assez peu varié sur les différentes années de mesure. Si la tendance est bien à la baisse sur le site de Feyzin pour presque tous les composés, **elle est moins marquée, voire inexistante pour certains composés**. C'est le cas du **propane** qui présente une moyenne annuelle proche de celle de 2004.

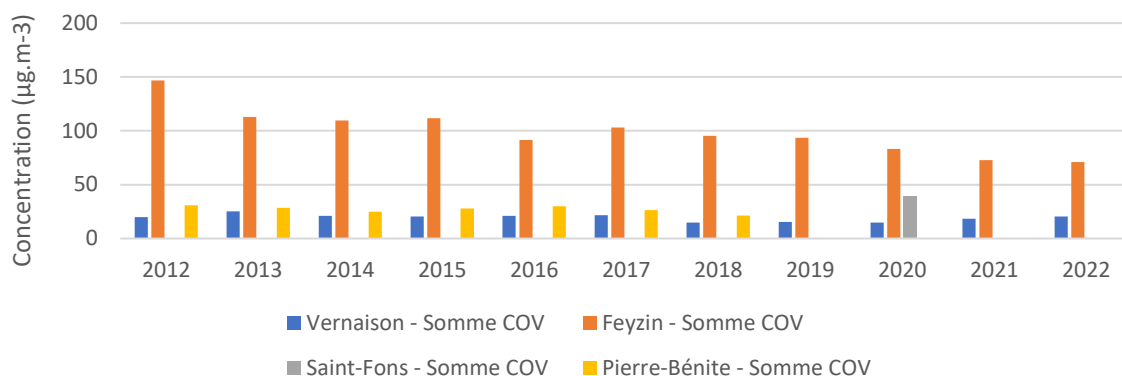


Figure 11 : Somme totale des COV sur les 10 dernières années mesurés sur les sites du sud lyonnais

Pour la grande majorité des composés, comme **le benzène**, le site de Feyzin ZI présente des concentrations beaucoup plus élevées que les autres sites (cf. Figure 12). Notons que sur le site de Feyzin, la valeur limite pour le benzène est respectée chaque année depuis 2007. L'objectif de qualité, fixé à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$, a quant à lui été dépassé chaque année, sauf en 2021 et 2022. Sur les autres sites, ces valeurs de référence n'ont jamais été atteintes en moyenne annuelle.

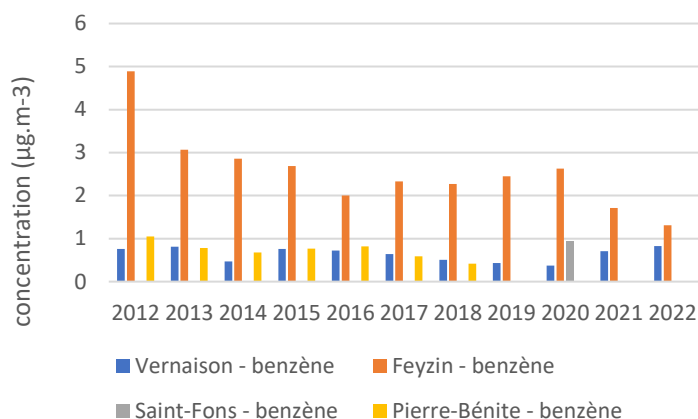


Figure 12 : Moyennes annuelles en benzène sur les 4 sites de mesure du sud lyonnais depuis 2012

Quelques composés se répartissent différemment. Pour l'**acétylène**, les 4 sites de mesures présentent des valeurs similaires, celles du site de Feyzin étant légèrement inférieures à celles mesurées sur les autres sites. Pour l'**isoprène**, c'est le site de Vernaison qui présente des valeurs plus élevées que les autres. L'isoprène est le COV biogénique (COVb) majoritaire (71% des émissions des COVb) et les COV biogéniques représentent plus de 70 % des émissions de COV totales sur la région. Les concentrations plus élevées mesurées sur le site de Vernaison pourraient ainsi être liées à la présence de sources biogéniques plus importantes sur cette zone. Pour autant, les sources anthropiques d'isoprène peuvent également être nombreuses en zone urbaine (industries chimiques).

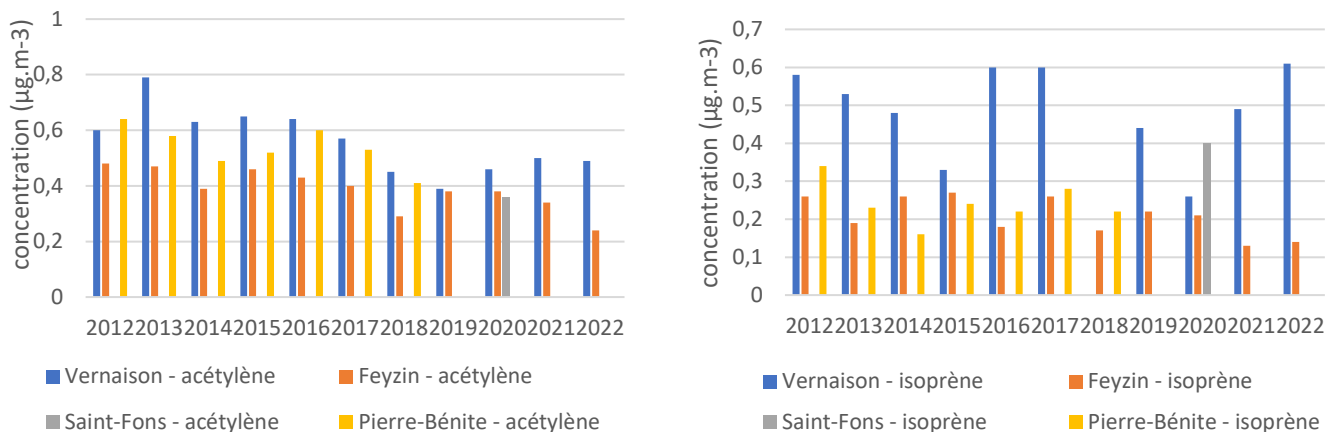


Figure 13 : Moyennes annuelles en acétylène (à gauche) et isoprène (à droite) sur les 4 sites de mesure du sud lyonnais depuis 2012

Profils analytiques

Les concentrations journalières mesurées sur les 10 dernières années varient significativement d'un composé à l'autre et d'une année à l'autre, dans une gamme allant de quelques dixièmes de $\mu\text{g.m}^{-3}$ à plusieurs centaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$. Afin d'étudier les profils analytiques, les données de l'année 2018 sont retenues.

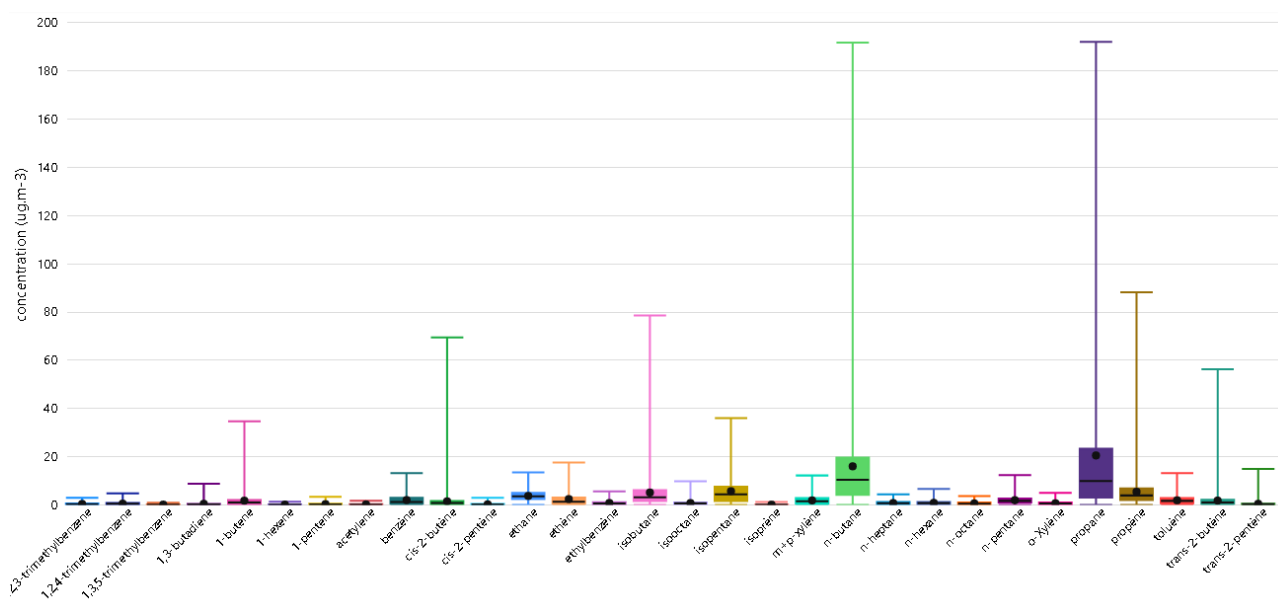


Figure 15 : Profil analytique sur site de Feyzin en 2018 (données journalières)

Sur le site de Feyzin ZI et en moyenne sur les 10 dernières années, les composés qui présentent les concentrations les plus élevées sont **le propane et le n-butane** avec des moyennes annuelles pouvant dépasser les $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ et des moyennes journalières de plusieurs centaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ mesurés ponctuellement. Le **propène, l'isobutane, le benzène, les butènes** peuvent également présenter ponctuellement des concentrations journalières élevées, de plusieurs dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$.

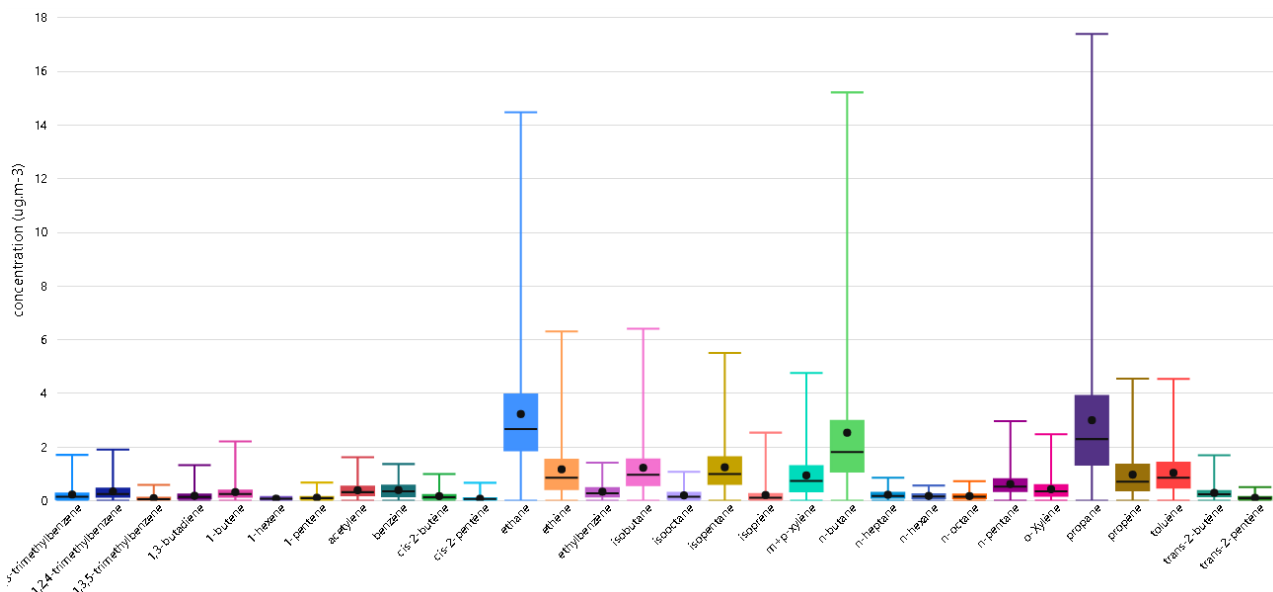


Figure 16 : Profil analytique sur site de Pierre-Bénite en 2018 (données journalières)

Sur le site de Pierre-Bénite, les concentrations varient moins d'un composé à l'autre avec des moyennes sur les 10 dernières années comprises entre 0,5 et 6 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations journalières en **n-butane**, **éthane**, **propane** et **propène** sont plus élevées que les autres composés. Une valeur maximale en moyenne journalière de 215,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ a été atteinte pour le propène en 2016.

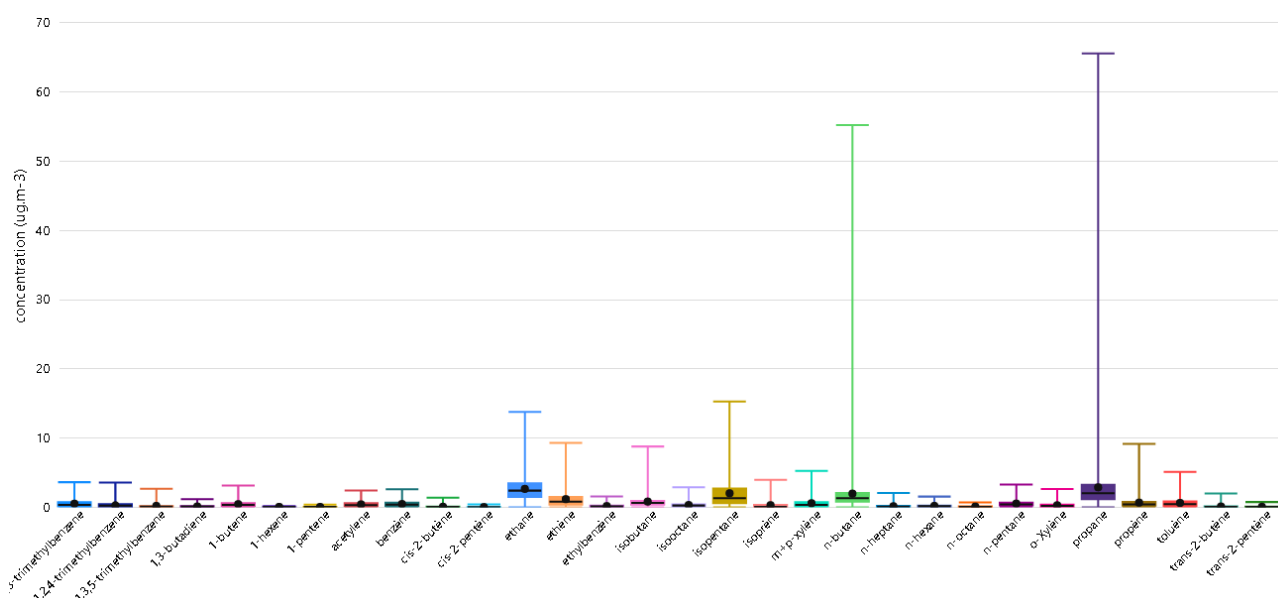


Figure 17 : Profil analytique sur site de Vernaison en 2018 (données journalières)

Sur le site de Vernaison, les concentrations en moyenne annuelle sont plus basses et plus homogènes d'un composé à l'autre. Les moyennes des concentrations journalières sur les 10 dernières années varient entre 0 et 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et les maxima horaires ne dépassent pas 70 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Ces observations concernent également les mesures réalisées sur le site de Saint-Fons Nord ZI entre 2019 et 2021.

Sur le site de Vernaison, les concentrations horaires varient entre 0 et 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$ généralement. De rares pics plus élevés (200 $\mu\text{g.m}^{-3}$) surviennent en journée pour le butane, le propane et de façon plus anecdotique le propène.

Les mesures en propane et butane sur les autres sites de la zone ne présentent pas les mêmes profils horaires, ce qui suggère que ces pics sont à mettre en relation avec une activité particulière en proximité du site, la rose de pollution indique que les concentrations les plus élevées sont atteintes par vent de sud -sud ouest.

☞ Suite à l'exploitation des données de COV en continu par les analyseurs dans le sud lyonnais sur les dix dernières années, certains composés se distinguent de par leur présence sur l'ensemble des sites ou de par leurs concentrations qui peuvent être ponctuellement élevées : **le propane, le propène, le butane, le benzène, le 1,3-butadiène et dans une moindre mesure l'éthylène et l'éthane**. D'une manière générale, ce sont les familles chimiques des alcanes et des alcènes qui semblent prépondérantes dans ces données. Parmi ces deux familles, les **alcènes ont des PCOP particulièrement élevés et apparaissent donc prioritaires** dans le cadre de notre étude.

Estimation d'un OFP

L'OFP est un indicateur localisé et ponctuel permettant de connaître le potentiel de formation d'ozone d'un composé en particulier sur une zone spécifique et sur une période donnée. Il est calculé en multipliant une valeur d'émission avec la valeur de PCOP. Pour les 31 COV de la directive européenne, mesurés depuis de nombreuses années sur la zone du sud lyonnais, en l'absence de données d'émissions, une estimation de l'OFP a été effectuée à partir des concentrations moyennes journalières mesurées pour l'année 2018 sur le site de Feyzin ZI, de Pierre-Bénite et Vernaison et pour l'année 2020 sur le site de Saint-Fons Nord ZI (seule année disponible sur ce site). Cette estimation permet de dresser une liste de composés prioritaires, en tenant compte non seulement des niveaux de concentration mais également de leur potentiel de création d'ozone.

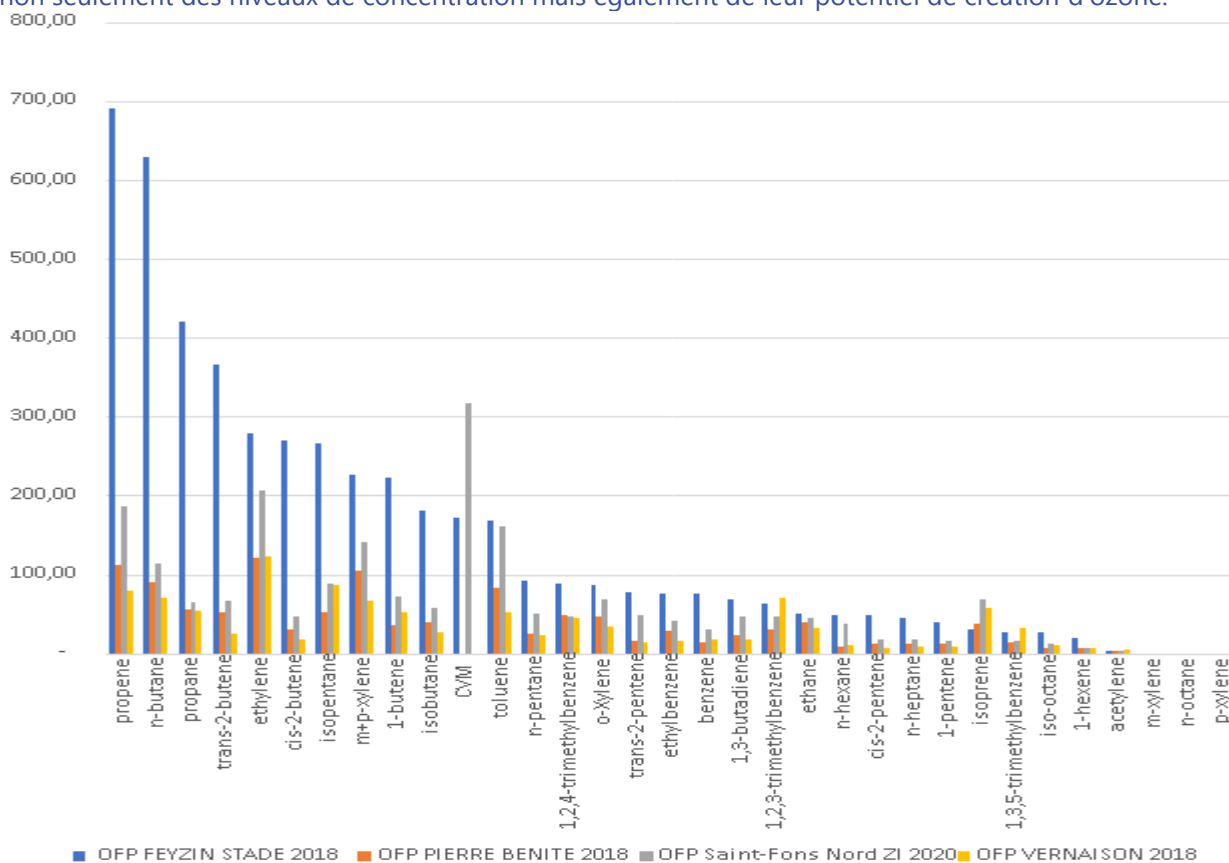


Figure 19 : OFP calculés à partir des concentrations mesurées en moyenne sur 2018 (Feyzin, Vernaison et Pierre-Bénite) et 2020 (Saint-Fons)

Les OFP varient d'un composé à l'autre et d'un site à l'autre, dépendamment des concentrations mesurées sur les sites.

Sur la base des concentrations mesurées sur le sud lyonnais et l'estimation d'un OFP, les composés prioritaires sont **le propène, le n-butane, le propane, l'éthylène, le trans-2-butène, le 1-butène, le m+p xylène, le**

propane, le toluène et le cis-2-butène. Le site de Saint-Fons Nord ZI fait apparaître également l'importance du chlorure de vinyle monomère.

Pour la sélection des composés mesurés, le calcul de l'« OFP » sur le site de Feyzin ZI a été retenu comme critère. Il est cependant important de noter que cet OFP estimé reste un indicateur. En effet, il est défini ici à partir des concentrations moyennes annuelles, qui en réalité varient significativement selon les périodes de l'année. De plus, certains COV étant particulièrement réactifs, les concentrations au niveau d'un site de mesure illustrent les niveaux retrouvés à une certaine distance des sources et donc après qu'une grande partie des réactions photochimiques aient eu lieu. Elles ne sont donc pas représentatives de ce qui est émis au niveau des sources et de ce qui va réellement contribuer à la formation de l'ozone sur le secteur. Le calcul de l'OFP à partir des émissions semble plus pertinent ; mais il faudrait pour cela que les données d'émissions soient davantage précises et quantitatives qu'elles ne le sont aujourd'hui. Des travaux d'amélioration de l'inventaire des émissions concernant les COV sont ainsi à envisager.

b) Collecte des informations disponibles concernant les émissions des industriels du secteur

L'identification des composés potentiellement présents sur la zone du sud lyonnais par les rejets industriels a été réalisé en deux étapes. Pour commencer, certains industriels du secteur, identifiés dans la base IREP ont été questionnés par mail concernant l'utilisation ou le rejet de composés spécifiques au niveau de leurs établissements.

En parallèle, une analyse de la littérature concernant les émissions des établissements en question a également été réalisée. Celle-ci s'est principalement appuyée sur la consultation de documents techniques (fiches des installations classées accessibles sur le portail Géorisques), les fiches de données de sécurité pour les substances utilisées sur place ainsi que le site internet des établissements en question. Pour chacun des composés, sa présence potentielle sur le territoire, du fait de l'activité industrielle, a pu être définie.

☞ Les composés suivants ont été cités par les industriels du secteur ou identifiés comme potentiellement rejetés par les établissements, soit en tant que substance utilisée directement dans les procédés industriels soit en tant que sous-produit : **benzène, toluène, xylènes, triméthylbenzènes, alcool isopropylique, cyclohexane, n-hexane, éthanol, méthanol.**

Composés identifiés dans d'autres campagnes de mesure de COV en milieu industriel

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes réalise des mesures de COV en milieu industriel depuis de nombreuses années. Ces mesures ont lieu dans le cadre d'études de zone, d'études « Air et Santé » ou encore dans le cadre de campagnes de mesure en proximité de sources industrielles spécifiques. Si ce n'est pas le cas pour toutes ces études, les COV précurseurs d'ozone sont parfois spécifiquement étudiés.

En 2006-2007, une étude « Air et Santé »¹¹ a été réalisée simultanément sur 3 zones multi-émettrices de la région : la zone du sud lyonnais, celle du sud grenoblois ainsi et la zone du Pays Roussillonnais. Pour certains COV, les concentrations relevées dépassaient les valeurs guide de l'OMS (niveau recommandée par l'OMS afin de réduire les effets sanitaires de la pollution de l'air), certains COV révélaient des risques sanitaires potentiels, en particulier sur le secteur du sud lyonnais : le chlorure de vinyle monomère, le benzène, le 1,3-butadiène, le tétrachloroéthylène, le 1,2-dichloroéthane, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde. Parmi ces composés, le **benzène** et le **formaldéhyde** font partie des 31 COV précurseurs d'ozone.

¹¹ https://airrhonealpes-my.sharepoint.com/personal/atmoaura_atmo-aura_fr/Documents/Partage/B14-TerVigilance/TV%20Sud-Is%C3%A8re/Etude_Zone_Sud_Grenoble/02-Biblio/air_et_sante.pdf?CT=1674566792782&OR=ItemsView

En 2012, une étude sur les COV a été réalisée sur deux zones caractérisées par des activités industrielles spécifiques, la vallée du plastique à Oyonnax et la « Technic Vallée » dans la vallée de l'Arve qui concentre de nombreuses industries du décolletage. Les résultats de cette étude ont mis en avant plusieurs points :

- Les mesures réalisées dans la vallée de l'Arve apparaissaient alors comme le «point haut» des concentrations de composés chlorés en Rhône-Alpes et appelaient à des études complémentaires. A l'inverse, les concentrations de COV dans la vallée d'Oyonnax étaient restées faibles et illustraient une influence de l'industrie du plastique assez limitée.
- Le **toluène** et les **xylènes**, possédant une PCOP élevée, ont été relevés à des concentrations élevées dans la vallée de l'Arve. Ces composés jouent donc potentiellement un rôle dans la production d'ozone estival sur le secteur.

Suite aux résultats de cette étude préliminaire, une seconde campagne de mesure a été réalisée en 2019 dans la vallée de l'Arve¹². L'objectif était alors d'identifier si les changements de pratique opérés au sein du secteur industriel du décolletage, avaient eu un impact sur les niveaux de COV en air ambiant sur le territoire. Si les COV précurseurs d'ozone n'ont pas été particulièrement ciblés dans le cadre de cette campagne de mesure, les résultats indiquent tout de même des concentrations plus élevées pour certains composés avec des PCOP élevées. C'est le cas du toluène et du m-p xylène qui ressortent par rapport aux autres composés.

Les COV ont également été étudiés au niveau d'un site industriel dans le Puy de Dôme, en 2015. L'entreprise Sanofi étant une source majeure de COV dans le département (5% des émissions totales du département), un certain nombre de composés traceurs de l'activité chimique de l'établissement sont retrouvés à proximité du site. Parmi l'ensemble des composés recherchés, **le dichlorométhane, le méthyléthylcétone, le chloroforme, le tétrahydrofurane, l'acétone et le toluène** ont été détectés à des concentrations parfois élevées.

En 2015, une vaste campagne de mesure a été réalisée au niveau de l'Atelier Aéronautique de Clermont-Ferrand. Les résultats pour les COV ont révélé des concentrations assez élevées pour l'**acétone** et de **toluène**, avec des moyennes sur la période de mesure qui s'élevaient respectivement à 28 et 21 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Si l'acétone possède une PCOP très faible, celle du toluène est élevée.

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes dispose également d'un important jeu de données de COV en zone de fond. Les mesures, réalisées sur la station grenobloise des Frênes, présentent des niveaux relativement faibles par rapport aux niveaux relevés dans le sud lyonnais. Les niveaux journaliers en propane, butane ou encore propène ne dépassent pas les 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Des concentrations élevées en n-pentane (200 $\mu\text{g.m}^{-3}$) ont été mesurées en 2019.

A travers cette revue des études et campagnes de mesure réalisées en proximité industrielle, de nombreux composés ressortent particulièrement : **le propane, le propène, le butane, le benzène, le 1,3-butadiène, les xylènes, l'éthène et l'éthane**, le **benzène** et le **formaldéhyde**, le **toluène, le dichlorométhane, la méthyléthylcétone, le chloroforme, le tétrahydrofurane, l'acétone**.

Sélection finale

Après avoir rassemblé la liste des composés d'intérêt à partir des différents éléments présentés ci-dessus, une classification des composés par ordre de priorité a été établie. La moitié des composés les plus prioritaires ont été sélectionnés.

Les moyens de mesures ayant été définis au préalable lors du dimensionnement du projet, cette liste de composés prioritaires a pour finir été croisée avec les contraintes métrologiques, à savoir la liste des composés analysables par les moyens de mesure de l'étude (tubes passifs et canisters).

¹² [rapport mesurescov arve vf.pdf \(atmo-auvergnerhonealpes.fr\)](#)

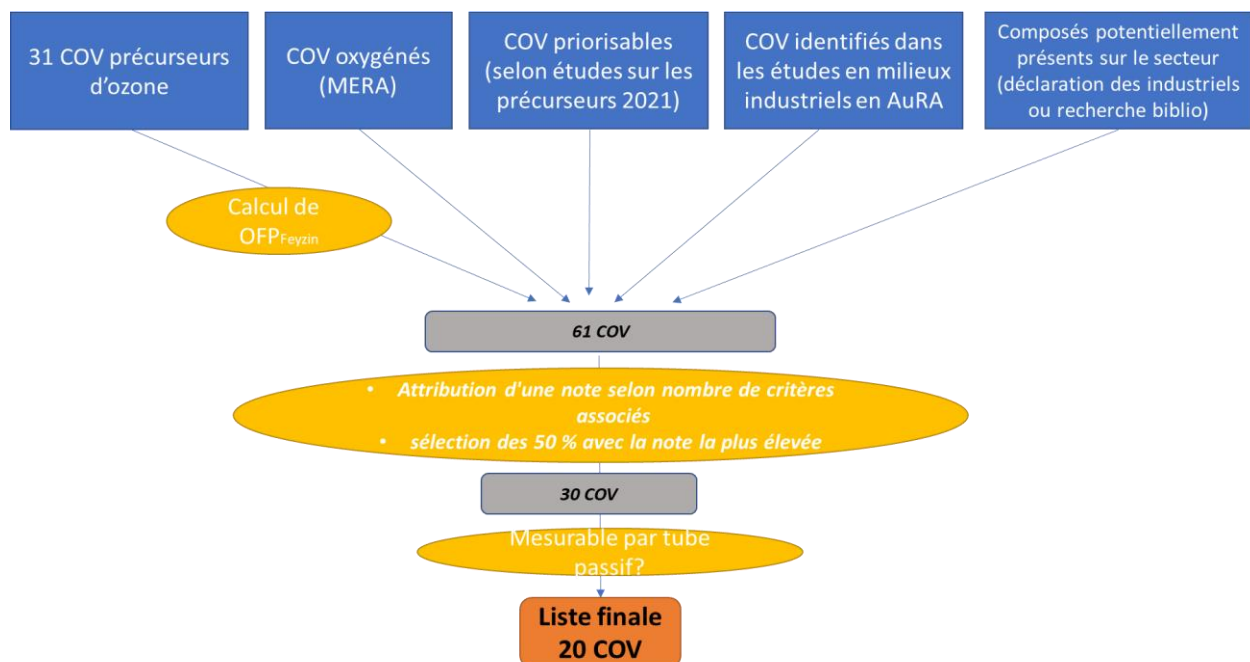


Figure 20 : schéma du processus de sélection des composés mesurés dans l'étude

Ce sont finalement les 20 COV présentés dans le tableau suivant qui ont été retenus pour la campagne de mesure. Parmi ces 20 composés, 13 ne sont pas suivis en continu sur la zone d'étude. Ce sont donc des informations nouvelles qui seront apportées sur la zone. Notons qu'à partir de la méthodologie de sélection utilisée, ce ne sont pas forcément les composés à PCOP élevé qui ressortent. Les cétones par exemple ont un PCOP peu élevé, néanmoins ils sont très présents.

Tableau 2 : Liste des composés mesurés par tubes passifs; en orange : les composés non suivis en continu sur la zone

composé	PCOP	Famille
n-pentane	40	Alcanes
methanol	21	alcool
ethanol	45	alcool
isopropanol	22	alcool
2-Methyl-3-buten-2-ol	NR	alcool
2-methylpropan-1-ol	59	alcool
Formaldehyde	78	aldéhydes
acetaldehyde	69	aldéhydes
Methacroleine	136	aldéhydes
Butyraldehyde (butanal)	60	aldéhydes
1,2,4-Trimethylbenzene	137	Aromatiques
1,2,3-Trimethylbenzene	127	Aromatiques
o-xylene	105,3	Aromatiques
Toluene	77	Aromatiques
Benzene	33	Aromatiques
mp-xylene	110	aromatiques
methylethylcetone	18	cetone
acetone	4	cetone
methylvinylcetone	18	cetone
Methylisobutylcetone	84	cetone

Avant la dernière étape de sélection, les composés suivants étaient encore dans la liste des 32 composés prioritaires : n-butane* (35), n-heptane (15), isoprene* (173), cis-2-butene (99,2), 1,3-butadiene (120), a-pinene (109), p-xylene (106), ethylene (100), b-pinene (70), trans-2-butene (173), cis-2-pentene (95), trans-2-pentene (95).

La plupart de ces composés font partie de la liste d'analyse du suivi en continu, ils sont donc déjà documentés sur quelques points de la zone. Seuls les pinènes ne le sont pas, ces composés étant majoritairement biogéniques, leur suivi est moins prioritaire en milieu industriel.

Les mesures par canister présentent de plus grandes possibilités analytiques, sur ce type de mesures, la liste a été constituée de 52 composés, dont la liste est présentée en annexe 4.

3. Résultats des mesures

Comme indiqué dans la partie précédente, l'étude repose principalement sur la réalisation de deux campagnes de mesures, en été et en hiver, sur une douzaine de points répartis dans le sud de l'agglomération lyonnaise en proximité d'établissements industriels. Les résultats de ces mesures sont présentés dans les paragraphes suivants.

Avertissement :

Comme indiqué dans la méthodologie, les points de mesure ont été placés en proximité directe des sites industriels pour être au plus proche des émissions, néanmoins **il ne s'agit pas de mesures à l'émission**, tels que prescrites dans certains arrêtés préfectoraux de surveillance. **Ces mesures n'ont pas vocation non plus à estimer l'exposition des populations**, elles ne sont pas comparables aux valeurs réglementaires en air ambiant.

3.1 Contexte Météorologique

Les COV étant des substances volatiles, leur comportement dans l'atmosphère est intrinsèquement lié aux caractéristiques météorologiques de la zone d'étude. La température et l'aéologie vont particulièrement influencer les concentrations relevées lors d'une campagne de mesure.

La station de Solaize, située à 2 km au sud de la zone d'étude, a été choisie pour représenter les conditions météorologiques pendant les campagnes estivale et hivernale.

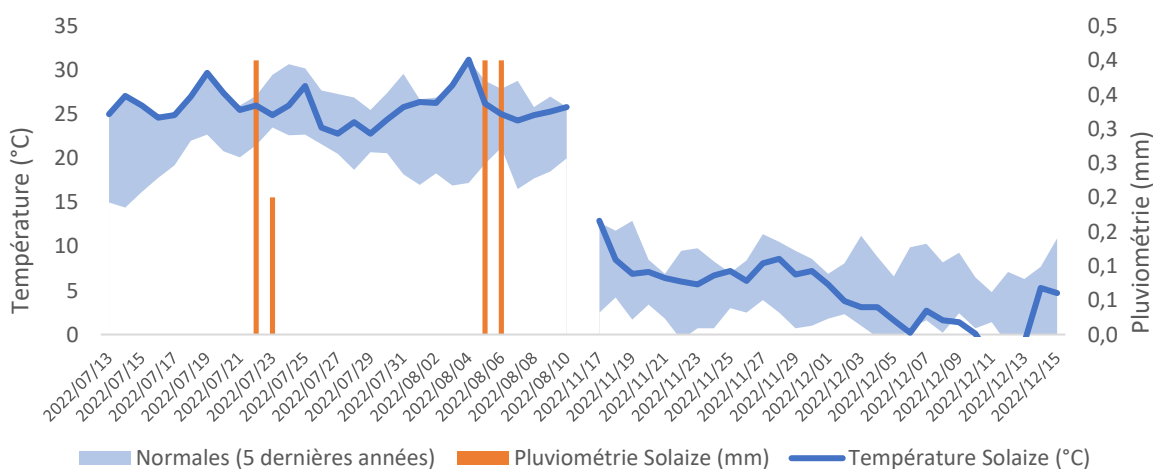


Figure 21 : Température et pluviométrie à la station météo de Solaize lors des campagnes de mesure

Au cours de la campagne estivale, les températures ont été comprises entre 25 et 31 °C. Les précipitations ont été rares et peu intenses. La campagne hivernale est caractérisée par une grande amplitude au niveau des

températures mesurées, variant de -2,8 °C à 12,9 °C. Aucune précipitation n'a été relevée sur la zone au cours de la campagne hivernale. Les températures relevées lors des campagnes estivales et hivernales sont représentatives des normales (moyennes sur les 5 dernières années).

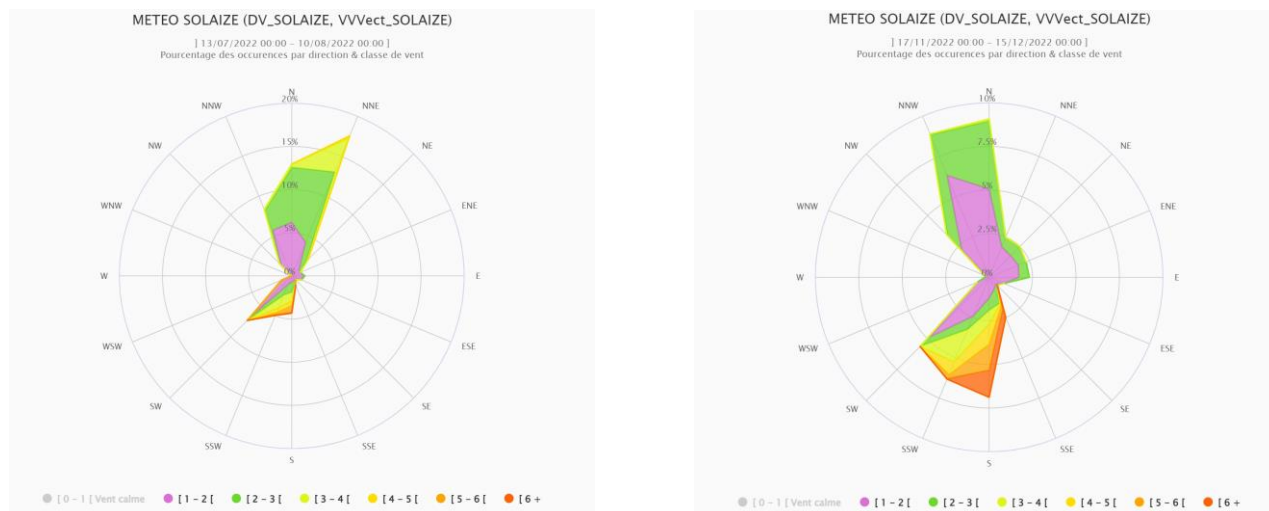


Figure 22 : Roses des vents calculées à la station de Solaize lors des deux périodes de campagnes (été et hiver)

Concernant l'aérogologie, la zone d'étude est caractérisée par un profil similaire en été et en hiver, avec des vents de direction nord-sud assez peu intenses. Les vents en direction du nord sont plus intenses sur les deux périodes de mesure et ceux-ci sont également plus nombreux et plus forts en hiver qu'en été.

Lors de la campagne estivale, les conditions ont donc été plutôt favorables aux réactions photochimiques et notamment à la formation et à l'accumulation d'ozone. On peut également supposer que les COV détectés sur la zone par prélèvement ne sont pas forcément ceux émis directement par les sources présentes sur place mais peuvent être le résultat de réactions chimiques mettant en jeu des composés précurseurs et le rayonnement UV. En hiver, les températures plus basses et le rayonnement UV plus faible caractérisent des conditions moins favorables à la photochimie.

3.2 Contexte Qualité de l'air

Les stations de Lyon Centre et de Ternay se situent respectivement à quelques kilomètres au nord et au sud de la zone d'étude. Elles comprennent toutes deux de nombreux analyseurs qui fournissent des données en temps réel pour plusieurs dizaines de polluants. Ses données nous permettent de connaître le contexte de pollution globale à proximité de la zone d'étude lors des campagnes de mesure, notamment concernant les polluants réglementés, tels que les particules fines et le dioxyde d'azote et bien sûr l'ozone.

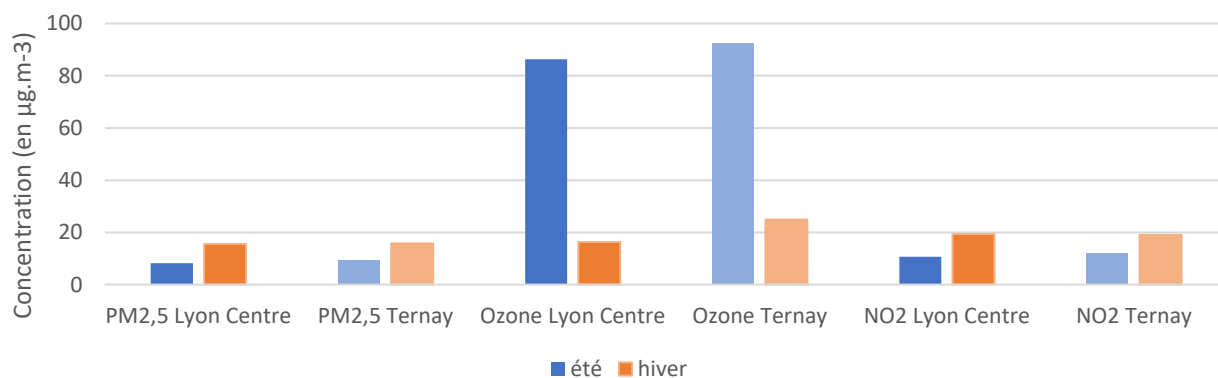


Figure 23 : Concentrations moyennes sur les deux campagnes de mesures pour les PM2,5, l'ozone et le NO2

En moyenne sur les deux périodes de mesure, les concentrations sont deux fois plus élevées en hiver qu'en été pour les PM_{2,5} et le NO₂ sur les deux stations de mesures. Pour l'ozone, polluant estival, la concentration moyenne est 5 fois plus élevée en été qu'en hiver. Le site de Ternay présente des concentrations supérieures au site de Lyon centre, particulièrement en hiver.

Sur la période de la campagne estivale, les concentrations horaires en PM_{2,5} varient entre 2 et 32,4 µg.m⁻³ sur les deux stations, les niveaux évoluent sensiblement de la même façon sur les deux sites. En hiver, les concentrations en PM_{2,5} augmentent et des maxima horaires de plus 50 µg.m⁻³ sont atteints sur les deux stations. Les concentrations hivernales varient presque identiquement sur les deux sites.

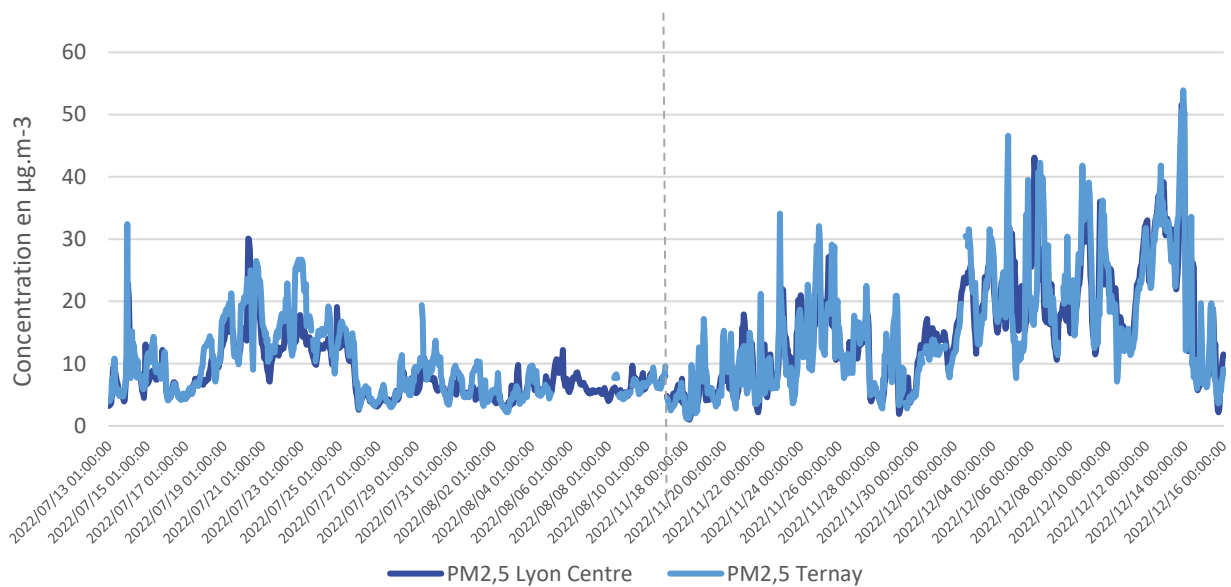


Figure 24 : Evolution des concentrations horaires en PM_{2,5} pendant les campagnes de mesures aux stations de Lyon Centre et Ternay

Pour le NO₂, les niveaux varient davantage sur les périodes de mesures avec des pics horaires pouvant atteindre les 80 µg.m⁻³ sur Lyon centre et 60 µg.m⁻³ sur Ternay. Bien que la moyenne soit plus élevée en hiver qu'en été, en période estivale, on peut observer des pics horaires élevés.

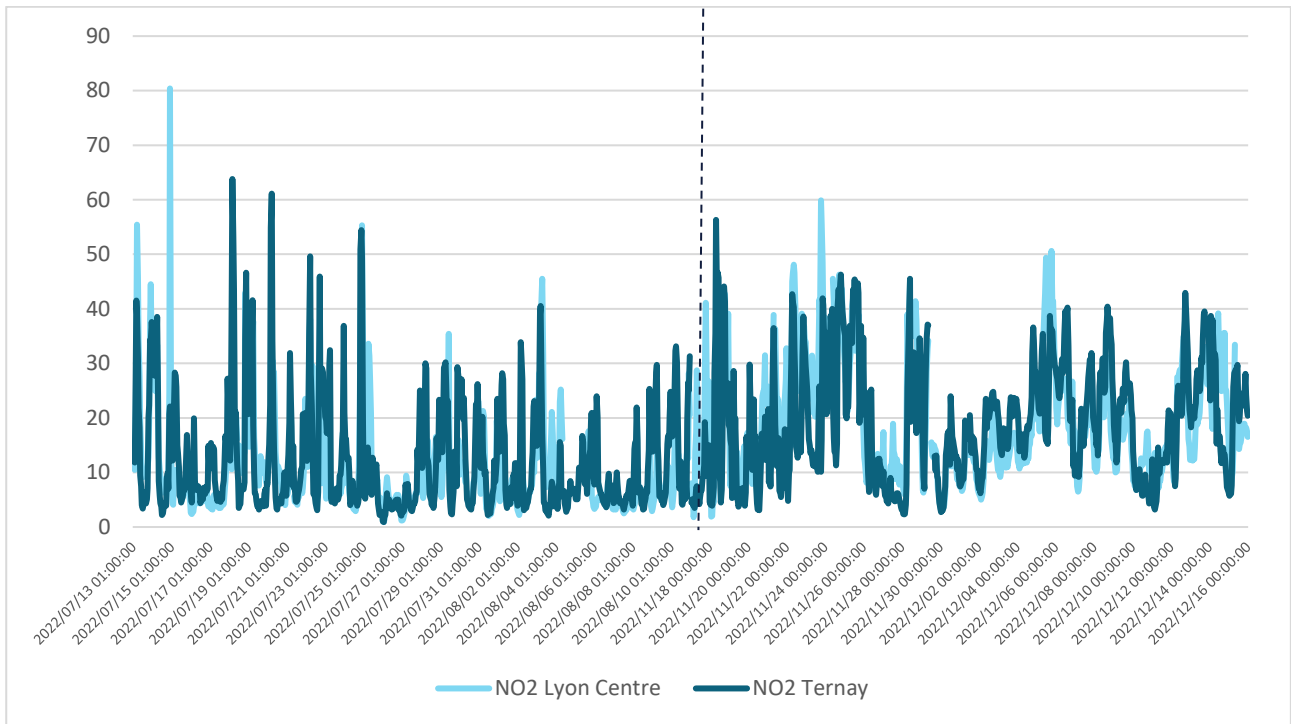


Figure 25 : Evolution des concentrations horaires en NO₂ pendant les campagnes de mesures aux stations de Lyon Centre et Ternay

Concernant l'ozone, les concentrations horaires en été s'étendent dans une gamme allant de 20 à 185 µg.m⁻³. Les niveaux sont caractérisés par un cycle diurne régulier et très prononcé avec des maxima atteints dans l'après-midi et des minima au cours de la nuit. En hiver, les concentrations sont également marquées par ce cycle journalier mais les concentrations horaires ne dépassent pas les 60 µg.m⁻³.

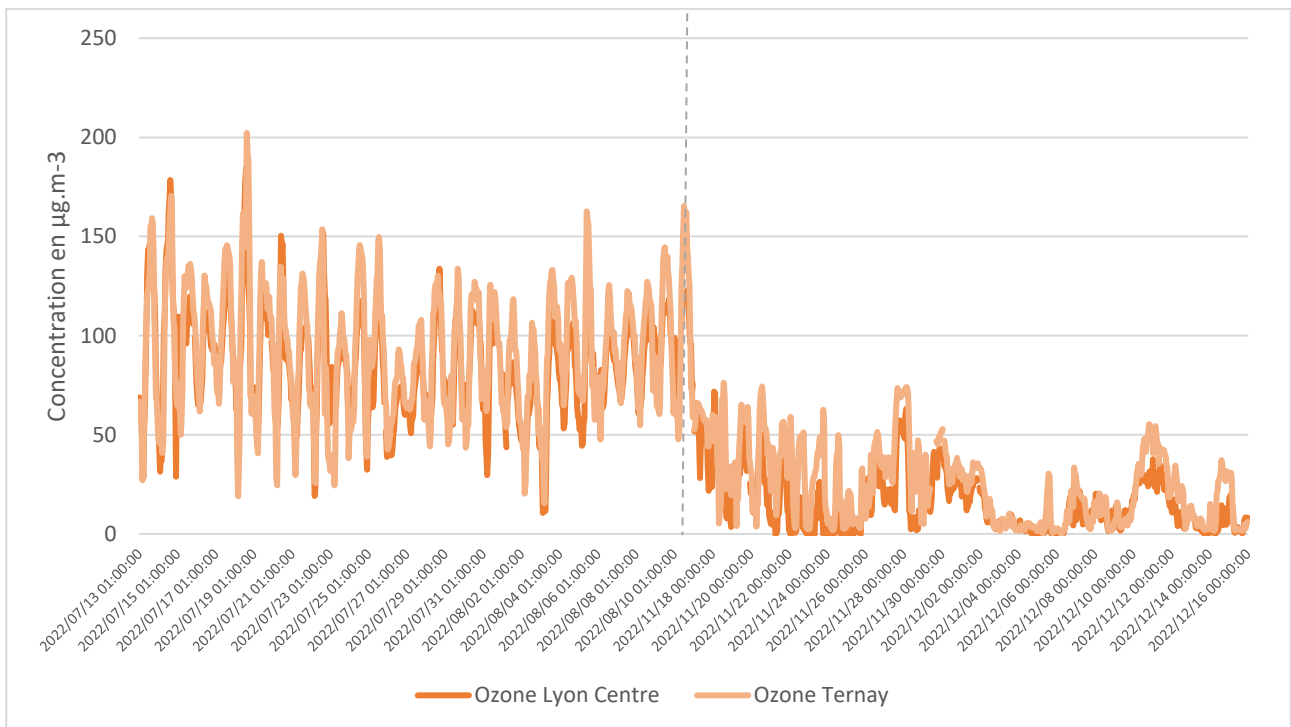


Figure 26 : Evolution des concentrations horaires en ozone pendant les campagnes de mesures aux stations de Lyon Centre et Ternay

Sur la période estivale, le territoire de Lyon a été concerné par plusieurs épisodes de pollution à l'ozone :

- du 17 au 19 juillet (vigilance jaune)
- du 2 au 4 août (vigilance jaune)

La période de mesures estivale du 13 juillet au 10 août a donc bien été marquée par des concentrations d’ozone importantes (notamment le 14 et le 18 juillet où les concentrations à Lyon Centre ont été de l’ordre de 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

3.3 Niveaux de COV mesurés

Les composés recherchés sont-ils présents dans l’air ?

Sur les deux campagnes de mesures, 144 tubes ont été installés sur les 12 sites de mesures, 48 tubes Radiello 130 et 96 tubes Radiello 145 (pour les aldéhydes spécifiquement). Parmi ceux-là, un tube aldéhyde a été dégradé au cours de la campagne estivale et le prélèvement n’a donc pas pu être analysé.

Dans un premier temps, on s’intéresse aux fréquences de quantification des différents composés. Sur l’ensemble des prélèvements, le taux de quantification varie d’un composé à l’autre. Si certains composés ont pu être quantifiés sur chacun des prélèvements : **le formaldéhyde, l’acétaldéhyde et l’acétone**, d’autres ne l’ont jamais été, les concentrations rencontrées sur les sites étant systématiquement inférieures à la limite de quantification du moyen de mesure. C’est le cas de la **méthylvinylcétone**, du **1,2,3-triméthylbenzène**, du **2-méthyl-3-buten-2-ol**, **2-méthylpropan-1-ol**, **la méthyléthylcétone**, **l’isopropanol**, **l’éthanol**. La méthyléthylcétone, non quantifié à travers les prélèvements des deux campagnes, était pourtant identifiée comme le 2^e composé le plus présent en concentration modélisée sur la région Auvergne-Rhône-Alpes¹³. Notons que les limites de quantification (LQ) varient d’un composé à l’autre, selon le type de tube utilisé mais également selon le laboratoire mandaté pour réaliser les analyses. Les LQ pour cette étude sont présentées en annexe 5.

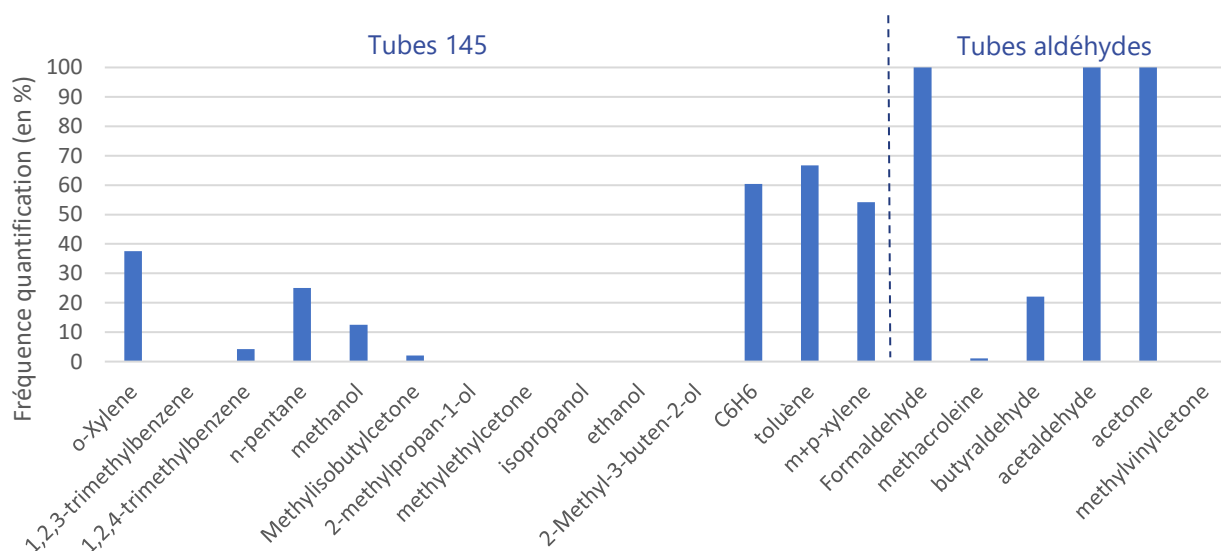


Figure 27 : Fréquence de quantification des composés sur les deux campagnes de mesures

Lors de la phase préliminaire de l’étude, l’enquête auprès des industriels avait permis l’identification de certaines substances émises par les industriels du secteur. Sur les sites n°4 et n°7, le toluène et les xylènes avaient été ainsi identifiés et ont effectivement été détectés et quantifiés par prélèvement. Sur le site n°7, c’est également le cas pour le benzène. Sur les autres sites, aucun lien ne peut être établi entre les composés déclarés comme étant émis et les concentrations mesurées lors ces campagnes de mesures.

¹³ Atmo Aura (2023) Rôle des COV dans la formation de l’ozone troposphérique

Les niveaux mesurés sont-ils similaires en été et en hiver ?

Dans un second temps, les niveaux moyens par campagne sont étudiés, afin d'étudier la variabilité des concentrations de COV entre les saisons. Les valeurs moyennes pour l'ensemble des prélèvements (été et hiver), varient entre 0,10 et 16,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, la moyenne la plus haute étant atteinte pour le benzène. Pour la majorité des composés, les niveaux moyens sont légèrement plus bas en hiver qu'en été (cf. Figure 28). Cette différence est plus prononcée pour **les aldéhydes, l'acétone et le méthanol** qui sont mesurés à des concentrations plus de deux fois plus élevées en été qu'en hiver. Pour quelques composés néanmoins, certains prélèvements sont plus élevés en hiver qu'en été. C'est le cas pour **le benzène, le toluène et le n-pentane** sur 3 sites de mesures. La classification par PCOP ne fait pas apparaître de comportement des substances vis-à-vis de la variation été/hiver qui serait dépendant de leur PCOP.

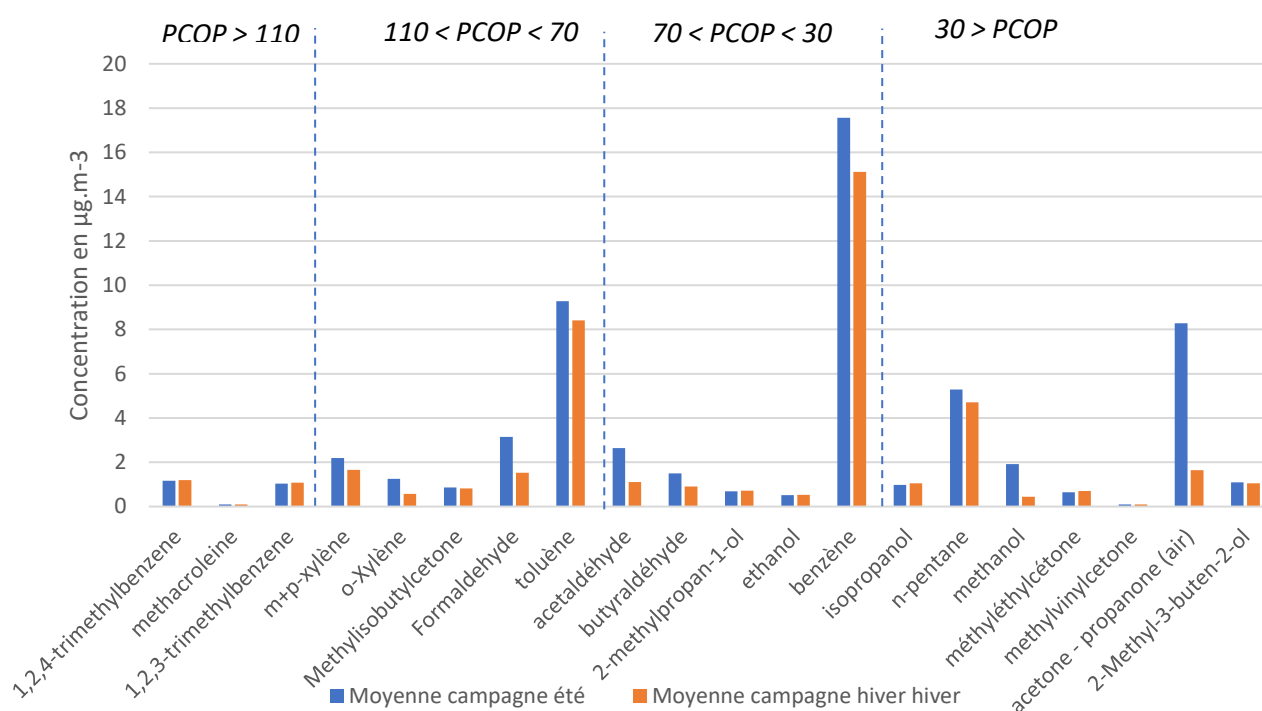


Figure 28 : Moyenne des concentrations mesurées sur les deux campagnes sur l'ensemble des sites de mesures

Les concentrations mesurées sur chacun des prélèvements sont très variables d'un site à l'autre (cf. paragraphe suivant). Un des sites de mesures présentant des concentrations en benzène et en toluène beaucoup plus élevées, à savoir le site n°2, les niveaux moyens sont ainsi largement influencés par ce site. La figure suivante montre les concentrations moyennes par composé sans les mesures du site n°2, afin d'observer le comportement moyen des autres sites.

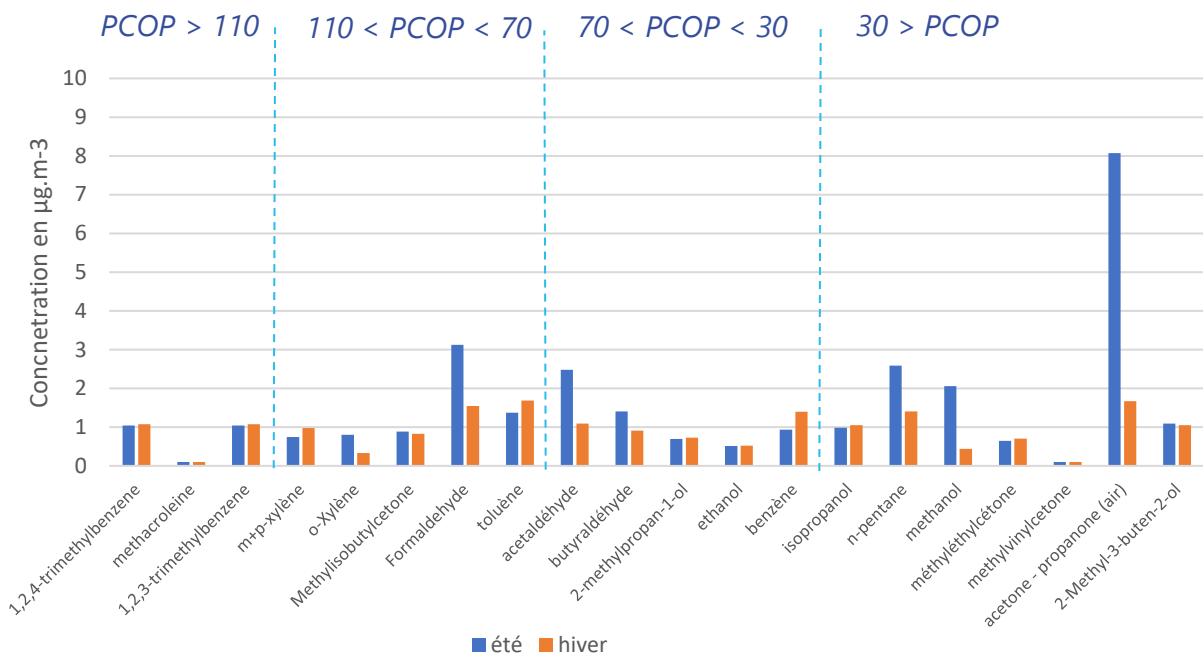


Figure 29 : Moyennes des concentrations mesurées pendant les deux campagnes sur 11 des 12 sites de mesure (sans le site n°2)

Pour le o-xylène, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, le butyraldéhyde, le n-pentane, le méthanol et l'acétone, les niveaux sont deux fois plus élevés en été qu'en hiver et ce, pour l'ensemble des sites de mesure. Pour le m+p-xylène, le toluène et le benzène, les niveaux mesurés sont plus importants en hiver qu'en été. Parmi tous les composés mesurés, **c'est l'acétone qui présente les niveaux les plus élevés en moyenne sur la zone (sans le site n°2), ces concentrations étant 4 fois plus élevées en été qu'en hiver.** Ce composé a une faible réactivité dans l'atmosphère, avec un temps de vie de plusieurs dizaines de jours (Annexe 3). Pour les composés plus présents en période estivale, les conditions de dispersion atmosphérique étant plus favorables, on peut supposer que les émissions sont plus fortes à cette période et/ou qu'ils sont issus de réactions chimiques.

Selon les composés, les variations des concentrations mesurées sur l'ensemble des prélèvements vont être plus ou moins importantes à l'intérieur d'une même campagne et selon les sites.

Pour certains composés, les niveaux relevés sont similaires sur tous les sites. C'est le cas de l'acétone, du formaldéhyde, qui présentent des profils de concentrations similaires sur l'ensemble des 12 sites (cf. figure 30). Ces deux composés ne montrent pas de spécificité sur la zone en lien avec la proximité industrielle.

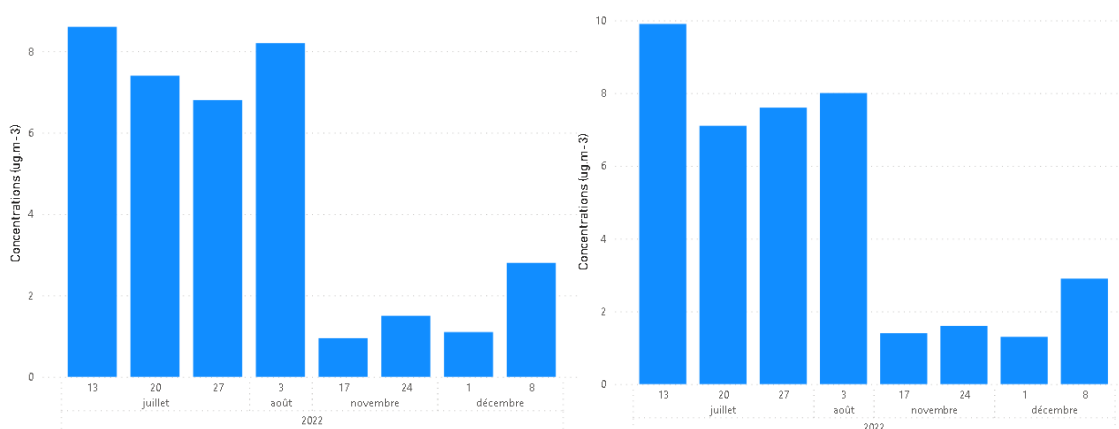


Figure 30 : Concentrations en acétone mesurées par tube sur les différents prélèvements lors des deux campagnes sur le site n°1 (graphique de droite) et le site n°8 (graphique de gauche)

Pour d'autres composés, comme le **toluène**, le **benzène**, le **n-pentane**, le **m+p-xylène**, les concentrations relevées varient d'un site à l'autre mais également d'un prélèvement à l'autre pendant une même campagne (cf. Figure 31).

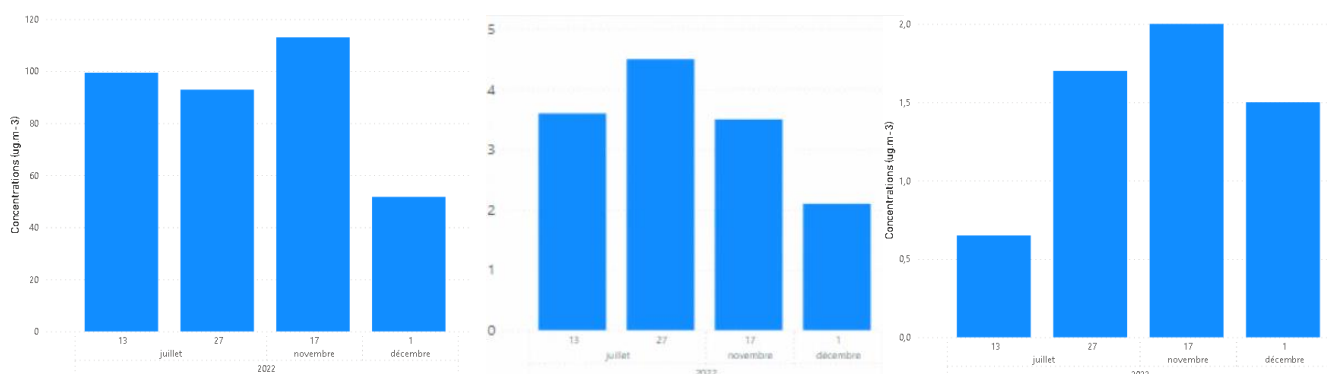


Figure 31 : Concentrations en toluène sur les sites n°2, n°7 et n°5 (de gauche à droite)

Ces variations illustrent les comportements et les dynamiques chimiques variées des COV dans l'atmosphère.

Les niveaux mesurés sont-ils homogènes sur la zone d'étude ?

Parmi les 12 sites de mesures, 10 sont des sites de proximité industrielle, situés à moins de 20 mètres de l'enceinte d'établissements industriels, et 2 sont des sites de fond urbain.

La **répartition spatiale des concentrations varie selon les composés**. De même, les sites de l'étude présentent des **profils analytiques variés** selon les émissions de proximité qui les influencent.

Si l'on commence par observer la répartition des COV « totaux » (somme des concentrations pour tous les COV mesurés), on remarque que deux sites se démarquent particulièrement des autres. En effet, les sites de proximité industrielle n°2 et n°7 présentent des concentrations totales en été très supérieures aux autres, respectivement de 812 µg.m⁻³ et 136 µg.m⁻³. Les sites n°1 et n°8 présentent également des concentrations estivales légèrement plus élevées que les autres sites, respectivement de 104 et 99 µg.m⁻³. Pour tous les autres sites, les sommes des concentrations totales en été varient entre 71 et 91 µg.m⁻³.

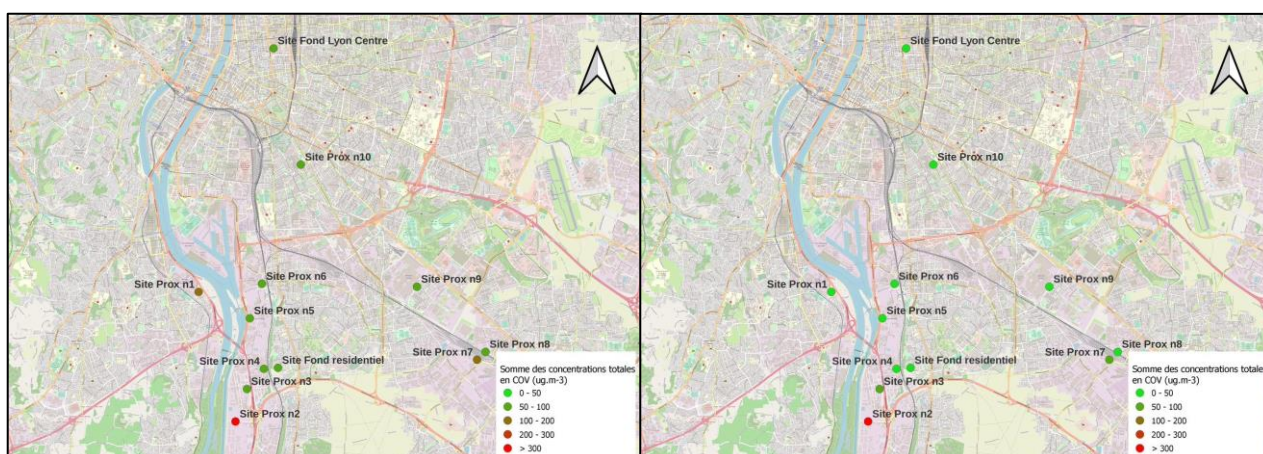


Figure 32 : Cartographie de la somme des COV (µg.m⁻³) en été (à gauche) et en hiver (à droite)

Pour l'ensemble des sites, les sommes des concentrations sont plus élevées en été qu'en hiver. En période hivernale, seul le site n°2 présente des concentrations totales significativement plus élevées que les autres sites.

Pour certains composés (et par conséquent la somme des COV), une très grande variabilité est observée entre les différents points de l'agglomération. Certains sites proches ont des concentrations très différentes, en lien avec la proximité des sources d'émission.

Le profil analytique sur l'ensemble des sites (tous sites et tous prélèvements confondus) reflète une influence de l'acétone sur toute la zone. Pour ce composé, la médiane est la plus élevée avec une valeur de $3,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, devant celle du formaldéhyde qui s'élève à $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La prise en compte de la médiane permet de s'affranchir des valeurs extrêmes, relevées ici pour le benzène et le toluène. Des concentrations élevées en n-pentane et en m+p-xylène ont également été relevées seulement sur certains prélèvements.

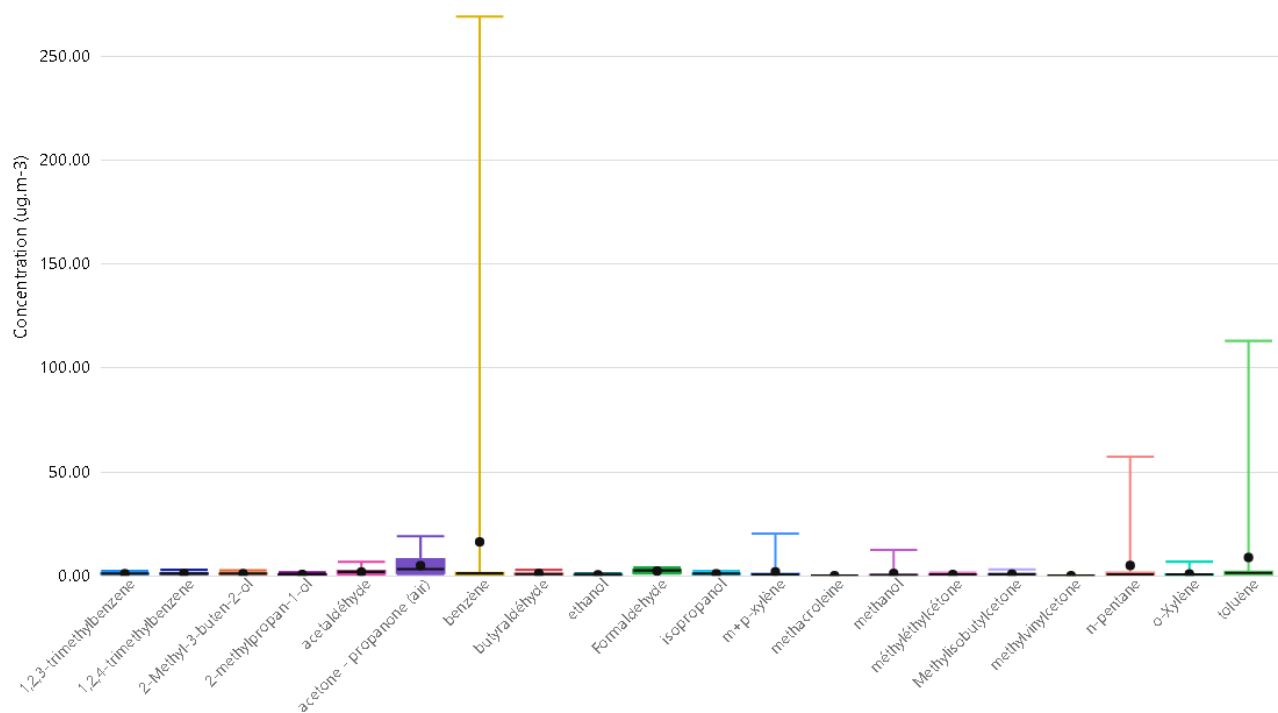


Figure 33 : profil analytique tous sites et tous prélèvements confondus

La répartition spatiale des concentrations en acétone reflète bien l'influence globale de ce composé sur l'ensemble de la zone. Pour ce composé, Les concentrations sont réparties de façon très homogène avec des niveaux moyens en été compris entre $7,4$ et $10,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sur tous les sites. En hiver, les concentrations ne dépassent pas $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ quel que soit le site. Pour ce composé, on n'observe aucune différence entre les sites

de proximité industrielle et ceux situés en fond urbain. Ce composé ne semble donc pas émis spécifiquement par les industries ciblées dans l'étude.

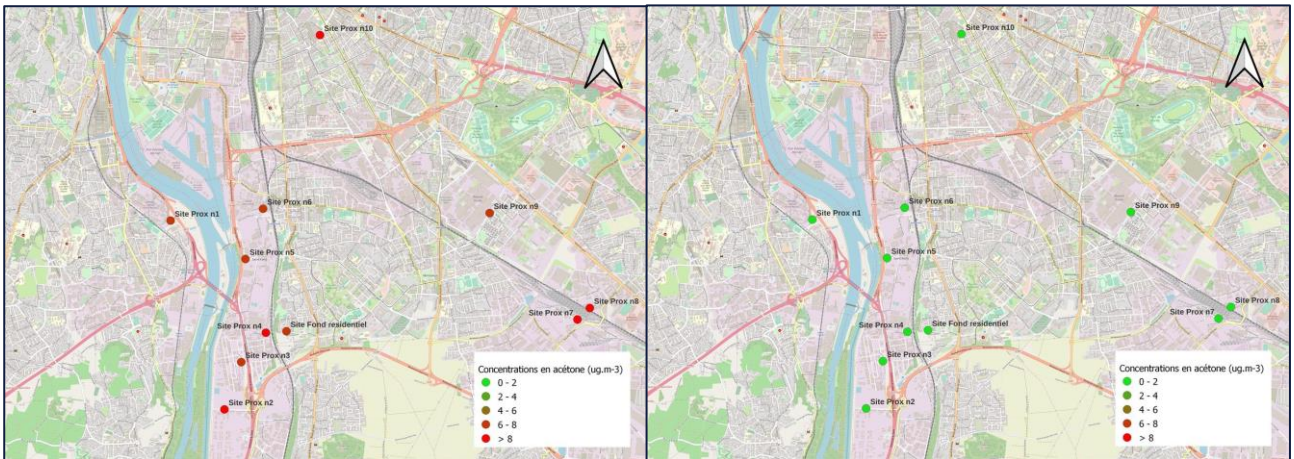


Figure 35 : Cartographie des concentrations en acétone en été (droite) et hiver (gauche)

La somme des COV est largement influencée par les concentrations mesurées en benzène et en toluène particulièrement sur deux sites (les sites n° 2 et n°7). Si on enlève ces deux sites, les profils analytiques de tous les autres sites sont très similaires avec des gammes de concentrations plus élevées pour l'acétone ainsi que pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde dans une moindre mesure.

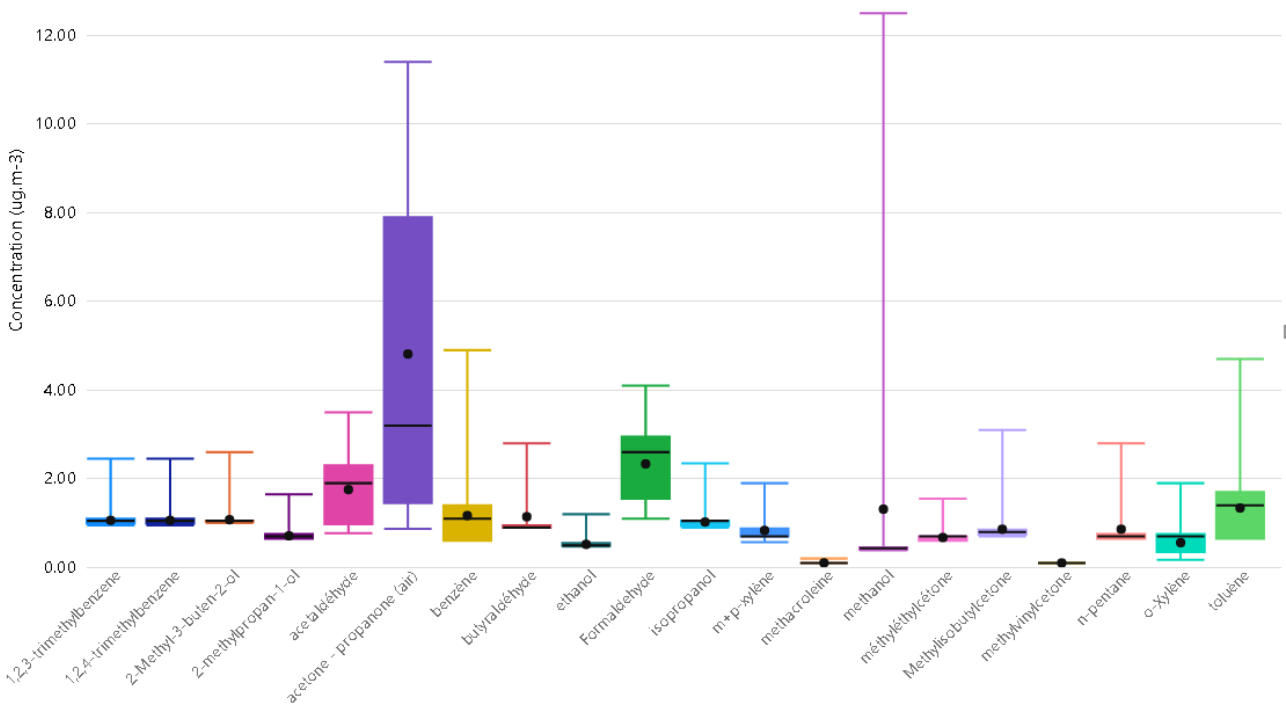


Figure 35 : Profil de répartition des concentrations sur les sites n°1, n°3, n°4, n°5, n°6, n°8, n°9, n°10 et les deux sites de fond urbain

Pour le benzène, le site n°2 présente des concentrations beaucoup plus élevées que les autres sites. Le site n°3 ressort également légèrement par rapport aux autres sites. Les concentrations sont légèrement plus basses en hiver qu'en été.

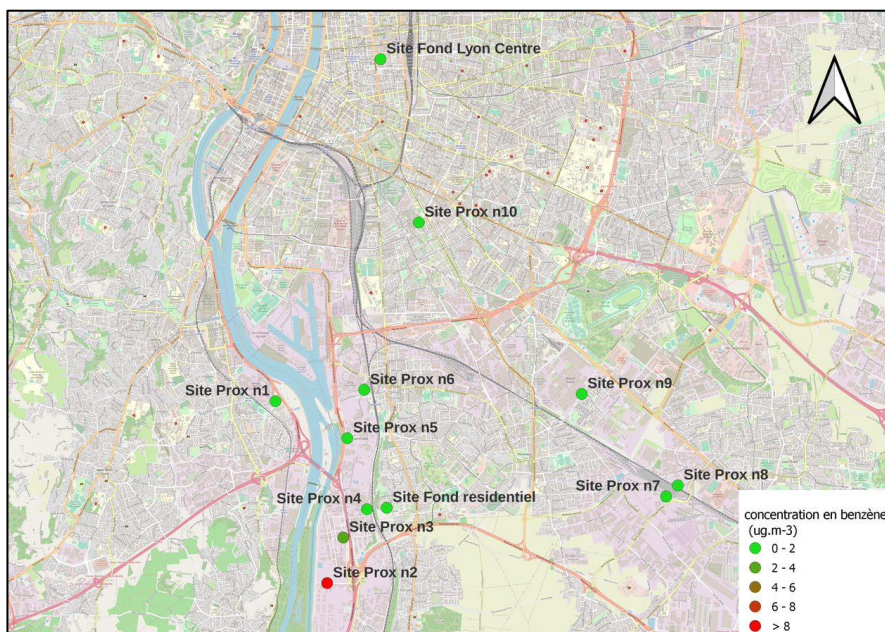


Figure 36 : Cartographie des concentrations estivales en benzène

Pour le toluène, le site n°2 ressort également avec une moyenne estivale beaucoup plus élevée que les autres sites. Pour ce composé, le site n°7 se différencie également par ces concentrations estivales plus élevées.

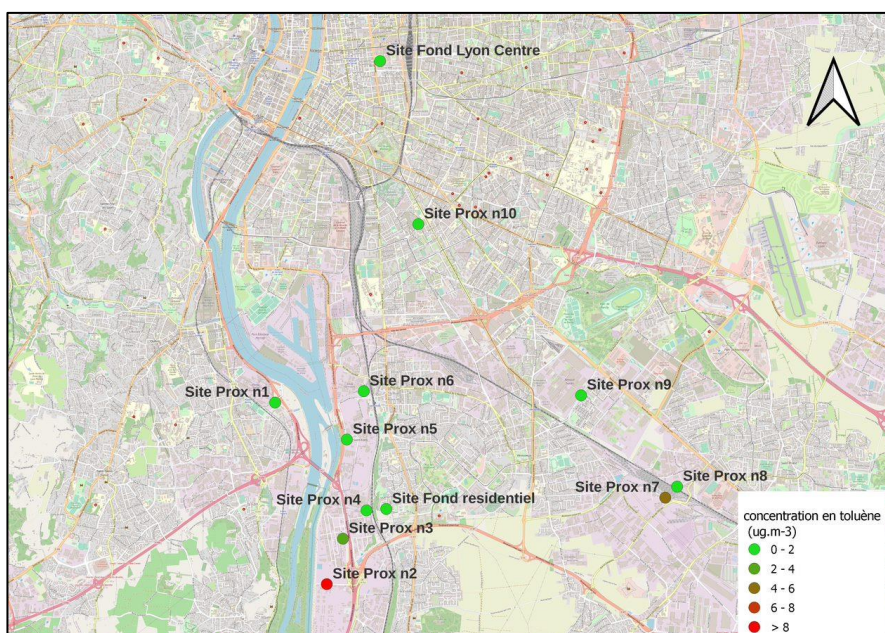


Figure 37 : Cartographie des concentrations estivales en toluène

Bien que les niveaux relevés soient globalement moins élevés que pour le benzène et le toluène, la répartition spatiale des concentrations pour le m+p-xylène et le n-pentane est également similaire avec les sites n°2 et n°7 qui présentent des concentrations supérieures aux autres sites.

Le profil analytique du site n°2 est influencé par des concentrations élevées en benzène et en toluène sur chaque prélèvement. Les concentrations en n-pentane et en m+p-xylène sont également plus élevées que sur

les autres sites. Le site n°2 est effectivement en très grande proximité de l'émetteur ponctuel le plus important de benzène sur la zone, selon les données du registre IREP.

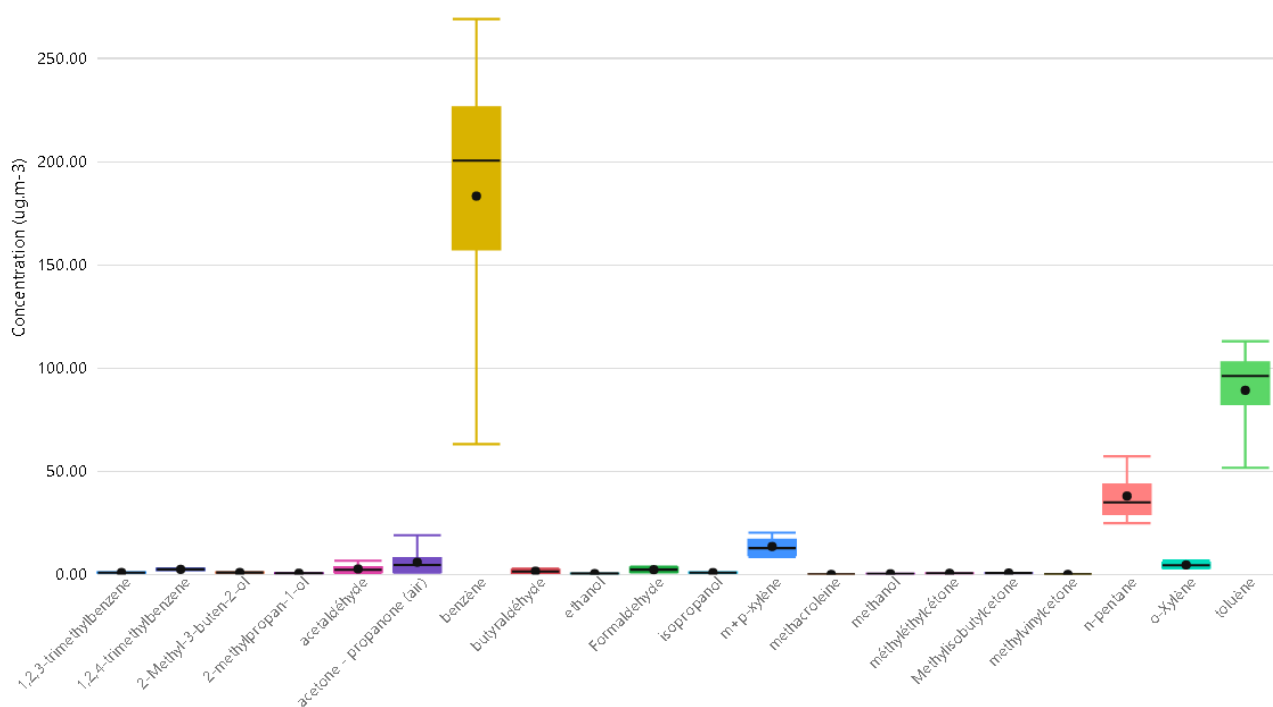


Figure 38 : Profil analytique des prélèvements sur le site n°2

Compte tenu des niveaux élevés mesurés en benzène et toluène (valeurs maximales de respectivement $269 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $113 \mu\text{g.m}^{-3}$), et dans une moindre mesure de n-pentane ($57,3 \mu\text{g.m}^{-3}$), ces résultats ont été exploités également de manière individuelle :

- les contacts pris avec l'industriel à proximité confirment que le point est très proche des sources d'émission. Par ailleurs, des incidents ayant eu lieu pendant les périodes de mesure, les résultats obtenus pourraient être majorants. Le résultat obtenu lors de la dernière quinzaine de mesures est effectivement plus bas ($63 \mu\text{g.m}^{-3}$ en benzène), lors de cette période du 1^{er} au 15 décembre, la température est également plus basse, pouvant avoir influé les émissions.
- Les niveaux mesurés simultanément sur le site n°3 (à 800m au nord) et au niveau de la station de surveillance Feyzin ZI (à 1500m au sud-ouest du site n°2, au niveau des populations) sont plusieurs dizaines de fois inférieurs. Ils varient de 1,3 à $2,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur 15 jours à la station de Feyzin et de 2,0 à $4,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur le site n°3, confirmant la très grande variabilité spatiale des concentrations.

Concernant le site n°7, la valeur des COV totaux est influencée par les concentrations en n-pentane qui varient entre 3,3 et $33 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les alcanes sont plutôt des marqueurs de l'évaporation d'essence. Pour les autres composés, le profil analytique sur ce site est similaire à ceux sur les autres sites (cf figure 35).

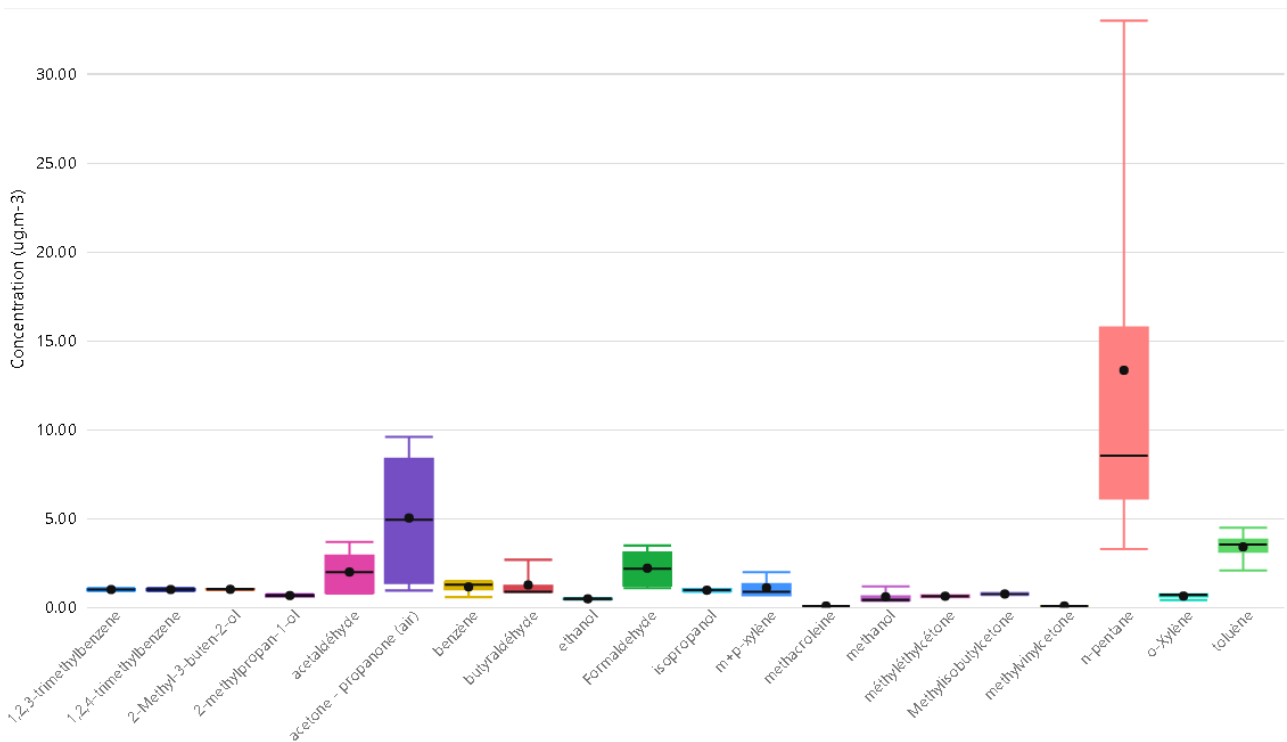


Figure 39 : Profil analytique des prélèvements sur le site n°7

Pour le **méthanol**, les concentrations se répartissent différemment sur le territoire. En été, une concentration moyenne de $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ a été relevée sur le site n°1. Des concentrations autour de $3 \mu\text{g.m}^{-3}$ ont également été relevées sur les sites n°6 et n°8. Pour tous les autres sites, les concentrations sont très faibles ou non quantifiables.

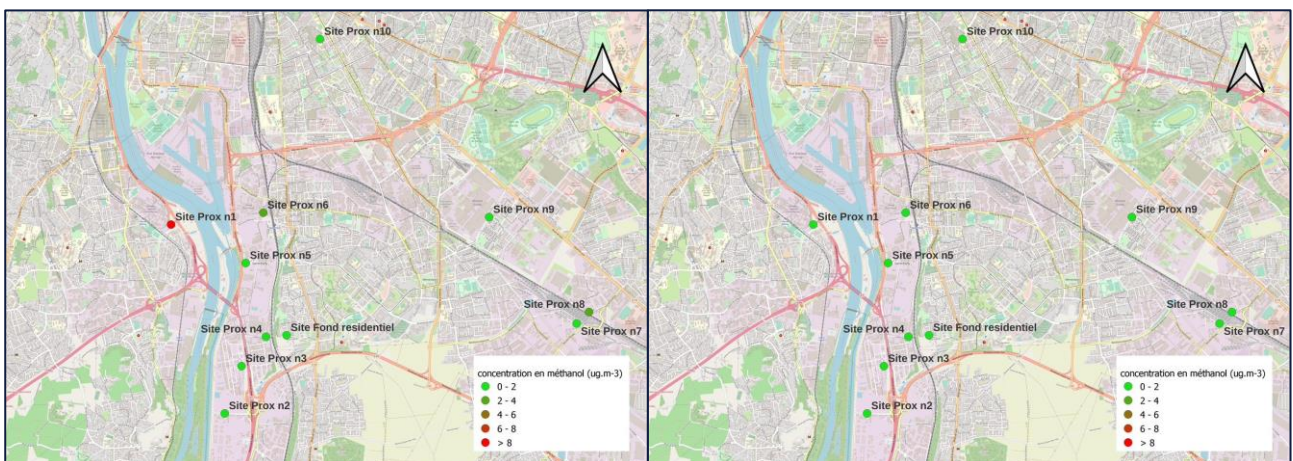


Figure 40 : Cartographie des concentrations estivales (gauche) et hivernales (droite) en méthanol

On retrouve bien l'influence du méthanol sur le profil analytique du site n°1. Sur ce site, les autres composés sont retrouvés dans les mêmes gammes de concentrations que pour les autres sites.

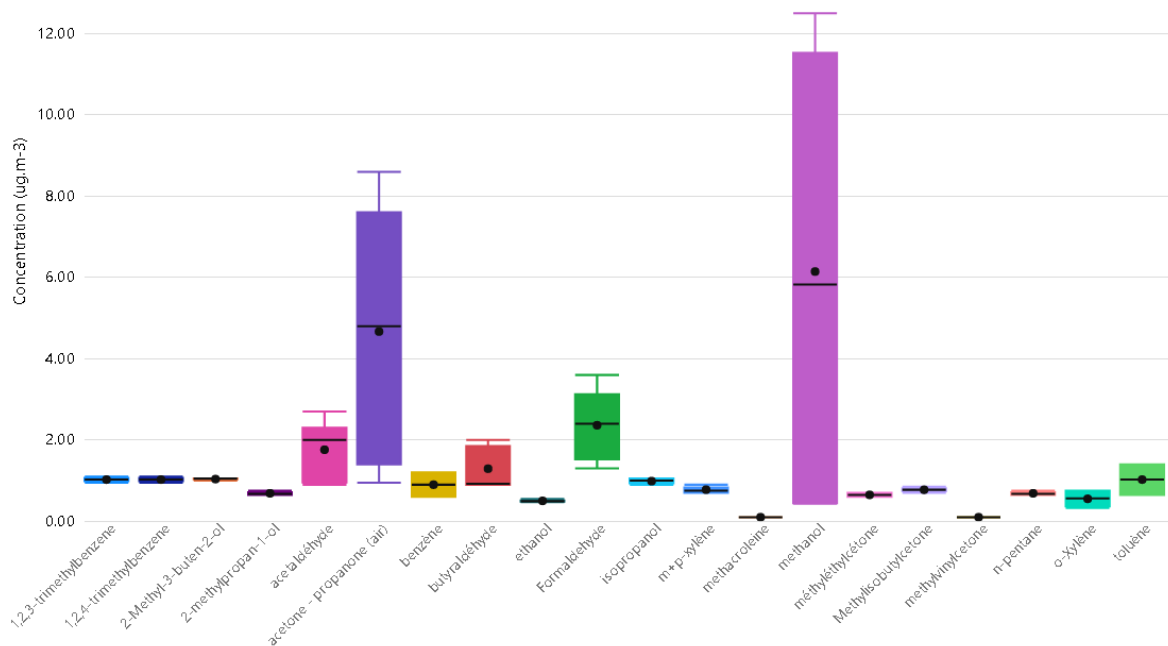


Figure 41 : Profil analytique des prélèvements sur le site n°1

L'analyse des profils analytiques pour chaque site permet d'identifier les composés les plus présents sur chaque zone et de faire le lien avec les activités industrielles principales à proximité.

On peut ainsi distinguer 4 types de profils de répartition des concentrations, correspondant aux sites suivants :

- Profil A : sites n°3, n°4, n°5, n°6, n°8, n°9 et n°10 site de fond urbain résidentiel et site de fond Lyon Centre → gammes de concentrations comprises entre 0 et 10 µg.m⁻³ pour l'ensemble des composés, l'acétone et le formaldéhyde se démarquent avec des concentrations dans le haut de la gamme.
- Profil B : site n°2 → concentrations très élevées en benzène et toluène, concentrations élevées en n-pentane, même gamme de concentration que le profil A pour les autres composés
- Profil C : site n°7 → le n-pentane est le composé le plus présent, les autres composés sont retrouvés dans les mêmes gammes de concentration que le profil A
- Profil D : site n°1 → le méthanol est le composé le plus présent, les autres composés sont retrouvés dans les mêmes gammes de concentration que le profil A

En conclusion,

- Certains composés sont présents de manière homogène sur l'ensemble de la zone. C'est le cas de **l'acétone** qui est le composé le plus présent (en fréquence). Les **aldéhydes** présentent également des concentrations plus élevées que les autres composés, sur chacun des sites de mesure. On peut supposer que ces composés présents de façon homogène sur la zone ne sont pas émis majoritairement par les activités industrielles.
- Pour d'autres composés, **les concentrations sont très variables d'un site à l'autre** et peuvent être localement élevées, en proximité directe des sources. C'est le cas du **benzène** et du **toluène** sur le site n°2, du **n-pentane** sur le site n°7 ou du **méthanol** sur le site n°1. Pour ces composés, les concentrations mesurées sont en lien très probable avec les activités industrielles situées à proximité des sites de mesures.

3.4 Enseignements sur la formation d'ozone

Les paragraphes précédents ont permis de commenter la présence des composés précurseurs d'ozone sur la zone à proximité des sites industriels, répertoriés comme émetteurs de COV, et sur quelques sites de fond urbain. Plusieurs enseignements ont pu être tirés :

- Certains composés sont toujours inférieurs à la limite de quantification,
- Certains composés, comme l'acétone et le formaldéhyde, sont présents de manière homogène sur la zone,
- Certains composés présentent une variabilité spatiale importante en lien avec la proximité industrielle.

Dans ce chapitre, les résultats sont regardés du point de vue du potentiel de formation d'ozone.

Estimation du Potentiel de formation d'ozone à partir des résultats de mesures par tube

A partir des valeurs de PCOP retenues dans cette étude et des moyennes mesurées sur les deux campagnes de mesure, on peut estimer un OFP pour l'ensemble des composés investigués. Pour mémoire, l'OFP devrait être calculé avec des données d'émission, ici l'exercice est effectué avec les concentrations mesurées dans l'air en proximité des activités industrielles. Cet indicateur est donné pour l'ensemble de la zone d'étude, sans distinction par rapport aux sites de mesure.

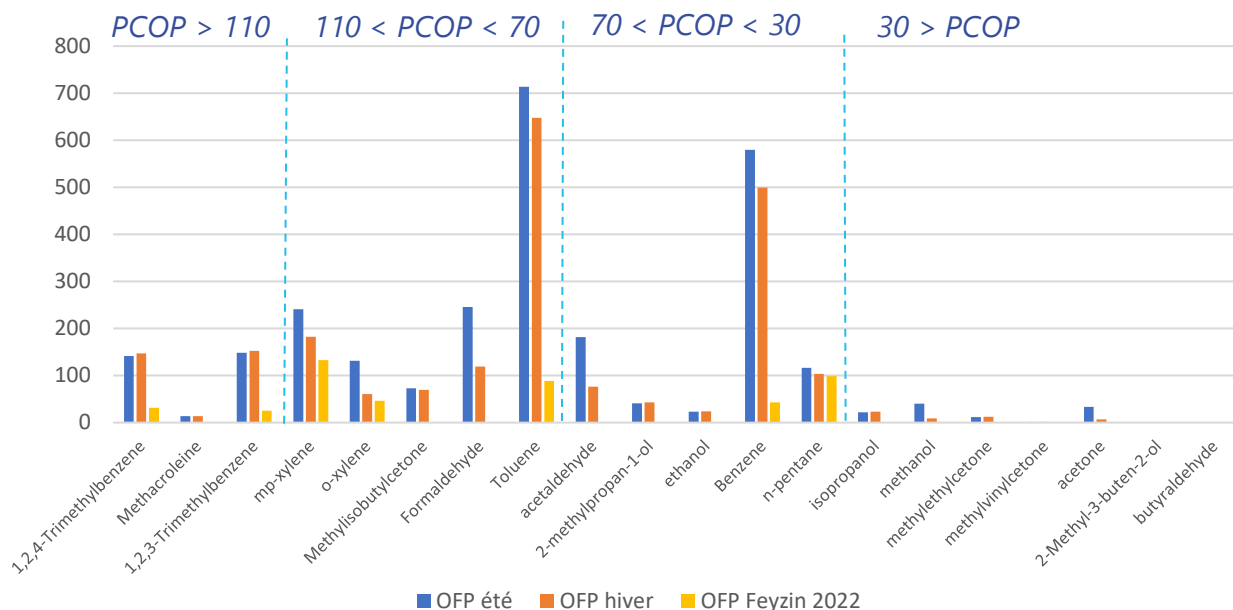


Figure 46 : OFP calculé lors des deux campagnes de mesure pour l'ensemble des sites classé selon la PCOP des composés (les PCOP les plus élevés à gauche)

A partir de l'ensemble des prélèvements par tubes (tous sites confondus), ce sont **le toluène, le benzène, les aldéhydes, les xylènes et les triméthylbenzènes** qui présentent les OFP les plus élevés. Pour le toluène et le benzène, les OFP calculés à partir des prélèvements en hiver et en été sont cinq fois plus élevés que celui calculé à partir des données de COV mesurées à la station de Feyzin en 2022.

Ces valeurs d'OFP sont particulièrement influencées par les niveaux relevés au niveau du site n°2 et ne sont pas représentatives de l'ensemble de la zone. La figure suivante présente les OFP calculés sans le site n°2.

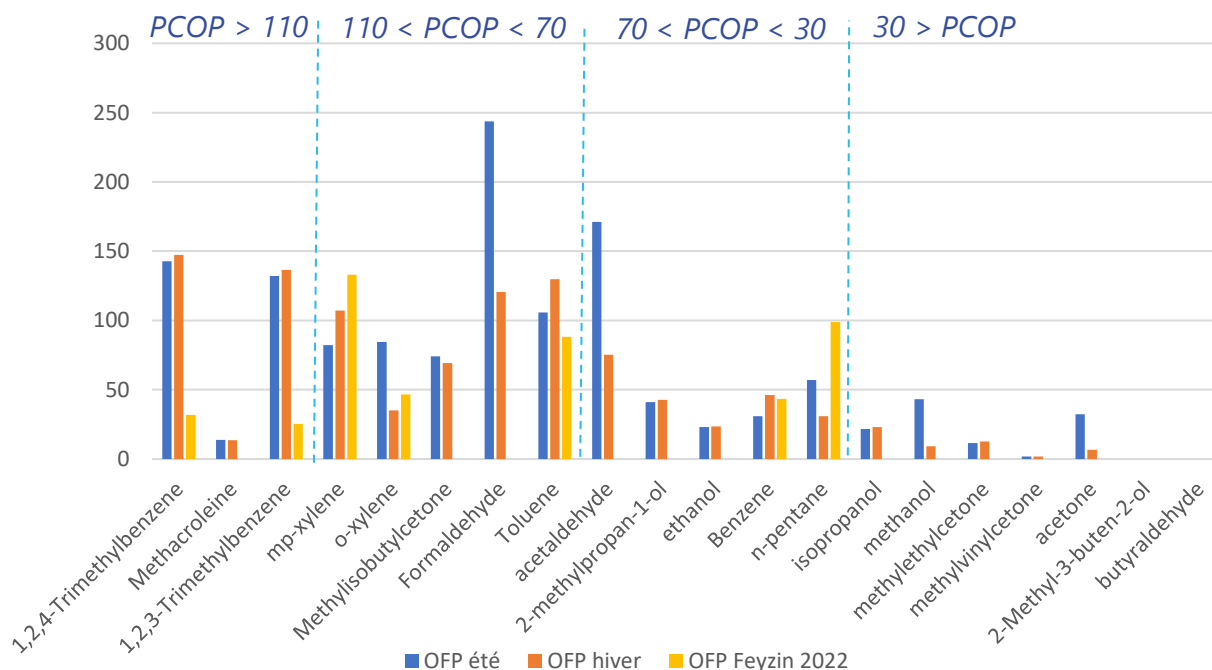


Figure 47 : OFP calculés sur les deux campagnes de mesure sans les mesures du site n°2

Sans les concentrations mesurées sur le site n°2, sur la période de campagne estivale, ce sont **le formaldéhyde et l'acétaldéhyde** qui présentent les OFP les plus importants. Les composés à faible PCOP, malgré leur présence comme l'acétone, ont un faible PCOP en regard des autres composés.

Afin de visualiser la contribution de chaque composé à l' « OFP estimé » global, des camemberts de répartition sont établis, avec les données de chaque saison indépendamment, puis sans le site n°2.

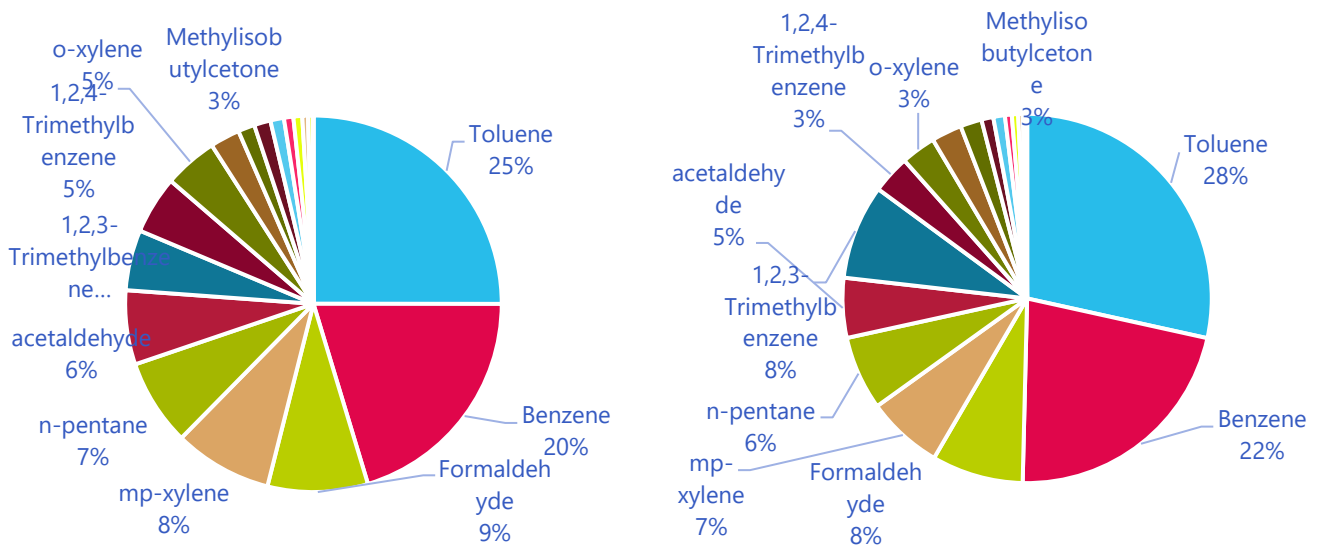


Figure 48 Contribution des différents composés à l'OFP estimé par saison (été à gauche, hiver à droite) – tous sites confondus

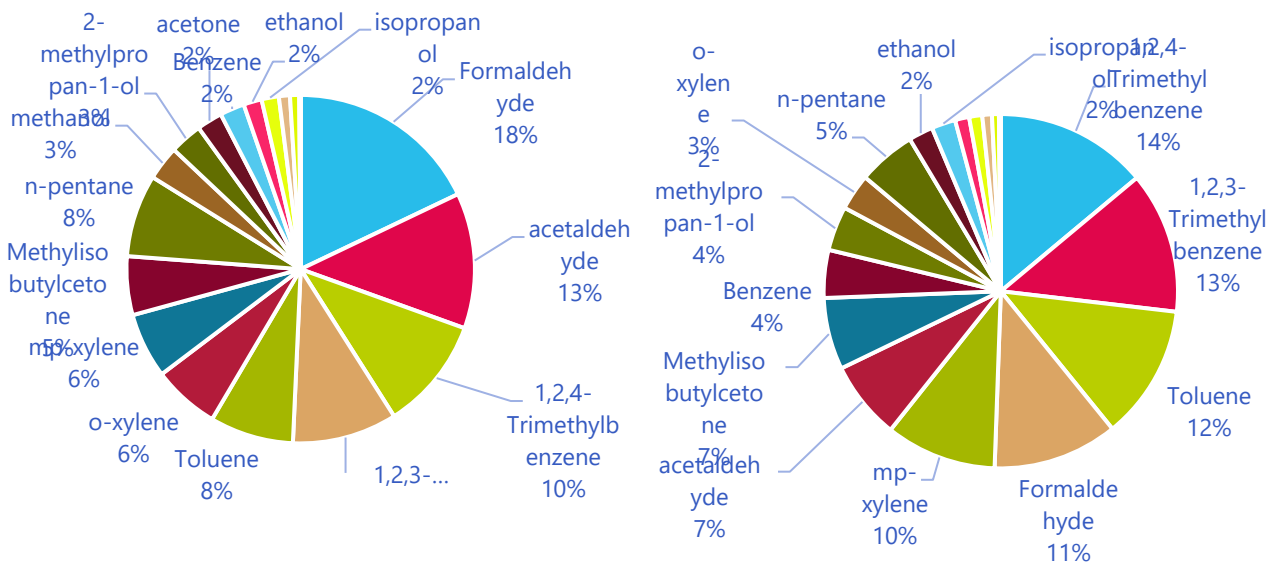


Figure 49 Contribution des différents composés à l'OFP estimé par saison (été à gauche, hiver à droite) – sans le site n°2

Sur la base des composés recherchés et des sites investigués, les mesures réalisées mettent en évidence des substances contribuant le plus à l'OFP : **benzène, toluène, formaldéhyde, acétaldéhyde et m+p-xylène**.

Apport complémentaire des mesures par canister

Dans le cadre de l'expérimentation prévue de mesures par drone, des mesures par canister ont été réalisées dans l'enceinte d'un des sites (site n°6). Ce sont des mesures de très courte durée, sur un seul site, qui ne permettent pas de tirer de conclusions sur le secteur.

Les mesures réalisées par canister à l'intérieur de l'enceinte peuvent être comparées à titre indicatif aux mesures réalisées à l'extérieur au niveau du site n°6. Les composés les plus présents ne font pas partie de la liste des composés recherchés dans les mesures par tubes passifs. En effet, **le propane, le n-butane et l'isopentane** ressortent par rapport aux autres composés au regard de leurs niveaux particulièrement élevés. Le profil de répartition des composés sur ces prélèvements est similaire aux mesures réalisées sur le site de Feyzin ZI en continu sur les mêmes journées.

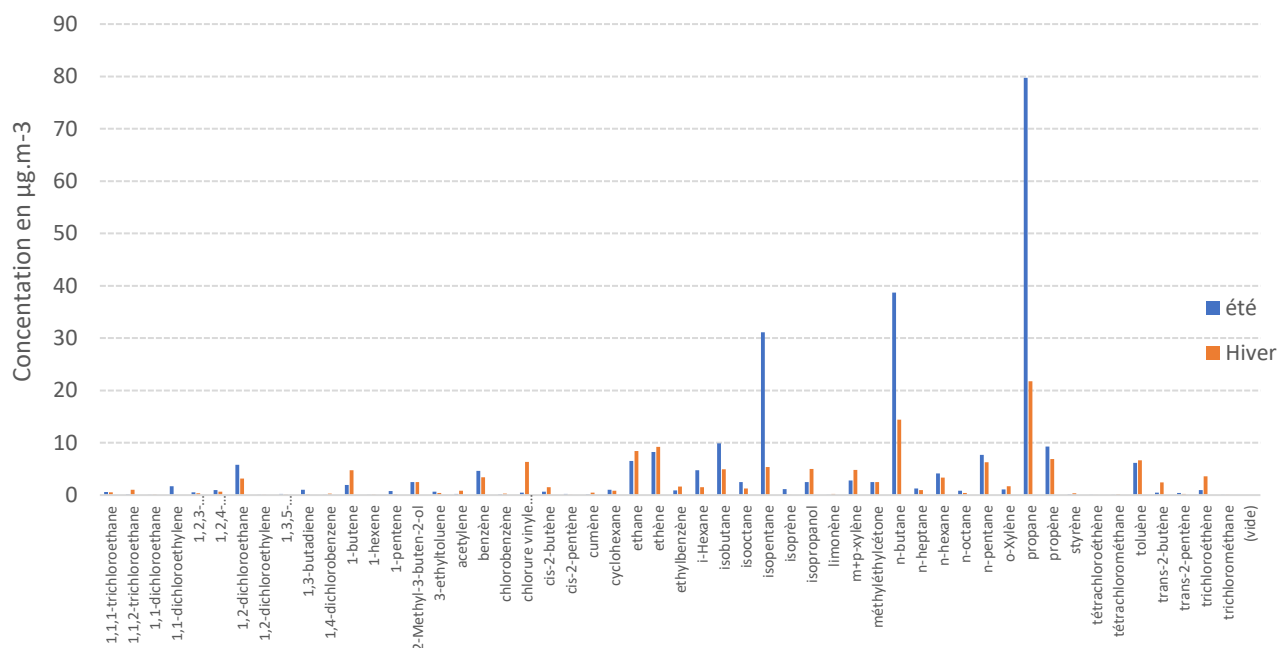


Figure 50 : Mesures ponctuelles par canister

Sur le Perkin de Feyzin, le propane est mesuré à des concentrations élevées, pouvant atteindre les 300 µg.m⁻³ en moyenne horaire. Les niveaux élevés relevés pour ce composé, aussi bien au niveau de la station de Feyzin que du site n°6, peuvent s'expliquer par des émissions plus importantes le matin ou bien par une dispersion moins importante. Notons que parmi tous les composés mesurés, le propane possède un temps de vie dans l'atmosphère parmi les plus longs, de l'ordre de 10 jours (annexe 3).

La figure suivante illustre les concentrations relevées par prélèvement canister, pour les composés communs aux deux moyens de mesure, sur les journées des 3 août et 24 novembre 2022 ainsi que celles mesurées en moyenne sur les périodes des deux campagnes par tube passif au niveau du site n°6. Les concentrations relevées par canister sont systématiquement supérieures à celles retrouvées à l'extérieur de l'enceinte, au niveau du site d'étude n°6, ce qui semble cohérent compte tenu de la variabilité temporelle des deux moyens de mesure comparés ici.

Ces résultats comparatifs montrent que les concentrations mesurées en moyenne sur 15 jours par tubes passifs sous-estiment les niveaux qui peuvent être retrouvés localement sur la zone sur des journées spécifiques.

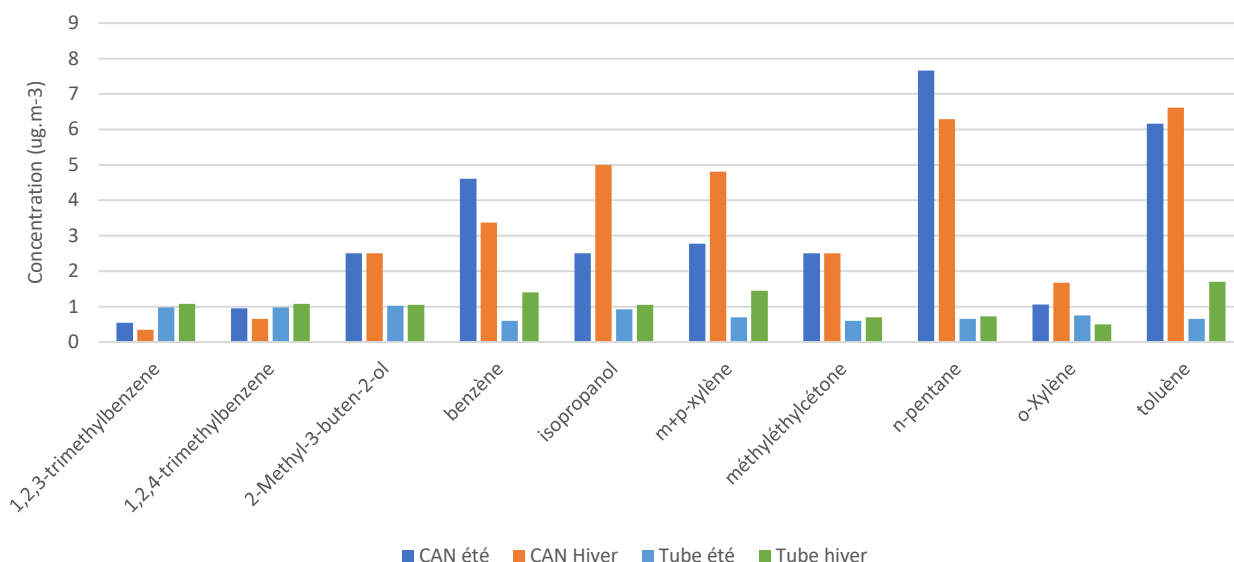


Figure 51 : Comparaison des concentrations relevés par canister sur les deux journées en été et en hiver avec les concentrations relevées par tube en moyenne sur les deux campagnes au niveau du site n°6

Malgré le caractère très ponctuel des mesures, des OFP peuvent être estimés à partir de ces résultats afin de **mettre en perspective les résultats précédents**, notamment par rapport aux substances prioritaires/ contribuant le plus à l'OFP.

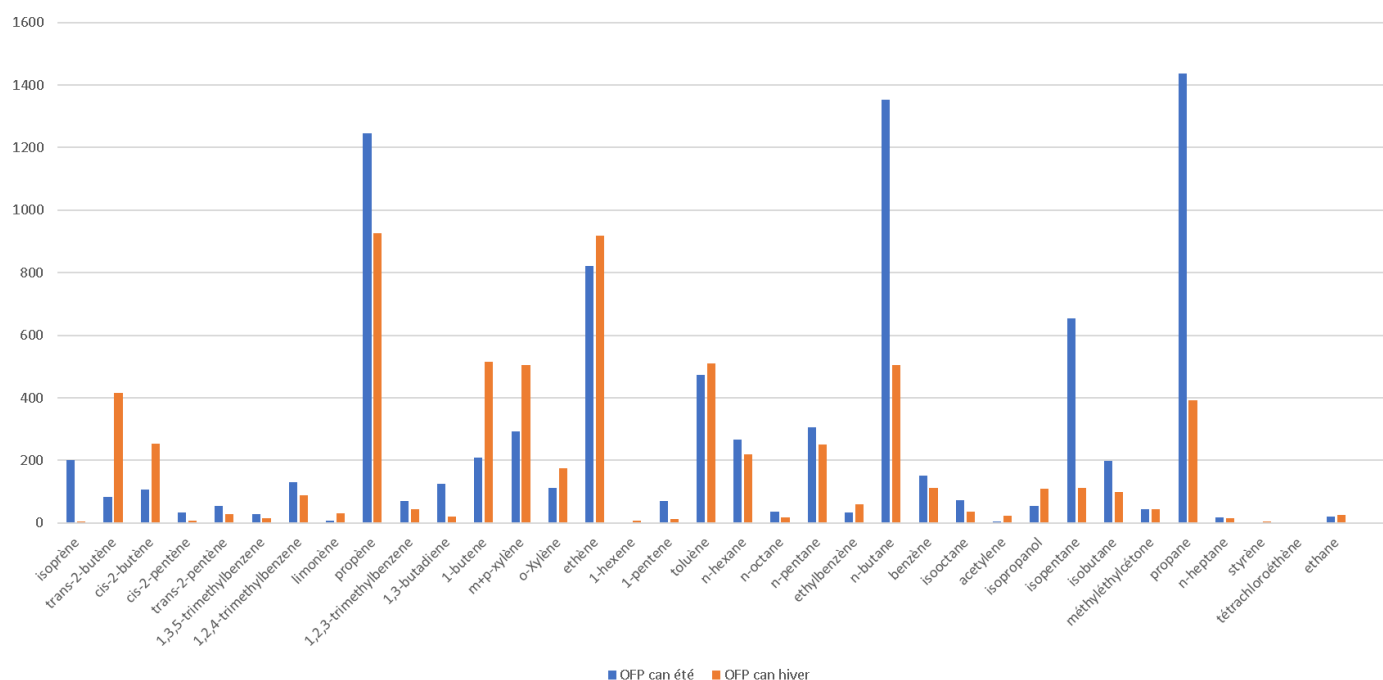


Figure 52 : OFP calculés à partir de concentrations mesurées par canister en été et en hiver

Pour les triméthylbenzènes, les OFP calculés avec les données canister sont plus faibles que ceux calculés avec les données tubes (en lien avec la limite de quantification notamment). Pour tous les autres composés communs, les OFP canister sont plus élevés que les OFP tubes, en particulier pour le toluène, ce qui s'explique par la proximité de la source et possiblement la variation temporelle des concentrations

Sur ces mesures ponctuelles, on peut surtout remarquer que les OFP les plus importants sont calculés pour **des composés COV, non mesurés avec les tubes. Le propène, l'iso-pentane, le n-butane, le propane et l'éthylène** ressortent ainsi particulièrement.

Conclusions par rapport aux composés prioritaires

L'exercice de calcul d'un OFP à partir des concentrations mesurées et des PCOP permet de mettre en évidence certains composés : **les aldéhydes, le benzène, le toluène et les xylènes**. En revanche, sur la zone, les cétones qui ont un fort OFP au niveau régional ne ressortent pas par rapport aux autres composés.

Les mesures très ponctuelles réalisées par canister sur un panel de composés plus large montrent cependant que d'autres composés pourraient avoir un rôle important : **les alcènes à fort PCOP** (propène, éthylène, 1-butène, trans-2-butène) et **les alcanes** dont le PCOP est plus faible mais les concentrations plus fortes (n-butane et propane).

L'OFP peut varier significativement localement selon les concentrations et la présence de sources spécifiques à proximité. Ces résultats suggèrent que la répartition spatiale de la production d'ozone pourrait également varier significativement sur un territoire. L'ozone présent sur des zones émettrices de COV est principalement produit localement à partir de COV précurseurs très réactifs et à fort PCOP. A l'inverse, l'ozone présent sur des zones éloignées est produit par des réactions mettant en jeu des COV moins réactifs qui peuvent avoir été transportées sur de plus ou moins longues distances, selon leur temps de vie dans l'atmosphère.

Apport complémentaire des mesures en continu : étude de la dynamique COV/ozone pendant les campagnes de mesure

Les mesures en continu réalisées au niveau des stations fixes d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes à l'aide d'analyseurs permettent d'appréhender l'évolution horaire des concentrations de COV et d'ozone simultanément afin d'étudier leur dynamique. Néanmoins, comme indiqué dans les précédents chapitres, d'une part la production d'ozone dépend de nombreux facteurs, et notamment les conditions météorologiques (vitesse et direction du vent, rayonnement solaire) ; d'autre part, la variabilité spatiale des concentrations de COV est importante à l'échelle de l'agglomération, l'étude de deux paramètres uniquement ne permet pas d'appréhender la problématique dans sa globalité.

En été, l'évolution des concentrations d'ozone et des COV totaux présentent toutefois une anti-corrélation assez marquée. Lorsque les niveaux en ozone sont élevés, ceux en COV sont bas, et inversement. Des pics de COV sont observés souvent, mais pas systématiquement avant des pics d'ozone, notamment lors des épisodes de pollution à l'ozone du 17 au 19 juillet et du 2 au 4 août.

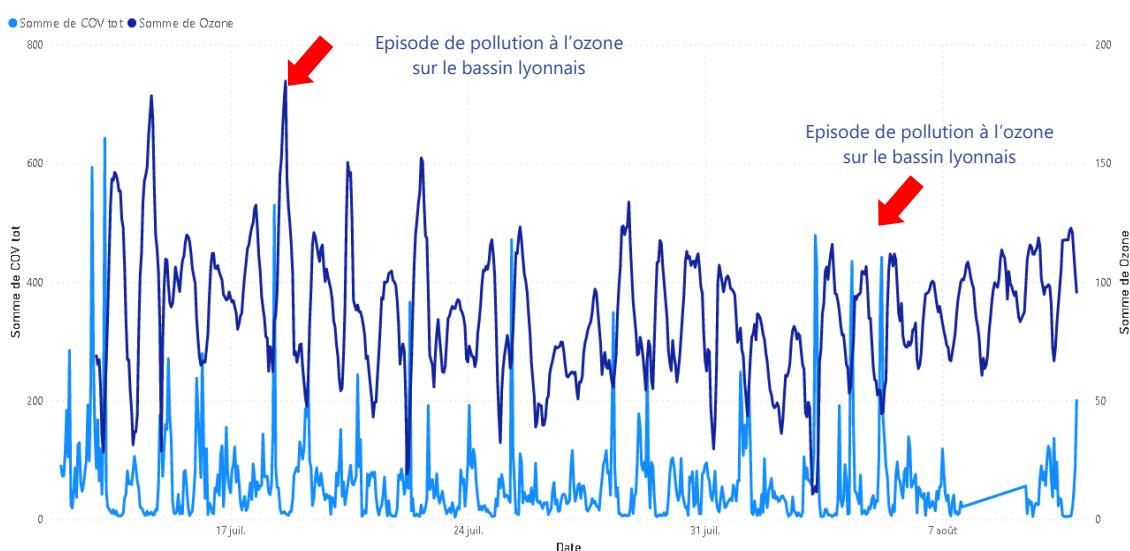


Figure 53 Concentration horaire en ozone à Lyon Centre et concentration totale des COV à Feyzin sur la période de la campagne estivale

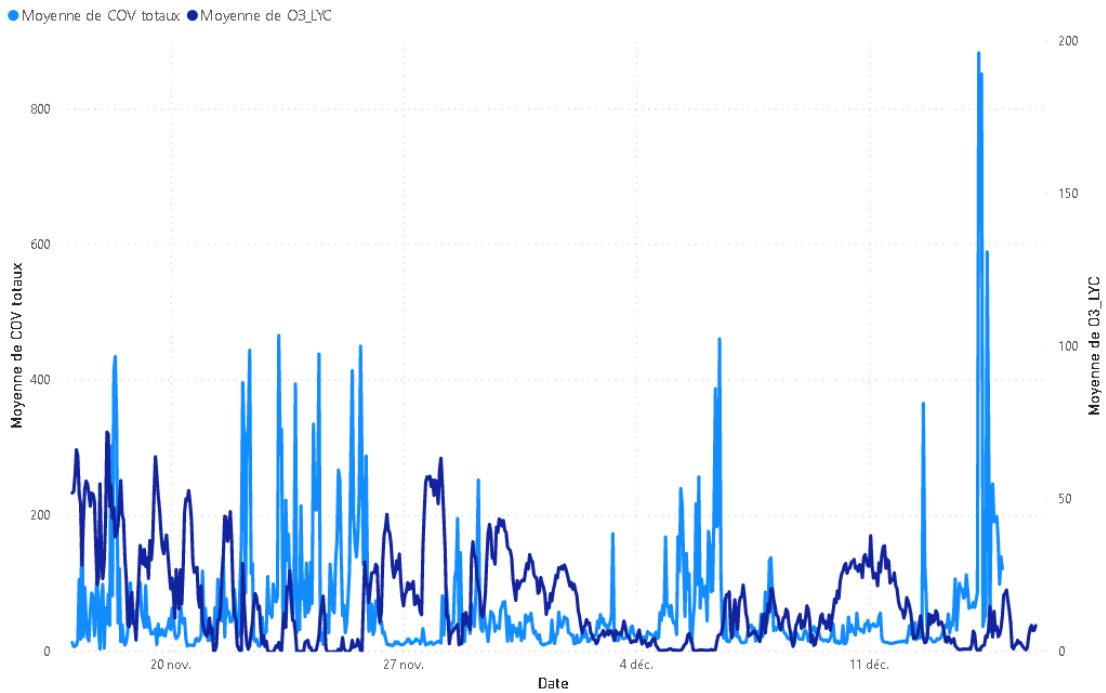


Figure 54 : concentrations en ozone et en COV totaux (Feyzin) pendant la campagne hivernale

En hiver, les concentrations en ozone ne dépassent jamais les $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, on n'observe pas de réel pic d'ozone. Pour autant on peut observer des pics très élevés en COV. La journée du 14 décembre, des concentrations particulièrement élevées en COV totaux ont été relevées.

- La réalisation de mesures en continu de COV est très intéressante pour étudier les corrélations avec les concentrations d'ozone, néanmoins elle ne peut être démultipliée sur un territoire. Les concentrations de COV étant très variables spatialement, l'information donnée est partielle sur le territoire. Pour améliorer les connaissances sur la formation d'ozone, une mesure en parallèle des concentrations d'ozone au même point pourrait être intéressante.

4. Expérimentation relative à des mesures par drone

Dans le cadre de cette étude, une expérimentation était menée afin de réaliser des mesures par drone dans l'enceinte d'un site industriel volontaire. L'objectif était de réaliser des mesures par canister au sol et des mesures à hauteur de cheminée.

Concernant les mesures par drone, techniquement cette mesure est réalisable (cf. Figure 55). En revanche, **les verrous administratifs n'ont pas pu être levés afin de faire voler le drone dans l'enceinte industrielle.**

Cette étude a permis de bien cerner les contraintes administratives pour la réalisation de telles mesures, elle a permis également de constater l'accueil favorable de la réalisation de ce type de mesures par les industriels contactés.



Figure 55 : Drone équipé d'un canister

Conclusions et perspectives

Cette étude alimente les travaux sur l'ozone et ses précurseurs menés notamment à travers le plan régional sur l'ozone. Elle a permis la réalisation de mesures de COV en milieu industriel dans le secteur du sud lyonnais et apporte des nouveaux éléments sur leur présence sur ce territoire et leur potentiel de formation d'ozone.

☞ **Concernant la sélection des composés à mesurer**

La méthodologie utilisée pour le choix des composés a permis un travail bibliographique sur les Potentiels de Création de l'Ozone Photochimique (PCOP), le maximum a été retenu pour l'étude. Ce travail pourra être réutilisé ultérieurement. Le recueil des substances émises par les industriels n'a pas donné lieu à beaucoup de composés déclarés, des listes ont été établies de manière théorique par rapport au secteur d'activité. Le travail de sélection a abouti à une liste de **20 composés mesurés par tubes** dont 13 ne sont pas mesurés en continu sur la zone à travers le dispositif de mesure déjà existant. Parmi ces composés, tous n'ont pas une PCOP élevée, mais ont été identifiés comme pertinents à mesurer dans le cadre de cette étude (présence potentielle sur la zone, niveaux élevés dans les mesures en continu...). L'utilisation de tubes passifs, bien que moins coûteuse et permettant de multiplier les points, est limitante sur l'éventail de composés à mesurer. Les mesures complémentaires par canister ont permis l'analyse d'une cinquantaine de composés.

☞ **Concernant la présence des COV dans le secteur du sud lyonnais :**

Les résultats des mesures montrent que :

- Certains composés sont présents de manière homogène sur l'ensemble de la zone. C'est le cas de l'acétone qui est le composé le plus présent (en fréquence). Les aldéhydes présentent également des concentrations plus élevées que les autres composés, sur chacun des sites de mesure. On peut supposer que ces composés présents de façon homogène sur la zone ne sont pas émis majoritairement par les activités industrielles.
- Pour d'autres composés, les concentrations sont très variables d'un site à l'autre et peuvent être localement élevées, en proximité directe des sources. C'est le cas du benzène et du toluène sur le site n°2, du n-pentane sur le site n°7 ou du méthanol sur le site n°1. Pour ces composés, les niveaux moyens sont influencés par des prélèvements élevés au niveau de certains sites les concentrations mesurées sont en lien très probable avec les activités industrielles situées à proximité des sites de mesures.

Concernant les mesures réalisées par canister à l'intérieur d'une enceinte industrielle, celles-ci présentent des niveaux élevés en propane, n-butane et isopentane, composés non retenus dans la sélection des mesures par tubes. Ces composés sont également prépondérants sur les mesures en continu réalisées sur le site de Feyzin à l'aide de l'analyseur Perkin.

☞ **Concernant les enseignements sur le potentiel de formation d'ozone :**

A partir des concentrations relevées à travers les campagnes de mesures ainsi que des valeurs de PCOP retrouvées dans la littérature, des Potentiels de Formation d'Ozone (OFP) pour chaque composé ont pu être estimés. De la même façon que pour les concentrations, les OFP ainsi calculés varient beaucoup d'un site à l'autre. Sur la base des composés recherchés et des sites investigués, les mesures réalisées mettent en évidence des substances contribuant le plus à l'OFP : **benzène, toluène, formaldéhyde, acétaldéhyde et m+p-xylène**. La liste de substances mesurées par tubes étant limitée, les résultats des mesures réalisées par canister, mais également à partir des concentrations mesurées en continu à la station de Feyzin montrent que d'autres composés présentent également des OFP élevés : les alcènes (**propène, éthylène, 1-butène, trans-2-butène**) et des alcanes (**n-butane et propane**). Bien qu'ayant un PCOP plus faible, ces derniers sont présents en quantité plus importante, ce qui nécessite de ne pas les négliger.

Les OFP calculés à partir de concentrations pouvant varier significativement sur une même zone selon la variabilité des concentrations relevées, il semble plus pertinent de les calculer à partir de données d'émissions recueillies à l'échelle globale de la zone étudiée.

Perspectives

Dans l'objectif d'améliorer encore davantage les connaissances sur l'ozone et ses précurseurs et au regard des résultats de cette étude, des recommandations peuvent être émises concernant de futurs travaux :

- Des moyens de mesures « légers », tels que les tubes passifs, permettent d'appréhender la variabilité spatiale des concentrations en COV sur une zone. Couplés à des mesures en continu par canister permettant l'analyse d'une liste plus large de composés à un pas de temps plus fin, elles permettent de caractériser une zone d'intérêt en termes de formation d'ozone. De tels dispositifs pourraient être déployés sur d'autres zones à enjeux.
- Les mesures en continu permettent d'étudier la dynamique entre les concentrations de COV et celles d'ozone et s'avèrent donc très pertinentes. La liste des composés mesurés en continu pourrait être élargie pour intégrer des composés identifiés comme prioritaires dans l'étude, comme les aldéhydes.
- La mise en place d'une mesure d'ozone au niveau de la station de Feyzin ZI qui est équipée d'une mesure des 31COV précurseurs d'ozone en continu pourrait permettre d'améliorer les connaissances quant au lien entre l'ozone et ses précurseurs.
- Le calcul d'OFP à partir de données de concentrations mesurées en proximité des sources potentielles a permis d'apporter des éléments de connaissances. Néanmoins, des travaux sur les données d'émissions sont nécessaires afin de s'affranchir de la dispersion et des réactions physico-chimiques. Une enquête, couplée éventuellement à des mesures à l'émission, pourrait être réalisée sur les industriels les plus émetteurs en COV totaux, afin de documenter les émissions, substance par substance, sur les 31 COV précurseurs de la Directive Européenne, ou a minima les COV prioritaires identifiés dans cette étude.

Annexes

ANNEXE 1 : Liste des 31 COV précurseurs d'ozone selon la Directive européenne (2008)



	1-Butène	Isoprène	Éthylbenzène
Éthane	trans-2-Butène	n-Hexane	m + p-Xylène
Éthylène	cis-2-Butène	i-Hexane	o-Xylène
Acétylène	1,3-Butadiène	n-Heptane	1,2,4-Triméthylebenzène
Propane	n-Pentane	n-Octane	1,2,3-Triméthylebenzène
Propène	i-Pentane	i-Octane	1,3,5-Triméthylebenzène
n-Butane	1-Pentène	Benzène	Formaldéhyde
i-Butane	2-Pentène	Toluène	Total des hydrocarbures autres que le méthane

ANNEXE 2 : Liste des 45 COV précurseurs d'ozone selon la nouvelle directive européenne

source :

https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2ae4a0cc-55f8-11ed-92ed-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_2&format=PDF

Famille chimique	Nom	Nom chimique	Formule chimique	N°CAS
Alcohols	Methanol	Methanol	CH4O	67-56-1
Alcohols	Ethanol	Ethanol	C2H6O	64-17-5
Aldehyde	Formaldehyde	Methanal	CH2O	50-00-0
Aldehyde	Acetaldehyde	Ethanal	C2H4O	75-07-0
Aldehyde	Methacrolein	2-Methylprop-2-enal	C4H6O	78-85-3
Alkynes	Acetylene	Ethyne	C2H2	74-86-2
Alkanes	Ethane	Ethane	C2H6	74-84-0
Alkanes	Propane	Propane	C3H8	74-98-6
Alkanes	n-Butane	Butane	C4H10	106-97-8
Alkanes	i-Butane	2-Methylpropane	C4H10	75-28-5
Alkanes	n-Pentane	Pentane	C5H12	109-66-0
Alkanes	i-Pentane	2-Methylbutane	C5H12	78-78-4
Alkanes	n-Hexane	Hexane	C6H14	110-54-3
Alkanes	i-Hexane	2-Methylpentane	C6H14	107-83-5
Alkanes	n-Heptane	Heptane	C7H16	142-82-5
Alkanes	n-Octane	Octane	C8H18	111-65-9
Alkanes	i-Octane	2,2,4-Trimethylpentane	C8H18	540-84-1
Alkenes	Ethylene	Ethene	C2H4	75-21-8
Alkenes	Propene	Propylene	Propene	C3H6
Alkenes	1,3-Butadiene	Buta-1,3-diene	C4H6	106-99-0
Alkenes	1-Butene	But-1-ene	C4H8	106-98-9
Alkenes	Trans-2-Butene	(E)-but-2-ene	C4H8	624-64-6
Alkenes	cis-2-Butene	(Z)-but-2-ene	C4H8	590-18-1
Alkenes	1-Pentene	Pent-1-ene	C5H10	109-67-1
Alkenes	2-Pentene	(Z)-Pent-2-ene (cis-2-pentene)		627-20-3
Alkenes		(E)-Pent-2-ene (trans-2-pentene)	C5H10	646-04-8
Aromatic hydrocarbons	Benzene	Benzene	C6H6	71-43-2
Aromatic hydrocarbons	Toluene/methylbenzene	Toluene	C7H8	108-88-3
Aromatic hydrocarbons	Ethylbenzene	Ethylbenzene	C8H10	100-41-4
Aromatic hydrocarbons	m-xylene	1,3-Dimethylbenzene (m-Xylene)		108-38-3
Aromatic hydrocarbons	p-xylene	1,4-Dimethylbenzene (p-xylene)	C8H10	106-42-3
Aromatic hydrocarbons	o-xylene	1,2-Dimethylbenzene (o-xylene)	C8H10	95-47-6

Aromatic hydrocarbons	1,2,4-Trimethylebenzene	1,2,4-Trimethylbenzene	C9H12	95-63-6
Aromatic hydrocarbons	1,2,3-Trimethylebenzene	1,2,3-Trimethylbenzene	C9H12	526-73-8
Aromatic hydrocarbons	1,3,5-Trimethylebenzene	1,3,5-Trimethylbenzene	C9H12	108-67-8
Ketones	Acetone	Propan-2-one	C3H6O	67-64-1
Ketones	Methyl ethyl ketone	Butan-2-one	C4H8O	78-93-3
Ketones	Methyl vinyl ketone	3-Buten-2-one	C4H6O	78-94-4
Terpenes	Isoprene	2-Methylbut-1,3-diene	C5H8	78-79-5
Terpenes	p-Cymene	1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzene	C10H14	99-87-6
Terpenes	Limonene	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene	C10H16	138-86-3
Terpenes	b-Myrcene	7-Methyl-3-methylene-1,6-octadiene	C10H16	123-35-3
Terpenes	a-Pinene	2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	C10H16	80-56-8
Terpenes	b-Pinene	6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane	C10H16	127-91-3
Terpenes	Camphene	2,2-dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane	C10H16	79-92-5
Terpenes	d3-Carene	3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene	C10H16	13466-78-9
Terpenes	1,8-Cineol	1,3,3 trimethyl 2 oxabicyclo[2,2,2]octane	C10H18O	470-82-6

ANNEXE 3 : Durée de vie de 31 COV précurseurs d'ozone

ANNEXE 2 : Durée de vie et indices PCOP et MIR des 31 COVNM communs aux trois sites de mesure

Composés	temps de vie τ avec le radical OH (a)	temps de vie τ avec le radical NO ₃ (a)	temps de vie τ avec O ₃ (a)	PCOP (b)	MIR (c)
1,2,3-triméthylbenzène	4,2 h	12,2 j	4,5 a	117	8,9
1,2,4-triméthylbenzène	4,3 h	12,9 j	4,5 a	120	8,8
1,3,5-triméthylbenzène	2,4 h	26,3 j	4,5 a	115	10,1
1,3-butadiène	2,1 h	5,6 h	2,6 j	-	10,9
1-butène	4,4 h	1,7 j	1,7 j	95,9	8,9
1-hexène	3,8 h	1,3 j	1,5 j	-	4,4
1-pentène	4,4 h	1,5 j	1,6 j	105,9	6,2
acétylène	5,4 j	0,6 a	4,5 a	16,8	0,5
Benzène	4,7 j	2,1 a	4,5 a	18,9	0,42
cis-2-butène	2,5 h	1,6 h	3,2 h	99,2	10
cis-2-pentène	2,1 h	2,0 h	3,1 h	93	8,8
Ethane	23,3 j	6,3 a	4526,9 a	8,2	0,25
Ethylbenzène	19,8 h	38,6 j	4,5 a	59,3	2,7
Ethylène	16,3 h	112,9 j	10,4 j	100	7,4
iso-butane	2,7 j	0,6 a	4526,9 a	31,5	1,21
iso-octane	1,7 j	0,7 a	4526,9 a	-	0,93
iso-pentane	1,6 j	142,9 j	4526,9 a	29,6	1,38
Isoprène	1,4 h	47,6 m	1,3 j	-	9,1
méta-xylène	6,0 h	89,0 j	4,5 a	99,3	8,2
n-butane	2,5 j	1,4 a	4526,9 a	41,4	1,02
n-heptane	0,9 j	154,3 j	4526,9 a	52,9	0,81
n-hexane	1,1 j	0,6 a	4526,9 a	42,1	0,98
n-octane	0,7 j	121,8 j	4526,9 a	49,3	0,6
n-pentane	1,5 j	0,7 a	4526,9 a	40,8	1,04
ortho-xylène	10,2 h	56,5 j	4,5 a	66,6	6,5
para-xylène	9,7 h	46,3 j	4,5 a	88,8	6,6
Propane	5,3 j	0,9 a	4526,9 a	42,1	0,48
Propène	5,3 h	2,4 j	1,6 j	103	9,4
Toluène	1,0 j	0,9 a	4,5 a	56,3	2,7
trans-2-butène	2,2 h	1,4 h	2,1 h	99,2	10
trans-2-pentène	2,1 h	2,0 h	2,5 h	93	8,8

(a) pour [OH] = 2×10^6 molécules/cm³, [NO₃] = 5×10^8 molécules/cm³ et [O₃] = 7×10^{11} molécules/cm³ (Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson et al., 2005)

(b) valeurs issues du tableau présent en annexe 4 du décret n°98-373 du 11 mai 1998

(c) incrément d'activité en grammes d'ozone formée par gramme de COV émis ; valeurs issues du tableau p.888 et 889 d'AIR & WASTE, Carter W. P. L., Vol. 44, Juillet 1994

Compound	Atmospheric Lifetime
Benzene	9.4 days
Toluene	1.9 days
Ethylbenzene	1.6 days
o-Xylene	20.3 h
p-Xylene	19.4 h
m-Xylene	11.8 h
Methane	9.6 years
Ethane	60 days
Propane	10 days
Butane	5 days
Ethylene	4 days
Styrene	4.9 h

Source : [\(PDF\) Air Quality Impacts of Petroleum Refining and Petrochemical Industries \(researchgate.net\)](#) , W.A. Anderson, 2017

Composé	Temps de vie dans l'atmosphère
1,2,3-triméthylbenzène	4,2 h
1,2,4-triméthylbenzène	4,3 h
1,3,5-triméthylbenzène	2,4 h
1,3-butadiène	2,1 h
1-pentène	4,4 h
Acétaldéhyde	8,8 h
Acétone	68 J
a-Pinène	2n6 h
a-terpinène	23 min
Benzène	9,5 J
Camphène	2,6 h
Éthylbenzène	19,8 J
Formaldéhyde	1,2 J
Isoprène	1,4 h
Limonène	49 min
Méthacroléine	4,8 h
Méthanol	12 J
Méthyl Ethyl Cétone	10 J
Méthylvinyl cétone	6,9 h
M-xylène	5,9 h
N-butane	4,7 J
N-heptane	0,9 J
N-hexane	1,1 J
N-octane	1,3 J
N-pentane	1,5 J
O-xylène	10,2 h
β-pinène	1,8h
Toluène	1,9 J

Source : <https://theses.hal.science/tel-03601206/document>

ANNEXE 4 : Liste des composés analysés par canister (en orange les composés mesurés par tubes également)

Composés mesurés par canister	
chlorure de vinyle	canisters uniquement
1,1-dichloroethylene	
1,1-dichloroethane	
i-hexane	
1,2-dichloroethylene	
Trichloromethane	
1,1,2-dichloroethane	
1,1,1-Trichloroethane	
Tetrachloromethane	
Cyclohexane	
Trichloroethylene	
1,1,2-trichloroethane	
Tetrachloroethylene	
chlorobenzene	
styrene	
Cumene	
m-ethyltoluene	
1,4-Dichlorobenzene	
Limonene	
ethane	
ethylene	
propane	
propene	
isobutane	
n-butane	
acetylene	
trans-2-butene	
1-butene	
cis-2-butene	
isopentane	
n-pentane	
1,3-butadiene	
trans-2-pentene	
1-pentene	
cis-2-pentene	
isoprene	
1-hexene	
n-hexane	
benzene	
iso-octane	
n-heptane	
toluene	

octane	
ethylbenzene	
m-xylene	
p-xylene	
o-xylene	
1,3,5-trimethylbenzene	
1,2,4-trimethylbenzene	
1,2,3-trimethylbenzene	

ANNEXE 5 : Limites de quantification des mesures par tube passif

Type de tube	Composés	expo 14j	expo 7j
		µg/m3	µg/m3
RAD130	benzène	0,3	
	toluène	0,3	
	m+p-xylène	0,3	
	o-xylène	0,3	
	1,2,3trimethyl benzène	2	
	1,2,4-trimethyl benzène	2	
	n-pentane	1,5	
	méthanol	0,85	
	éthanol	1	
	isopropanol	2,1	
	isobutanol	1,4	
	2-methyl-3-butene-2-ol,	2,1	
	méthyléthylcétone	1,4	
	méthylisobutylcétone	1,6	
RAD165	méthylvinylcétone		0,2
	Formaldéhyde		0,2
	Acétaldéhyde		0,2
	Butyraldéhyde		1,8
	Méthacroléine		0,2
	Acétone		0,6

ANNEXE 6 : Spéciation standard des COV pour 3 profils émetteurs

Spéciation standard des COV (en % de la fraction massique)
pour 3 types de profils émetteurs¹

