

## 2.- METHODES ET TECHNIQUES

Sur le thème des techniques de mesures, nous proposons deux sites intéressants sur Internet :

- <http://www.skcinc.com/skc.html>
- <http://ineris.fr>

A partir de ces sites, de nombreux liens permettent de collecter des informations, notamment à propos de l'appareillage.

### 2.1.- Les méthodes analytiques (analyse au laboratoire)

Nous renvoyons les lecteurs intéressés par les détails opérationnels concernant les analyses de laboratoire à l'ouvrage de DEGOBERT, 1992 qui consacre plus de 70 pages à ces méthodes d'analyse. Nous nous contenterons de lister ces méthodes en indiquant sur quel grand principe elles se basent, et quels résultats elles apportent.

En dehors de la mise au point des tubes de gels imprégnés développés par et pour l'étude de la pollution, les techniques utilisées sont celles de la gazométrie [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom] : chromatographie, spectrométrie de masse, analyse par absorption, spectroscopie, détection par ionisation de flamme, etc.

#### 2.1.1.- La chromatographie

La chromatographie (introduite en 1952) constitue une technique incontournable de l'analyse des gaz. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange et, grâce à son couplage avec divers détecteurs [DEGOBERT, 1992, p. 195] d'effectuer la plupart des dosages, quelle que soit la teneur des constituants.

**Principe :** La séparation chromatographique peut être réalisée avec des mélanges contenant de nombreux constituants. Le mélange, en très faible quantité est dissous dans un solvant puis introduit dans la phase fixe, au sommet d'une colonne dont les conditions, de température notamment, doivent être adaptées au mélange. La colonne est soumise à percolation ce qui entraîne la migration des substances. Chaque substance ayant sa propre vitesse de migration, la séparation est bientôt effective entre les différents composés.

En gazométrie, la **chromatographie en phase gazeuse** (CPG ou CG le plus souvent) est la plus répandue (voir graphique 17) mais les laboratoires utilisent également la **chromatographie en phase liquide** (CPL) qui permet la détection en continu des fractions. La **chromatographie liquide haute performance** (HPLC) est fréquemment utilisée dans les articles de notre corpus. D'autres techniques existent : chromatographie par adsorption, chromatographie de partage liquide-liquide, chromatographie sur résines échangeuses d'ions, chromatographie sur papier, chromatographie sur couches minces [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

**Amélioration du système :** Pour affiner les analyses, de nombreux autres détecteurs sont venus s'ajouter aux catharomètres (qui mesurent la conductibilité thermique du gaz) : des détecteurs à flamme, à ionisation (« chromatographie ionique »), à décharge dans un gaz sous basse pression, détecteurs électrochimiques, balances à gaz.

Pour faciliter l'identification des constituants de mélanges complexes, notamment lorsqu'il ne sont présents qu'à l'état de traces, on utilise fréquemment les couplages **chromatographie / spectroscopie infrarouge** et **chromatographie / spectrométrie de masse** [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

## 2.1.2.- Spectrométrie de masse

**Principe** : Le spectromètre de masse est un appareil qui fait correspondre à chacune des masses des éléments d'un corps (atomes, molécules, fraction ou association de molécules, radicaux, etc.), après ionisation, sous vide élevé, une indication chiffrée renseignant sur la présence et les quantités relatives des éléments constitutifs de ce corps.

Les mesures sont qualitatives, car le spectre constitue une empreinte digitale plus ou moins caractéristique, selon l'échantillon, de sa structure moléculaire et les conditions de ionisations, et quantitatives, puisque l'amplitude du signal pour un fragment quelconque est directement proportionnelle à la masse de produit déposé dans l'appareil. Les banques de spectres renferment plus de 120 000 produits, organiques pour la plupart. Les moyens informatiques permettent de comparer le spectre d'un échantillon a priori inconnu avec ceux de la banque et d'en déduire en quelques minutes son identité ainsi que la quantité présente [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

**Composés détectables** : La méthode s'applique à presque tous les gaz et à presque tous les liquides.

## 2.1.3.- Analyse par absorption

### 2.1.3.1.- Analyse par absorption (ou combustion) et volumétrie

**Principe** : Un volume de gaz exactement mesuré ( $V_1$ ) est agité avec un réactif spécifique du constituant C à doser. Après dissolution complète de C, on mesure le volume du gaz résiduel ( $V_2$ ). La concentration de C dans le gaz est donnée par  $(V_1 - V_2) \div V_1$ .

Pour les composés pour lesquels il n'existe pas de réactifs absorbants (l'hydrogène  $H_2$  ou le méthane  $CH_4$  par exemple), on procède à un dosage par combustion (qui fait varier le volume de gaz par contraction ou dilatation) et volumétrie [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

### 2.1.3.2.- Analyse par absorption et colorimétrie

**Principe** : Cette technique est généralement employée avec des tubes de gels imprégnés, mais pas toujours (appareils basés sur les changement de coloration). Grâce à une préparation spéciale, le gel de silice imprégné d'un réactif coloré spécifique au composé change de coloration sur une longueur proportionnelle à sa teneur dans l'air [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

**Précautions** : Le volume de gaz à analyser doit être déterminé précisément et doit traverser le tube à vitesse linéaire constante c'est-à-dire que le tube doit être relié à une pompe appropriée [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

**Composés détectables** : Plus de 100 tubes différents (DRÄGER par exemple) permettent de déterminer des teneurs de l'air en gaz toxiques ; par exemple, le  $SO_2$  avec une solution d'iode [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

**Plage des mesures** : De quelques millièmes à quelques milligrammes [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

### 2.1.3.3.- Absorption et autres procédés

Après l'absorption, les composés peuvent être dosés par **titrimétrie** (basée sur la connaissance de la proportion des éléments d'une solution), **spectrophotométrie** (basée sur les rapports entre l'absorption de deux faisceaux de lumière, en fonction de la longueur d'onde), **fluorométrie** (basée sur la mesure et l'enregistrement de signaux fluorescents), **néphélométrie** (basée sur la mesure de la concentration d'une émulsion, par

comparaison de sa transparence avec celle d'une préparation étalon), **conductimétrie** (basée sur la conductance d'une solution, c'est-à-dire à la concentration en ions de la solution) ou **ampérométrie** (basée sur les variations d'intensité du courant) [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom ; BIBLIOROM LAROUSSE, 1996].

## 2.1.4.- Spectroscopie

La spectroscopie se base sur l'analyse des rayonnements électromagnétiques se traduisant par un spectre d'absorption du gaz dans des longueurs d'onde spécifiques. Ces méthodes utilisent l'absorption dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge, mesurée grâce au spectromètre [DEGOBERT, 1992, p. 186], souvent appelé spectrophotomètre dans les articles.

### 2.1.4.1.- L'absorption dans l'infrarouge

**Principe** : A l'exception des gaz constitués d'atomes identiques (hydrogène, oxygène, azote, etc.) tous les gaz absorbent les rayonnements infrarouges et les transforment en chaleur d'où un très grand nombre de techniques de dosage basé sur cette mesure d'absorption [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom ; DEGOBERT, 1992, p. 180].

On utilise, pour les rejets automobiles, des analyseurs mieux adaptés, sans dispersion spectrale appelés NDIR (non dispersive infrared = infrarouge non dispersé) [DEGOBERT, 1992, p. 180].

**Composés détectables** : Essentiellement CO et CO<sub>2</sub>.

### 2.1.4.2.- L'absorption dans l'ultraviolet

Certaines molécules gazeuses sont ionisables par un rayonnement ultraviolet et dosables par conductimétrie [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom]. C'est une technique utilisée notamment pour la mesure du NO<sub>2</sub>, actuellement délaissée au profit de la chimiluminescence [DEGOBERT, 1992, p. 187].

### 2.1.4.3.- Détection par chimiluminescence et photométrie

**Principe** : Certaines réactions chimiques s'accompagnent d'émissions de radiations spécifiques par chimiluminescence (c'est-à-dire qu'un apport d'énergie chimique provoque de la fluorescence) ; l'intensité de cette chimiluminescence est mesurée par photométrie [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

La spectrofluorescence à température de l'azote liquide permet des dosages à 0,01 ng/ml [MILUKAITE et NIKA, 1994, p. 108].

**Composés détectables** : NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, certains composés soufrés ou phosphorés [DEGOBERT, 1992, p. 187 ; ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom] ; HAP [ANDO & al., 1991, p. 298].

### 2.1.4.4.- Spectrométrie d'absorption atomique

**Principe** : L'élément à doser est dissocié, le plus souvent dans une flamme et placé dans un état « fondamental ». On mesure alors son absorption sur des longueurs d'onde caractéristiques.

**Composés détectables** : Pratiquement tous les métaux et métalloïdes, à l'exception du soufre, du carbone, des halogènes et des gaz. Dans notre cas, il s'agit donc essentiellement du plomb et des éléments catalytiques [DEGOBERT, 1992, p 194], du zinc et du cadmium.

#### 2.1.4.5.- Spectroscopie laser à diodes semi-conductrices

Voir paragraphe 2.2.4.2. sur les « derniers progrès ».

#### 2.1.5.- La détection par ionisation de flamme

**Principe** : L'introduction dans une flamme d'hydrogène, peu ionisée, de composés carbonés engendre des ions que l'on peut détecter sous forme d'un courant électrique (mesuré entre une électrode et le brûleur qui constitue la seconde électrode). Ce phénomène est à la base de l'analyseur par ionisation de flamme FID (Flame Ionisation Detector) et des détecteurs FID utilisés en chromatographie [DEGOBERT, 1992, p. 187].

**Composés détectables** : Cette méthode est spécifique à la détermination du taux en COV ; les composés carbonés sont rapportés en ppm volumiques de carbone (ppmC) [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom]. Elles sont surtout utilisée pour déterminer le taux d'hydrocarbures totaux (HC).

**Limites** : La réponse FID est moins précise pour les alcènes, les arènes et surtout les composés oxygénés : aldéhydes, éthers, etc. [DEGOBERT, 1992, p. 187].

#### 2.1.6.- Analyse par variation de conductivité

**Principe** : Les petits appareils portables donnant des mesures ponctuelles (mais aussi des appareils plus sophistiqués) fonctionnent selon le principe de la variation de conductivité : un semi-conducteur est enfermé dans un boîtier qui laisse pénétrer l'air et dont sortent les deux électrodes qui l'alimentent. La présence du gaz entraîne une réaction des oxydes métalliques qui fait varier la résistance du capteur. Cette variation de la résistance modifie l'intensité du courant. Les variations du courant correspondent aux concentrations de gaz dans l'air [SCHÜTZ, 1995, p. 161].

**Polluants détectables** : Ozone, CO.

**Limites** : Il faut veiller à ce que l'appareil soit bien étalonné.

#### 2.1.7.- Détection fondée sur la densité d'un gaz

Divers analyseurs sont basés sur la détermination de la densité (**balance à gaz**) ou de grandeurs qui dépendent de celle-ci (**vitesse d'effusion du gaz à travers un orifice, indice de réfraction du gaz, vitesse du son ou d'ultrasons** à travers celui-ci, etc.) [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

Les COV peuvent être mesurés par spectrométrie photo acoustique [SANEF, 1994, p. 54].

#### 2.1.8.- Détection par capture d'électron (ECD)

La chromatographie des gaz, avec détection par capture d'électrons a une sensibilité bien supérieure à celle du détecteur FID à ionisation (100 fois plus). Il est bien adapté à des mesures de PAN et de dérivés halogénés. Les hydrocarbures ne donnent pas de réponse, ce qui conduit à un chromatogramme simple, non perturbé par la présence des très nombreux pics d'hydrocarbures [TOUPANCE, 1991, p. 148].

Les mesures quantitatives de PAN sont délicates à obtenir, notamment du fait de son instabilité thermique [TOUPANCE, 1991, p. 147]. Les détails techniques pour le dosage du PAN (préparation, analyse) sont détaillés dans cet article.

**Composés détectables** : PAN, dérivés halogénés [TOUPANCE, 1991, p. 148], protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) [DEGOBERT, 1992, p. 204].

## 2.1.9.- Mesures magnétiques

Une corrélation entre la pollution en métaux lourds et des paramètres magnétiques simples : l'ARI (Aimantation Rémanente Isotherme) et la Susceptibilité Magnétique, a été mise en évidence [GEORGEAUD, 1993, p. 1].

Pour les émissions des moteurs automobile, cette corrélation a été étudiée par BRILHANTE & al. [1989, 1990 in GEORGEAUD, 1993, p. 53]<sup>11</sup> dont les travaux portent principalement sur ce thème.

Les appareils utilisés sont basés sur la mesure de l'intensité de l'aimantation. Nous ne rentrons pas dans les détails techniques. On revoit le lecteur à l'annexe de GEORGEAUD [1993, annexe 3] intitulée : « *Modes opératoires et appareils utilisés pour les analyses chimiques et mesures magnétiques* » où les techniques de mesures de l'aimantation rémanente et de la susceptibilité magnétique sont détaillées et à NOACK & al., 1994, pp. 8-9, plus précis sur les appareils.

Des travaux effectués sur la susceptibilité magnétique des aiguilles de conifères montrent que cette méthode est utilisable et valable pour le dosage des métaux [SCHÄDLICH & al., 1995, p. 12].

## 2.2.- Les méthodes dynamiques : des mesures en temps réel

Seuls les analyseurs automatiques couplés à un système informatique permettant le stockage des données peuvent réaliser des mesures en continu grâce à des dispositifs d'introduction automatique des échantillons, comme les vannes d'échantillonnage, rotatives ou à piston, à commande pneumatique ou électromagnétique. Les débits de gaz et de réactif doivent être parfaitement régularisés [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom]. Divers appareils permettent de mesurer « en continu » les concentrations des polluants suivants :

- O<sub>3</sub> (chimiluminescence et photométrie)
- NO et NO<sub>2</sub>, dont on considère que la somme donne le taux de NO<sub>x</sub>
- NO<sub>2</sub> (barbotage, séparation par absorption et ampérométrie)
- CO<sub>2</sub> (séparation par absorption et volumétrie ; chimiluminescence et photométrie)
- SO<sub>2</sub> (séparation par absorption et titrimétrie ou, barbotage, séparation par absorption et ampérométrie)
- BTX
- HAP (spectrométrie de masse)
- HC (FID)
- *Particules (mais il s'agit d'un principe totalement différent, qui est présenté plus loin ; voir paragraphe 2.4.2).*

On note au passage que le terme « mesures en continu » fréquemment utilisé, n'est pas employé dans le sens strict du terme. Il ne s'agit pas véritablement de mesures en continu mais de mesures discrètes, à intervalles plus ou moins rapprochés. On préférera le terme « mesure en temps réel ».

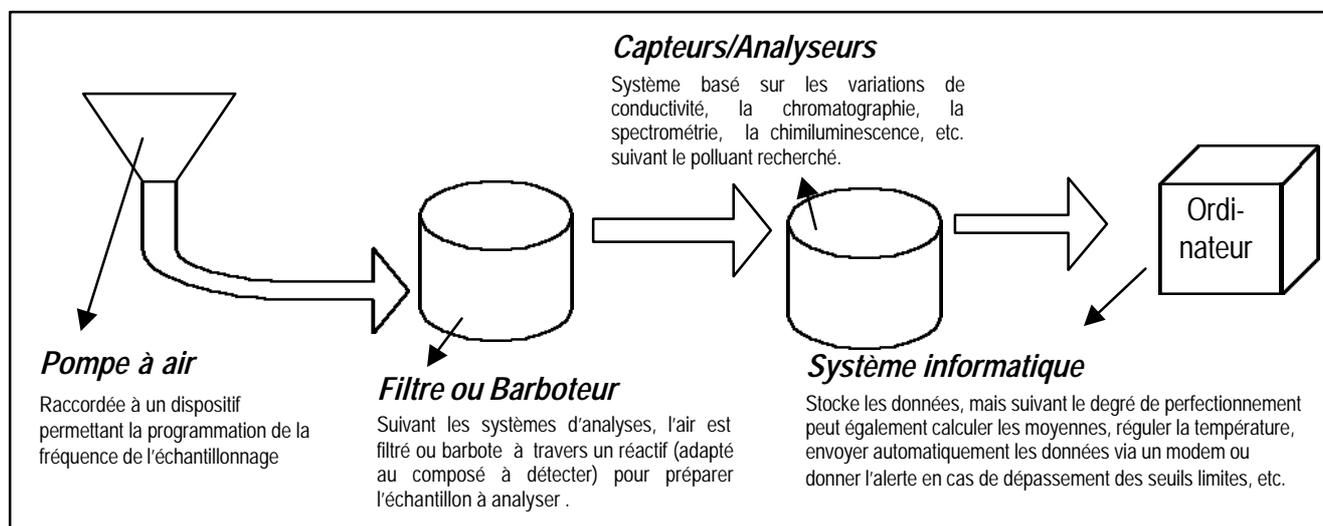
<sup>11</sup> Brillhante O., Daly L., Trabuc P., 1989, Application du magnétisme à la détection des pollutions causées par les métaux lourds dans l'environnement, C. R. académie des sciences, Paris, tome 309, série II, n°20, pp. 2005-2012.

Brilhante O., 1990, Magnétisme et diagnostic de la pollution particulaire métallique dans l'environnement, Thèse doctorale, Université de Paris XII, 300 pages.

## 2.2.1.- Présentation des analyseurs automatiques

**Principes :** Les analyseurs automatiques peuvent utiliser divers principes selon les polluants ; parfois, plusieurs techniques sont utilisées pour un même polluant.

Le principe commun à ces appareils est présenté dans figure 3 ci-contre.



La fréquence des mesures est programmée, en fonction des besoins de l'utilisateur : de toutes les 24h jusqu'à un pompage toutes les 10 secondes [BONTE, communication verbale, 1997].

**Mise en œuvre:** Les appareils de mesures automatiques demandent de gros moyens :

1. L'appareil en lui-même coûte cher,
2. Il faut trouver un emplacement adapté :
  - le plus proche possible du trafic,
  - à l'abri du vandalisme (lieu tenu fermé),
  - avec une prise de courant,
  - éventuellement une prise de téléphone s'il est prévu de décharger les mémoires via un modem,
  - certaines machines nécessitent un air climatisé, mais, d'une manière générale, tout matériel électronique et informatique ne doit pas subir d'amplitudes thermiques importantes, ni être entreposé dans un lieu trop humide.
3. Enfin, plus les appareils sont perfectionnés, plus il est difficile de s'occuper soi-même de la maintenance. S'il n'y a pas de liaison par modem, il faut prévoir d'aller décharger les mémoires informatiques de l'analyseur : une, deux ou trois fois par semaine, suivant les capacités mémoires de l'appareil et la fréquence des mesures, ce qui demande une grande disponibilité.

Pour toutes ces raisons, l'utilisation de ce type d'appareil se fait généralement en collaboration avec des professionnels (réseaux de surveillance de la qualité de l'air ou laboratoire spécialisés).

## 2.2.2.- Caractéristiques de quelques appareils du marché

Les appareils présentés ici, le sont à titre d'exemple. Il ne s'agit en aucun cas de recommandations pour tel ou tel système ou de configurations minimales. Les informations concernant ces appareils datent de plus d'un an (en 1998).

Polluant	Principe	Minimum détectable
NO - NO <sub>2</sub> - NO <sub>x</sub>	Chimiluminescence	< 1 ppb ou 0,35 ppb selon appareil
HC et composés organiques	Ionisation de flamme (FID)	< 0,1 ppm
CO	Infrarouge basé sur la corrélation à filtre gazeux	≈ 0,1 ppm
Poussières	Absorption de rayon bêta ; Mesure pondérale, indépendante de la nature physicochimique, de la couleur ou de la granulométrie des poussières	En fonction du cycle : 5µg/m <sup>3</sup> pour un cycle de 4h, 1µg/m <sup>3</sup> pour un cycle de 1h.  Cycle : 1/2, 1, 2, 4, 8, 12 ou 24 heures
Ozone	Photométrie ou absorption UV	< 1 ppb
SO <sub>2</sub>	Fluorescence UV	≈ 1 ppb

Tableau 20 : Exemples d'analyseurs automatiques

La société ARELCO propose une « Station portable multi paramètres pour le contrôle de la qualité de l'air ». Les caractéristiques de cette station sont les suivantes :

- Mesure et acquisition de : CO<sub>2</sub>, humidité relative, températures, 5 gaz au choix (voir plus bas), vitesse de l'air, luminosité, empoussièrément, bruit.
- Dimension restreintes : 30x25x22 cm ; poids inférieur à 14 kg ; fourni avec logiciels, autonome sur batterie.
- Une liste de 15 gaz détectables est proposée parmi lesquels 5 polluants rejetés par les véhicules (sauf l'ozone, polluant secondaire) :
  - CO (0 à 2000 ppm, résolution 1 ppm),
  - SO<sub>2</sub> (0 à 200 ppm, résolution 0,1 ppm),
  - NO<sub>2</sub> (0 à 20 ppm, résolution 0,1 ppm),
  - NO (0 à 50 ppm, résolution 0,1 ppm),
  - O<sub>3</sub> (0 à 5 ppm, résolution 0,01 ppm).

*Ces informations sont issues du catalogue ARELCO – Département hygiène toxicologie ; « 1977-1997 – 20 ans au service de la mesure », p. 39. Il n'est pas précisé si cet appareil peut être utilisé à l'extérieur.*

## 2.2.3.- Divers appareils, testés dans le cadre de travaux de recherches

### 2.2.3.1.- Mesure en temps réel des HAP avec le détecteur photoélectrique de HAP

Cet appareil a été utilisé dans le cadre d'une étude sur la formation des carbones lors de combustion et la quantification des impacts pour la santé menée par SIEGMANN et SIEGMANN [1997, pp. 50-57].

**Principe :** L'originalité du système provient de l'échantillonnage : les gaz contenant des particules et des molécules (l'air ambiant par exemple) sont dilués par une flamme. Deux systèmes ont été essayés (voir figure 4). Il y a peu de différences entre ces deux systèmes, mais le système b est jugé plus pratique.

Une petite quantité de gaz dilué par la flamme passe par une soupape qui s'ouvre à intervalle régulier pour quelques microsecondes. Le gaz se répand ainsi dans une chambre à vide où l'échantillon est fortement dilué avec un gaz froid inerte comme l'argon (Ar) ou N<sub>2</sub> [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 50-51].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 4 : Systèmes d'échantillonnage in SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 51.

Dans le spectromètre de masse à TOF (Time-of-flight: « Temps-de-vol »), les HAP sont ionisés par photoémission d'électrons afin d'éviter la fragmentation des composés [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 51-52].

Le système est basé sur le fait qu'il existe une relation quasiment parfaite entre la masse totale de HAP adsorbée sur les particules et la densité de la charge photoélectrique, quels que soient les types d'aérosols (voir graphique 18 ci-contre) [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 57].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Graphique 16 : Densité de la charge photoélectrique en Coulomb par cm<sup>3</sup> (As/cm<sup>3</sup>) en fonction de la concentration totale en HAP en ng/cm<sup>3</sup> in SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 57.

**Intérêt :** Les HAP sont les traceurs idéals des particules issues de combustions, cet appareil mesure en temps réel, uniquement les particules fines (PM<sub>1</sub>), il détecte de faibles concentrations : environ 1 ng/m<sup>3</sup> de la masse totale des particules liées à des HAP, pour un temps de résolution de l'ordre de la seconde et, il peut être portable [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 57].

Enfin, même si cela rentre moins dans les préoccupations de ce rapport, un des intérêts de cet appareil, et une des raisons qui ont poussés les auteurs à le développer, est qu'il permet de travailler sur l'exposition de la population aux HAP et contribuera à déterminer la relation entre cette exposition et l'état sanitaire actuel. Dans cette optique, les auteurs proposent un indice d'exposition aux HAP : le DACEE<sup>12</sup> qu'on peut traduire par « Equivalent Quotidien en Cigarette » [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 57].

**Limites :** Les concentrations de deux espèces différentes ne peuvent pas être comparées puisque le rendement de la détection est différent pour chaque molécule [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 52] ; on ne peut donc mesurer que la concentration totale en HAP.

Enfin, bien que cela n'ait pas été lu à propos de cet appareil, il semble qu'une des limites de cet appareil, révélée par AGNESOD & al. [1996] à propos du PAS (un appareil du même type, voir paragraphe suivant) doit être la difficulté relative à comparer les résultats avec ceux obtenus par les techniques classiques, car avec le détecteur en temps réel, tous les HAP sont pris en compte globalement alors que les méthodes traditionnelles analysent les concentrations de certains HAP seulement.

### 2.2.3.2.- Mesure en temps réel des HAP avec le PAS (Photoelectric aerosol sensor)

Le PAS est un appareil permettant la mesure en temps réel des HAP. Il a été testé (en milieu rural) par AGNESOD & al., 1996.

**Principe :** L'air pompé pour analyse est ionisé à la pression atmosphérique par lumière ultraviolette d'une lampe au mercure. La charge électrique produite par cette ionisation est proportionnelle à la quantité d'HAP adsorbés à la surface des particules.

<sup>12</sup> DACEE = Daily cigarette exposure équivalent [SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 57].

**Remarques :** Le PAS est le plus performant pour les particules  $< 1 \mu\text{m}$  (qui sont les plus importantes au vue de la proportion d'HAP qu'elles contiennent), et pour les HAP de 4 cycles aromatiques et plus.

**Limites :** Les résultats du PAS sont relativement difficiles à comparer avec les résultats obtenus par les techniques classiques car ce sont tous les HAP (d'une façon globale) qui font la mesure alors que les méthodes traditionnelles observent certains HAP sélectionnés, identifiés précisément.

Le PAS seul ne peut se substituer aux techniques classiques de chromatographie mais une fois ses performances validées (pour un site), il offre une réponse **rapide, en temps réel**, pour la détection des HAP sous forme d'aérosol.

### 2.2.3.3.- La mesure en temps réel des composés aromatiques par DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometry)

Le DOAS est un appareil permettant de mesurer la concentration en COV ; il a été testé en milieu urbain par BARREFORS [1996] pour la mesure des hydrocarbures aromatiques.

**Principe :** Le DOAS est basé sur la différence d'absorption entre les longueurs d'onde où les composés recherchés ont un pic d'absorption distincte et les longueurs d'onde situées de part et d'autres de ces pics [FINLAYSON-PITTS et PITTS, n.d., p. 1].

**Limites :** Les plus bas taux de concentration détectables sont de  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène, le toluène et le p-xylène (composés étudiés par l'auteur), et comme le signale le fabricant. **La surveillance du taux d'hydrocarbures aromatiques avec le DOAS en ville est donc discutable puisque les taux sont généralement en dessous de ce seuil de détection.**

Les corrélations entre les concentrations mesurées par DOAS et les analyses classiques sont faibles :  $r = 0,2$  pour le benzène,  $r = 0,7$  pour le toluène et  $r = 0,2$  pour le p-xylène.

Des mesures sérieuses avec cet appareil demande de l'habileté avec les instruments, l'évaluation de la qualité des données et une importante maintenance.

**Remarque :** Ne pas confondre cet appareil avec un autre système appelé également DOAS : Le Diesel Odor Analysis System, mis au point à la fin des années 70 pour mesurer les odeurs des rejets des véhicules diesel. Ce type d'appareil n'est vraisemblablement plus utilisé depuis que d'importants progrès concernant la composition du gazole ont permis de régler le problème des mauvaises odeurs.

## 2.2.4.- Derniers progrès

### 2.2.4.1.- Les LIDAR

**Principe :** Les LIDAR (Light detection and ranging) fonctionnent sur le principe des radars optiques. Ils envoient de brèves impulsions de lumière laser dans l'atmosphère, et un détecteur, placé à côté du laser enregistre les « échos », c'est-à-dire les impulsions qui reviennent vers l'émetteur au bout d'un certain temps. Les polluants, les gouttelettes, les poussières ou tout autre obstacle présents sur le trajet du laser, trahissent leur présence en absorbant ou en diffusant une partie de l'énergie lumineuse, ce qui affaiblit ou en modifie l'écho [WOLF et WÖSTE, 1995, p. 448].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 5 : « Cartes » dressées par Lidar, pour la concentration en NO (en ppb) en **si tuation de smog** (à gauche) et après **di spari tion du smog** (à droite). Le Lidar permet de mettre en évidence certaines sources de pollution (ici la sortie du parking souterrain du Mont-Blanc *in* WOLF et WÖSTE, 1995, p. 449.

**Performances** : Les LIDAR permettent la mesure des concentrations des différents polluants à une très grande sensibilité (voir figure 5) : les **limites de détection se situent autour de ½ppb sur des distances allant jusqu'à 20 km** [WOLF et WÖSTE, 1995, p. 449].

Les LIDAR fonctionnant au laser titane-saphir, mis au point par l'Université libre de Berlin et l'Université Claude Bernard de Lyon, en collaboration avec la société Elight Laser Systems (unique en Europe) permettent de fournir **des cartes tridimensionnelles de concentrations de la pollution au-dessus d'une ville 24 heures sur 24** [WOLF et WÖSTE, 1995, p. 449].

D'autre part, on note que ces appareils, en plus des performances exceptionnelles qu'ils offrent, permettent de s'affranchir des lourds protocoles d'échantillonnage [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom] : les Lidar sont généralement installés dans des camionnettes spécialement équipées.

**Limites** : A priori, le prix de l'équipement ! Seules quelques grandes villes européennes se sont équipées ou ont prévu de la faire [WOLF et WÖSTE, 1995, p. 448].

#### 2.2.4.2.- Spectroscopie laser à diodes semi-conductrices

**Principe** : Les diodes lasers semi-conductrices émettent un rayon monochromatique dans une bande extrêmement étroite dont on peut ajuster la longueur en jouant sur la température dans le domaine cryogénique.

« *La faible dimension des diodes (de l'ordre du mm) permet d'en installer un grand nombre sur une courte longueur. Le temps de balayage d'une diode laser d'environ quelques millisecondes permet de parcourir la bande d'absorption du gaz [...] ; la position de la bande est caractéristique de l'espèce chimique mesurée et l'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration.*

*Un système multiple de diodes permet donc :*

- *Une mesure simultanée de plusieurs composants ;*
- *Une mesure en temps réel (cycle de mesure < 1s) ;*
- *Une mesure directe dans l'effluent gazeux.*

*Ces systèmes encore coûteux sont en cours de développement. »* [DEGOBERT, 1992, p. 185].

#### 2.2.4.3.- Spectroscopie à diodes à émission de lumière (Light emitting diodes)

Depuis 1992 (époque dont date le paragraphe précédent), des progrès ont effectivement, été fait : de nouvelles diodes ont été mises au point par une équipe franco-russe : les LED (Light emitting diodes) [POPOV & al., 1997, p. 86].

Les LED émettent dans l'infrarouge moyen (bande d'absorption moléculaires d'un grand nombre de polluants atmosphériques : NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, méthane, acétone, etc.) et permettent donc de détecter et de doser ces composés.

Les avantages des LED sont :

- Utilisation à température ambiante (par rapport aux diodes lasers qui doivent fonctionner à des températures cryogéniques),
- Faible consommation électrique,
- Réduction des coûts,
- Exécution de routine simple [POPOV & al., 1997, p. 86].

#### 2.2.4.4.- Mesure en continu des gaz avec un appareil électronique simple

BEVERLAND & al. [1997, pp. 277-281] présente un **appareil électronique simple** permettant la mesure en continu des fluctuations de gaz (et notamment des gaz responsables de l'effet de serre).

Les premiers résultats (effectués pour le CO<sub>2</sub>) montre que le système produit des mesures dignes de confiance. Les tests ont été effectués avec un système d'analyseur à infrarouge pour le CO<sub>2</sub> et un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur FID pour le méthane; les auteurs soulignent la possibilité (et l'intérêt) d'installer en parallèle différents analyseurs de gaz [BEVERLAND & al., 1997, p. 278].

L'intérêt principal de cet appareil est sa simplicité et sa robustesse. Dès que les tests seront complétés, cet appareil devrait permettre la mesure à long terme des gaz, notamment des gaz à effet de serre, sans surveillance importante.

## 2.3.- Les méthodes statiques : des mesures ponctuelles

### 2.3.1.- Echantillonnage de l'air

#### 2.3.1.1.- Protocole d'échantillonnage

La COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES ENVIRONMENTAL INSTITUTE [1991, p. 213] recommande, pour la surveillance des émissions<sup>13</sup> émis par le trafic d'effectuer les prélèvements dans un site qui correspond aux critères suivants :

- + de 10 000 véhicules/jour,
- à – de 10 m de la route,
- si possibilité pour plusieurs sites, sélection en fonction de la vitesse moyenne (13, 22, 44 km/h),
- distance à une station service, parking, garage > 200 m,
- distance à un arrêt de bus > 100 m,
- définition claire du type de rue, constante sur au moins 100 m,
- distance à un obstacle, aux immeubles: supérieure à 1 m, 5 m de préférence,
- échantillonnage 2 fois/semaine avec 2h d'échantillonnage aux heures de pointes : 8-10h, et 15-19h.

---

<sup>13</sup> Les recommandations présentées ont été mises au point pour la surveillance des émissions de COV, mais il nous a semblé que ces critères étaient intéressants et pouvaient donc être repris pour l'étude de tous les polluants liés à l'automobile.

### 2.3.1.2.- Difficultés liées à l'échantillonnage des gaz

Pour une mesure de qualité, l'échantillon doit être représentatif. Or, de nombreuses causes d'erreurs, inhérentes aux propriétés spécifiques des gaz risquent de perturber le prélèvement et d'ôter toute signification aux résultats. On insiste notamment sur les erreurs dues à la solubilité des gaz dans les liquides de garde utilisés et plus spécialement dans l'eau, à laquelle on a intérêt à substituer des solutions salines [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

**Difficultés avec les HAP :** Il vaut mieux prendre en compte la phase gazeuse et la phase particulaire à cause des différences de comportement des HAP selon leur masse moléculaire or « *les risques d'adsorptions des espèces volatiles sur les matériaux filtrants et les pertes par volatilisation sont largement décrits et commentés sans qu'il soit aisé de faire objectivement la part des choses. [...] Les conditions d'échantillonnage ne permettent pas d'atteindre les teneurs effectives en phase particulaire des composés à 3 et 4 noyaux aromatiques. Ces observations justifient l'intérêt de prendre en compte l'ensemble des HAP présents dans les phases gazeuse et particulaire de l'aérosol atmosphérique.* » [PETIT-COVIAUX & al., 1990, p. 27].

L'autre grande difficulté concerne les interactions des HAP collectés avec d'autres composés. Il a été établi que « *des composés comme le benzo(a)anthracène, le benzo(a)pyrène et le pérylène sont partiellement détruits au cours de la collecte* » [PETIT-COVIAUX & al., 1990, p. 27]. Le problème est que le degré de réactivité est extrêmement variable : si un filtre contenant des aérosols urbains est exposé 24 heures à la phase gazeuse des HAP, 50 % du benzo(a)pyrène disparaît « *sans qu'on ait pu trouver d'interprétation sur la nature des interactions en cause* » [PETIT-COVIAUX & al., 1990, p. 27].

La nature du filtre joue un rôle mais plutôt mineur. Des études soulignent l'intérêt des membranes organiques (teflon ou acétate de cellulose) par rapport aux filtres classiques en fibre de verre [SPITZER et DANNECKER, 1983 in PETIT-COVIAUX & al., 1990, p. 28].

PETIT-COVIAUX & al. [1990, p. 28] recommandent donc d'effectuer des prélèvements de courte durée (24 h maxi.) et de mettre en œuvre les moyens analytiques permettant une détection élargie de composés suffisamment stables et représentatifs.

### 2.3.1.3.- Echantillonnage direct

Il est préférable, chaque fois que cela est possible, de procéder à l'analyse sur place en faisant passer par aspiration le gaz dans l'analyseur (voir paragraphe 2.1.6., sur les petits analyseurs portables par exemple). Si cela n'est pas possible, plusieurs moyens, présentés ci-dessous, existent pour prélever l'air [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

### 2.3.1.4.- Ampoules de verres

Un échantillon d'air peut être prélevé dans une ampoule de verre comportant deux robinets et dans laquelle on a fait le vide en utilisant un système d'aspiration et en interposant éventuellement un filtre, un pot de condensation et un réfrigérant.

HANSEN et PALMGREN [1996, p. 452] utilisent une seringue de verre de 250 ml équipée d'une minuterie contrôlant les moteurs des pistons permettant de prélever la quantité d'air adéquate.

On peut également remplir l'ampoule d'eau et la vider dans l'atmosphère, mais il y a risques de dissolution des constituants solubles [ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS, 1995, Cédérom].

### 2.3.1.5.- Echantillonnage par absorption

**Principe :** A l'aide de système d'échantillonnage classique (pompe), l'air passe dans des colonnes où les gaz sont piégés sur une matière absorbante, spécifique selon les éléments recherchés.

Le choix du piège absorbant est déterminant : charbon actif élué<sup>14</sup> par du sulfure de carbone (méthode NIOSH et VDI), Tenax GC, Chromosorb 104 ou Porapak Q pour les COV [DEGOBERT, 1992, p. 208 ; COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES ENVIRONMENTAL INSTITUTE, 1991, p. 214], XAD<sub>2</sub> (sigle non expliqué) pour les HAP [PETIT-COVIAUX & *al.*, 1990, p. 28].

Le débit d'air doit être parfaitement contrôlé. Les composés fixés sont ensuite désorbés au laboratoire :

- soit avec des solvants organiques (hexane, dichloromethane, sulfure de carbone CS<sub>2</sub>, etc.).
  - Avantages : enrichissement de l'échantillon, disponibilité pour d'autres analyses.
  - Inconvénients : dilution de certains composés, sensibilité faible.
- soit par une désorption thermique (les composés sont rapidement portés à 180-350°C puis congelés); conseillée par DEGOBERT [1992, p. 208].
  - Avantages : enrichissement de l'échantillon, les composés sont recueillis en totalité et disponible immédiatement pour l'analyse, forte sensibilité.
  - Inconvénients : l'échantillon n'est plus disponible pour d'autres analyses [COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES ENVIRONMENTAL INSTITUTE, 1991, p. 214].

**Composés détectables** : Technique utilisée essentiellement pour le dosage des COV.

**Exemple** : Pour doser les COV, COURSIMAULT & *al.* [1995, p. 18] ont prélevé des échantillons sur des tubes de charbon actif d'un débit de 700 ml/min. pendant 24h. Les tubes étaient fixés à une hauteur de 1,7 à 2 m, au milieu du carrefour ou à 1,5 m de la chaussée.

### 2.3.2.- Echantillonneurs à absorption passive

Les deux types d'échantillonneurs passifs les plus courants sont les « tubes » (ouverture étroite, zone de diffusion longue ; figure 6) et les « badges » (ouverture large, zone de diffusion courte, membrane de protection ; figures 7 et 8). Le type badge est également parfois appelé « type perméable » car la diffusion se fait à travers une membrane [HANGARTNER & *al.*, 1995, p. 270]. D'autres systèmes ont été imaginés, comme des échantillonneurs « radiaux » (voir figure 11).

Les informations concernant ces échantillonneurs sont, dans notre corpus, assez souvent contradictoires. Nous avons donc fait attention à toujours préciser pour quel polluant l'échantillonneur en question a été conçu car les performances de ces systèmes en sont dépendantes.

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 6 : Tube d'échantillonnage passif pour NO<sub>2</sub> in ATKINS, 1990, p. 45.

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 7 : Exemple d'échantillonneur passif de type badge pour ozone in SCHEEREN et ADEMA, 1996, p. 337.

<sup>14</sup> dissocié.

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 8 : Schéma de l'échantillonneur passif de type badge pour SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> in KROCHMAL et KALINA, 1997a, p. 3474.

Traduction : *Holder* = Support ; *Middle part* = Partie médiane ; *Absorbing pad* = Tampon absorbant ; *Ring* = Anneau ; *Wind screen* = Protection contre le vent ; *Cap* = Capsule.

### 2.3.2.1.- Principe

Les échantillonneurs passifs sont des réceptacles dont les dimensions sont connues et qui sont hermétiquement fermés par des capsules (une pour les badges, deux pour les tubes). Lors de la pause, une capsule est retirée.

L'air est transporté dans l'échantillonneur par diffusion moléculaire (loi de FICK) jusqu'à l'absorbant (spécifique à chaque polluant) où il est retenu pour être mesuré ultérieurement selon les techniques adaptées [ATKINS<sup>15</sup>, 1990, p. 37-38].

Pour les tubes, le débit de diffusion par unité de temps dépend des dimensions du tube et du coefficient de diffusion du polluant dans l'air, disponible dans les tables de constantes [ATKINS, 1990, p. 38], sauf pour l'ozone dont le coefficient de diffusion n'est pas connu [MARCOUX & al., 1996, p. 8], ce qui n'est pas le cas de HANGARTNER & al. [1995, p. 270], qui ont testé diverses méthodes d'échantillonnage passif pour la mesure de l'ozone dans les Alpes. Pour eux, le calcul du flux d'ozone selon la loi de FICK ne pose pas de problème.

Pour les échantillonneurs badges, cette loi ne s'applique pas car dans ce cas, la diffusion est déterminée par la taille des pores de la membrane (il ne s'agit donc pas de diffusion moléculaire sans contraintes), ce qui oblige à déterminer le taux de perméabilité de la membrane par expérimentation [HANGARTNER & al., 1995, p. 270].

### 2.3.2.2.- Polluants détectables

- **Polluants mesurables par échantillonnage passif détaillés dans ce rapport :**
  - ▶ NO<sub>2</sub>
  - ▶ NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>
  - ▶ SO<sub>2</sub>
  - ▶ NO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>
  - ▶ O<sub>3</sub>
- **Polluants mesurables par échantillonnage passif d'après des plaquettes de présentation, mais dont les performances ne sont pas développées dans ce rapport (pas de publications) :**

▶ *RADIELLO*

**Contact** : Fondazione Salvatore Maugeri  
 Centro di Ricerche Ambientali – Pavoda  
 Via Tassoni 6 – 35125 Padova – Italie  
 Tel : (049) 69 06 99 / Fax : (049) 69 06 36

**Date des informations** : 1996

<sup>15</sup> Le document auquel on se réfère est une traduction non datée du document original.

**Principe :** Le Radiello est un échantillonneur passif dont la structure peut être qualifiée de « radiale » (d'où son nom !) : il s'agit d'un tube dont les parois sont perméables aux gaz (voir figure 11). Au centre de ce tube est placé une cartouche absorbante adaptée au polluant à mesurer (figure 9). L'ensemble (cartouche + tube) est visé sur un support doté d'un « clip » d'attache, et où les informations concernant l'exposition peuvent être notées (figure 10).

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 9 : Introduction de la cartouche absorbante dans le tube perméable aux gaz  
in PLAQUETTE D'INFORMATION RADIELLO, 1996.

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 10 : Le Radiello est visé sur son support doté d'un clip d'attache  
in PLAQUETTE D'INFORMATION RADIELLO, 1996.

### **Radiello pour NO-NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>**

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 11 : Échantillonneur passif de type « radial » (Radiello) pour NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>  
in PLAQUETTE D'INFORMATION RADIELLO, 1996.

**Traduction :** légende du haut : Cartouche externe imbibée de TEA (Triéthanolamine) pour l'absorption du NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Légende du bas : Cartouche interne contenant du CrO<sub>3</sub> (anhydride chromique) oxydant le NO en NO<sub>2</sub>.

	µg/m <sup>3</sup>	Temps d'exposition
NO <sub>2</sub>	50	2 heures
	200	½ heure
NO	100	3 heures
NO <sub>2</sub>	80	6 heures
Source : PLAQUETTE D'INFORMATION RADIELLO, 1996		

### **Radiello pour aldéhydes**

	Formaldéhyde	Acroléine	Acétaldéhyde	Glutaraldéhyde
Limites inférieure de détection en mg/m <sup>3</sup> pour une exposition de 8 h.	0,006	0,019	0,007	0,007
Limites supérieure de détection en mg/m <sup>3</sup> pour une exposition de 8 h.	8,4	6,8	25,0	12,6
Durée minimum d'exposition pour une concentration de 20 µg/m <sup>3</sup>	1h20	7h30	1h50	1h47
Source : PLAQUETTE D'INFORMATION RADIELLO, 1996				

### ***Radiello pour acide chlorydrique (HCl)***

La limite de détection du Radiello pour HCl est de 20 µg/m<sup>3</sup> en 24 heure.

### ***Radiello pour BTX***

- ▶ Absorbant : tétrachloroéthylène + CS<sub>2</sub> (sulfure de carbone)
- ▶ Temps d'exposition minimum : 24 heures
- ▶ Limites de détection :
  - Benzène : 8 µg/m<sup>3</sup>
  - Toluène : 31 µg/m<sup>3</sup>
  - Ethylbenzène + Xylène : 31 µg/m<sup>3</sup>

#### ▶ *ECHANTILLONNEUR PASSIF POUR COV DU CERAM*

**Contact :** CERAM Resarch

Queens Road - Penhull

Stoke-on-Trent

ST4 7LQ - Angleterre

Tel : 01872 764444 / Fax : 01872 412331

David Poole – E-mail : [info@ceram.co.uk](mailto:info@ceram.co.uk)

**Site Internet :** <http://www.ceramres.co.uk/testing/sx06003.htm>

**Date des informations :** 1998

**Principe :** Le CERAM propose un échantillonneur passif pour le dosage de COV à faible dose. L'analyse (chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse) peut-être effectuée par renvoi au laboratoire (durée : 5 jours). La technique est approuvée. Le coût est de 35 £ TTC pour un échantillonnage et l'analyse de 3 composés ; chaque analyse supplémentaire est facturée 5 £ TTC [CERAM, 1988, doc. html].

### 2.3.2.3.- Echantillonnage passif du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)

- Absorbants : Triéthanolamine (TEA) ou carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).  
Le TEA montre une dépendance par rapport à l'humidité relative, une mauvaise conservation des échantillons après exposition, une faible stabilité du complexe TEA/SO<sub>2</sub> [SCHEEREN & al., 1994, p. 74]. Le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonate de sodium) est moins dépendant de l'humidité de l'air que le TEA [SCHEEREN & al., 1994, p. 84].
- Mesure des teneurs de fond : Testés dans le Sud-Est de la Finlande dans une station de mesure de la pollution de fond, MAKKONEN et JUNTTO [1997, p. 989] concluent que les méthodes d'absorption peuvent être remplacées par des échantillonneurs passifs. Cependant, dans les station « propres », la durée ne doit pas être inférieure à 1 mois.

### 2.3.2.4.- Echantillonnage passif du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>)

- Absorbant : Triéthanolamine (TEA)
- Limite de détection : 4 à 180 µg/m<sup>3</sup>
- Préparation échantillon : Ajout d'une solution ⇒ réaction ⇒ coloration proportionnelle à la concentration de NO<sub>2</sub> capté.
- Analyse : Spectrophotométrie de la solution colorée.

### 2.3.2.5.- Echantillonnage passif du NO<sub>2</sub> / SO<sub>2</sub> simultanément [KROCHMAL et KALINA, 1997a, b]

- Absorbant : Triéthanolamine (TEA)
- Limite de détection : durée de l'exposition 1 mois : 0,5 µg/m<sup>3</sup> pour NO<sub>2</sub> ; 0,7 µg/m<sup>3</sup> pour SO<sub>2</sub>. Durée de l'exposition 24 heure : 15 µg/m<sup>3</sup> pour NO<sub>2</sub> ; 21 µg/m<sup>3</sup> pour SO<sub>2</sub>
- Préparation échantillon : Utilisation du réactif SALTZMAN.
- Analyse : Chromatographie ionique.

### 2.3.2.6.- Echantillonnage passif d'ozone (O<sub>3</sub>)

- Absorbants :
  - ▶ 1,2-di(4-pyridyl)-éthylène (DPE) : le DPE n'absorbe pas l'ozone mais réagit avec pour former un aldéhyde [MARCOUX & al., 1996, p. 8 ; HANGARTNER & al., 1995, p. 270]. Analyse par ajout d'une solution ⇒ réaction ⇒ coloration proportionnelle à la concentration d'aldéhydes captés, spectrophotométrie [MARCOUX & al., 1996, p. 8].
  - ▶ papier indigo [GROSJEAN & al., 1995, p. 267 ; HANGARTNER & al., 1995, p. 270], l'indigo réagit avec O<sub>3</sub> et se colore proportionnellement à la concentration d'O<sub>3</sub> capté. Le papier indigo peut-être avec ou sans gradient de diffusion. Analyse par spectrophotométrie [HANGARTNER & al., 1995, p. 270],
  - ▶ solution de nitrate de sodium, carbonate de potassium et glycérine (pour les échantillonneurs d'exposition personnelle) [BRAUER et BROOK, 1995, p. 531],
  - ▶ Iodure de potassium. Analyse de l'iodure par chromatographie ionique [HANGARTNER & al., 1995, p. 270],
  - ▶ Surface de surveillance active<sup>16</sup> (SAM: Surface Active Monitoring) ; utilisation d'iodure de potassium. Puis, analyse spectrophotométrique de l'iodure [HANDGARTNER & al., 1995, p. 270].
- Limite de détection : minimum : 0,3 µg/m<sup>3</sup> [MARCOUX & al., 1996, p. 7].
- ▶ Principaux enseignements des tests comparatifs pour des différents échantillonneurs passifs d'ozone dans les Alpes [HANGARTNER & al., 1995, pp. 270-273].

Méthode	Durée d'expo.	Description
A	1 semaine	Tube à diffusion avec DPE.
B	1 semaine	Echantillonneur perméable (badge) avec DPE.
C	1 semaine	Papier indigo sans gradients de diffusion.
D1	1&2 semaines	Papier indigo avec gradients de diffusion, dans des tubes de protection.
D2	1&2 semaines	Papier indigo imbibé d'une solution de pH 2,2 avec gradients de diffusion.
E	1&2 semaines	Filtre papier imbibé d'iodure de potassium dans protection en polyéthylène.
F	1 semaine	Surface active monitoring (SAM) utilisant de l'iodure de potassium.

Tableau 21 : Différentes méthodes d'échantillonnage passif pour la mesure d'O<sub>3</sub> testées par Hangartner & al., 1995.

- Lieu d'échantillonnage : 6 stations en vallées alpines de Bavière (Allemagne), Sud Tyrol et Lombardie (Italie).
- Durée : de mai à septembre
- Résultats : cf. graphique suivant

<sup>16</sup> Le système n'est pas détaillé par les auteurs ; nous n'avons trouvé aucune autre référence à ce principe.

*Non reproduit dans la version en ligne*

Graphique 17 : Comparaison des mesures moyennes d'ozone des 6 stations : exposition d'une semaine (9a), exposition de 15 jours (9b).

Campagne de mai à septembre in HANGARTNER & al., 1995, p. 271.

La méthode A (tube) donne les résultats les plus justes (ce qui est en contradiction avec les conclusions d'autres auteurs, présentées plus loin), la méthode B (badge) montre bien la progression des concentrations d'ozone, mais les valeurs absolues sont sous-évaluées d'environ 30% alors que, la plupart du temps, les échantillonneurs étaient dans les mêmes conditions.

Avec des expositions de 15 jours, les variations de mesures sont moins prononcées. Pour une surveillance de long terme, les échantillonneurs sont généralement exposés pour 2 semaines (travail moins intensif pour les changements de tubes).

Les méthodes C, E et F donnent de faibles corrélations avec les stations de mesures en continu.

Les auteurs concluent que les protocoles de mesures basés sur l'échantillonnage passifs peuvent être recommandés dans les applications alpines. Ils recommandent :

- pour des durées d'exposition de 7 jours : tubes à diffusion passive,
- pour des durées d'exposition de 14 jours : la procédure avec papiers indigo à gradients de diffusion (D1 ou D2).

Remarque à propos du PAN : Le PAN est pris en compte dans la mesure d'ozone par échantillonnage passif, mais sa concentration se limite, normalement, à quelques pour-cent de la concentration d'ozone.

- Un échantillonneur « badge » pour l'ozone [SCHEEREN et ADEMA, 1996, pp. 335-350].

**Principe** : Echantillonneur de type « badge » pour la mesure d'O<sub>3</sub> basé sur la méthode de la réaction de l'ozone à l'indigo. L'analyse se fait spectrophotométrie [SCHEEREN et ADEMA, 1996, p. 335].

**Performances** : Le badge détecte 23 ppb en 1 heure d'exposition ; cette limite peut être améliorée pour des temps d'exposition plus longs. La détection maximum est de 45 ppb pour une exposition de 8 heures. Les interférences avec les autres oxydants comme les PAN et NO<sub>2</sub> ne sont pas significatives dans les conditions atmosphériques normales. L'humidité relative de l'air, entre 20 et 80 % n'a pas d'incidence [SCHEEREN et ADEMA, 1996, p. 335].

**Limites** : L'échantillonnage dépend de la vitesse du vent : une vitesse moyenne de 0,5 m/s est nécessaire pour des résultats de qualité ; sans cela, il faut placer un petit ventilateur à proximité du badge. D'autre part, les tests ne l'ont pas montré, mais il serait possible, dans des conditions d'extrême humidité (brouillard, rosée ou fortes averses), que la membrane de Teflon obstrue partiellement le passage de l'air pour cause de condensation [SCHEEREN et ADEMA, 1996, p. 349].

### 2.3.2.7.- Où placer les échantillonneurs ?

- L'air doit se déplacer sans restriction autour des échantillonneurs passifs,
- Éviter les sites où l'air est stagnant [ATKINS, 1990, p. 39],
- Il faut éviter la proximité de murs ou de surfaces pouvant entraîner la diminution, autour de l'échantillonneur, de la concentration de polluant (par rapport à la concentration locale) : généralement, une distance de 20 cm ou plus d'une surface verticale, et 1,5-2 m du sol sont des distances adéquates [HARVARD SCHOOL OF PUBLIC HEALTH, 1994, p. 6-7],
- **Pour les échantillonneurs d'ozone**, éviter les sources très locales de NO<sub>x</sub> : camions, bus, automobiles ou autres engins à combustion interne qui provoquent une dépression locale d'ozone [HARVARD SCHOOL OF PUBLIC HEALTH, 1994, p. 6].

### 2.3.2.8.- Comment placer les tubes ?

- Les **tubes** doivent être fixés verticalement, la capsule contenant les disques imprégnés vers le haut (une protection semble nécessaire pour protéger le tube de la pluie),
- ATKINS [1990, p. 39] préconise que les tubes soient clipés sur des blocs de bois de 5 cm de côté, eux-mêmes fixés avec du ruban adhésif à 3-4 m du sol,
- MARCOUX & al. [1996, p. 12] ont attachés leurs tubes à des arbres, des pylônes, etc. entre 1,8 et 2 m du sol. Chaque point de mesure est constitué de 5 tubes (2 pour NO<sub>2</sub> et 3 pour O<sub>3</sub>) pour limiter les erreurs liées à de trop grands écarts.

### 2.3.2.9.- Comment placer les badges ?

- Les échantillonneurs « badges » sont munis d'une attache. Ils sont pendus à un support qui les maintient à l'écart du mur ou du poteau, certains sont équipés de velcro (voir figure 7),
- mêmes distances que celles préconisées pour les tubes.

### 2.3.2.10.- Nécessité de conserver des échantillons témoins

Pour l'analyse, des échantillons témoins doivent être conservés. Les valeurs des « blancs » sont fortement dépendantes de la concentration du polluant recherché dans l'air ambiant : il existe des variations saisonnières de concentration de SO<sub>2</sub> qu'on retrouve dans les échantillons témoins :  $2,3 \pm 0,7$  µg/échantillon en hiver,  $0,55 \pm 0,15$  µg/échantillon en été. Pour le NO<sub>2</sub>, les variations sont largement inférieures et il n'y a pas de variations saisonnières :  $0,33 \pm 0,07$  µg/échantillon [KROCHMAL et KALINA, 1997a, p. 3476-77].

Les échantillons sont conservés à -10°C ou à -20°C [ATKINS, 1990, p. 41 ; GEYH & al., 1997, p. 2327].

KROCHMAL et KALINA [1997a, p. 3477] et ATKINS [1990, p. 41] conseillent de placer les échantillons témoins dans des boîtes hermétiques (en verre ou en métal par exemple) car la principale source de contamination des « blancs » est la perméabilité du polythène et des parties plastiques des échantillonneurs.

### 2.3.2.11.- Durée de l'exposition

En général, il est conseillé que l'exposition dure de 1 semaine à 1 mois; mais, de nouveaux échantillonneurs permettent des résultats au bout de 24 h.

Les tests (pour NO<sub>2</sub>) ont montré une chute de rendement d'environ 1 % par semaine pour des durées d'expositions allant jusqu'à 8 semaines [ATKINS, 1990, p. 42].

### 2.3.2.12.- Effet de la vitesse du vent

L'influence du vent est un point qui apparaît particulièrement important et à propos duquel les avis divergent fortement.

Pour ATKINS [1990, p. 43], le vent, en provoquant une turbulence à l'extrémité des échantillonneurs-tubes diminue la longueur du trajet de diffusion et donne une lecture faussement élevée. Les tests effectués ne montrent aucun changement important pour des vitesses comprises entre 1 et 4,5 m/s.

HANGARTNER & al. [1995, p. 273] (mesure de l'O<sub>3</sub> dans les Alpes par différentes méthodes d'échantillonnage passif), pensent que le vent « doit » avoir une influence et augmenter les valeurs, mais ils n'ont pas observés cette influence dans leurs tests.

Tous les auteurs ne sont pas du même avis : KROCHMAL et GÓRSKI [1991, p. 220] expliquent que l'échantillonneur passif développé par AMAYA et SUGIURA<sup>17</sup>, au contraire, se révèle être fortement dépendant de la vitesse du vent<sup>18</sup> : au dessus de 3 m/s un accroissement de 150 % de la masse de NO<sub>2</sub> collectée a été observée. Face à ce problème, KROCHMAL et GÓRSKI ont modifié l'échantillonneur : le système, qui élimine les ouvertures sur les parois de l'échantillonneur permet de diminuer l'influence du vent sur les performances du badge de 150 % environ à 20 % maximum.

SCHEERENS & al. [1994, p. 83] donnent des résultats précis obtenus pour le SO<sub>2</sub>, pas forcément contradictoires avec ceux de KROCHMAL : l'absorption maximale est effective pour un vent  $\approx$  1 m/s car la membrane de protectrice en Teflon des badges entraîne la formation d'une couche d'air stagnant si la vitesse du vent est insuffisante. Cependant, ayant à l'esprit les résultats de KROCHMAL, on se pose la question : vaut-il mieux protéger le badge contre le vent pour éviter une surestimation au delà de 3 m/s ou limiter cette protection pour favoriser l'absorption à des vitesses de vent inférieures ? Ces deux exigences sont-elles techniquement compatibles ?

Selon SCHEERENS & al. [1994, p. 83], les badges peuvent donc être utilisés **uniquement** avec des vitesses de vent minimum de  $\approx$  1 m/s ou si une turbulence artificielle est créée près de l'échantillonneur.

Les tubes ne donnent des résultats exacts qu'avec de faibles vitesses de vent et sont donc appropriés pour les mesures en intérieur uniquement SCHEERENS & al. [1994, p. 83].

Pour GEYH & al. [1997, p. 2327], la vitesse du vent pour un échantillonnage passif optimum doit être comprise entre 0,5 m/s et 2 m/s.

**Les difficultés posées par l'influence du vent et le besoin d'une gamme de vitesses spécifiques dont l'optimum se situe autour de 1 m/s a poussé les chercheurs à développer des systèmes qui soient affranchis de cette contrainte. Ces nouveaux échantillonneurs, qui fonctionnent sur le principe des systèmes passifs présentés ici, sont appelés échantillonneurs actifs car le débit de l'air échantillonné est contrôlé (voir paragraphe 2.3.3.).**

### 2.3.2.13.- Effet de la lumière

Théoriquement, la lumière provoque des réactions photochimiques dans les tubes. Dans la pratique (pour NO<sub>2</sub> ; tests avec des tubes transparents et opaques), aucune différence n'a été détectée [ATKINS, 1990, p. 42]. Là encore, les avis divergent : les échantillonneurs fait en polythène transparent donne des résultats de 50 % inférieur à ceux obtenus avec des échantillonneurs protégés de la lumière [KROCHMAL et KALINA, 1997a, p. 3474]. Cet auteur, qui s'était déjà penché sur les variations liées au vent a donc également modifié le système au niveau de la lumière (voir la présentation de son échantillonneur, paragraphe 2.3.2.16.).

### 2.3.2.14.- Effet de la température et de l'humidité

Le taux de capture du tube à diffusion augmente d'environ 0,2 % par °C (pour NO<sub>2</sub>). Cet effet peut donc être pris en compte lors de l'interprétation des résultats. L'humidité n'influence pas les résultats (pour le NO<sub>2</sub>) [ATKINS, 1990, p. 43]. SCHEEREN & al. [1994, p. 74], comme il a été écrit plus haut, ont mis en évidence la dépendance de l'absorbant du SO<sub>2</sub> (le TEA) par rapport à l'humidité relative, une mauvaise conservation des échantillons après exposition et une faible stabilité du complexe TEA/SO<sub>2</sub>. Le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonate de sodium) serait, pour le SO<sub>2</sub>, un absorbant moins dépendant de l'humidité de l'air que le TEA [SCHEEREN & al., 1994, p. 84]. Le TEA est également l'absorbant couramment utilisé pour le NO<sub>2</sub>, mais aucune remarques n'a été relevées permettant de dire si les critiques concernant le SO<sub>2</sub> sont également valables pour le NO<sub>2</sub>.

<sup>17</sup> AMAYA K., SUGIURA K., 1983, Environ. Prot. Engineering, 9, pp. 5-9.

<sup>18</sup> N'ayant pu consulter l'article en question, nous ignorons de quel type d'échantillonneur il s'agit.

Pour HANGARTNER & al. [1995, p. 273], la température doit être vue comme un facteur significatif (pour la mesure de l'O<sub>3</sub>) car il influence à la fois le coefficient de diffusion, la formation d'ozone et les solutions réactives, cependant les calculs de corrélation ont montré que dans des conditions comparatives, aucune influence de la température n'avait pu être établie. Ceci est confirmé par GROSJEAN & al. [1992, p. 1407] (mesures d'ozone dans les montagnes californiennes) : les performances de l'échantillonneur passif d'ozone n'ont pas montré de dépendance par rapport aux changements de température et d'humidité de l'air ambiant. Concernant l'humidité, les avis divergent à nouveau : sur certains sites du côté sud des Alpes, HANGARTNER & al. [1995, p. 273] ont obtenus des résultats qui montrent que l'humidité a vraisemblablement une influence et cause des déviations significatives.

### 2.3.2.15.- Effet de l'altitude

La variation de la pression atmosphérique avec l'altitude ne nécessite pas l'application d'un facteur de correction aux résultats obtenus car l'influence de la pression sur les coefficients de diffusion et sur le volume des gaz sont inversement proportionnels. Le résultat ne serait donc pas modifié [HANGARTNER & al., 1995, p. 273 ; MARCOUX & al., 1996, p. 7].

### 2.3.2.16.- Présentation de l'échantillonneur passif et de son analyse proposé par KROCHMAL et KALINA [1997]

- Echantillonneur de type badge (voir figure 8),
- Profondeur 10 mm, diamètre interne 25 mm,
- Support en polythène noir pour protéger de la lumière,
- Tampon absorbant pour NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> simultanément : filtre papier imbibé de 0,1 ml d'une solution au triethanolamine (TEA) ou grille acier inoxydable trempée dans la même substance à peu de choses près (se référer à l'article pour les détails),
- Ecran en fibre de polypropylène contre le vent et les poussières,
- Coût ≈ 2 \$ US (1997), sans traitement, toutes parties réutilisables sauf filtre papier.

#### Echantillonnage :

- 24 h à 1 mois d'exposition,
- Valable pour de faibles niveaux de concentrations,
- Pas besoin de protection puisque cet échantillonneur-badge est résistant à la pluie et à la lumière,
- Le badge est pendu par un crochet, écran imperméable à l'eau et au vent orienté vers le bas.

#### Analyses :

- Chromatographie ionique (voir article pour détails : KROCHMAL et KALINA, 1997a)
- La CI permet de mesurer des concentrations plus faibles et de mieux différencier les éléments que la méthode classique c'est-à-dire la spectrophotométrie après réaction avec la solution de SALTZMAN.
- Les **échantillons témoins** varient moins avec les badges que les tubes d'où des limites de détermination plus basses et une procédure de préparation et de stockage moins contraignante pour prévenir les échantillons d'une contamination.

### 2.3.2.17.- Comparaison entre les échantillonneurs passif de type « tube » et de type « badge »

- Précision : 5 à 10 % pour les deux systèmes [SCHEEREN & al., 1994, p. 73], pour la mesure de l'ozone, les tubes donnent des résultats très proches de la mesure en continu, les badges sous-estiment les concentrations de 30 % environ [HANGARTNER & al., 1995, p. 271].

- **Vent** : Les échantillonneurs de type badge montrent de bonnes performances avec un vent  $>$  à 1 m/s [SCHEEREN & al., 1994, p. 73], les tubes sont fortement perturbés avec un vent  $>$  à 3 m/s [KROCHMAL et GÓRSKI, 1991, p. 220] ; les tubes donnent des résultats précis et sûr avec une vitesse moyenne  $<$  à 1 m/s [SCHEEREN & al., 1994, p. 73].

	Intérieur (air calme)	Intérieur (turbulence artificielle)	Extérieur V > 1 m/s	Extérieur V < 1 m/s
Badge sans filtre Teflon	++	—	—	—
Badge	+	+++	+++	+
Tube	+++	++	—	+

Performance : + = raisonnable ; ++ = bon ; +++ = très bon ; — = mauvais  
Source : SCHEEREN & al., 1994, p. 84.

- **Durée** : Le badge peut-être utilisé pour le court terme alors que les tubes sont plus appropriés à un échantillonnage de long terme [SCHEEREN & al., 1994, p. 84],
- **Echantillonnage** : Plus simple d'utilisation (échantillonneurs pendus), pas besoin de protection, échantillons témoins plus fiables [KROCHMAL et KALINA, 1997a, p. 3474].

Pour une étude en plein air, **l'échantillonneur passif de type badge apparaît particulièrement adapté aux zones où l'air est turbulent (bords de routes). Le problème se pose pour les sites d'échantillonnages plus reculés et notamment sous couvert forestier : la vitesse moyenne du vent doit être  $>$  1 m/s<sup>19</sup>. Sans cela, les résultats seront « raisonnables », mais un problème d'homogénéité des mesures se posera alors. En extérieur, les tubes sont à proscrire.**

### 2.3.2.18.- Avantages / Inconvénients des échantillonneurs passifs [adapté de ATKINS, 1990, p. 43]

#### Avantages :

1. Méthode précise et exacte,
2. Pas d'alimentation électrique, pas d'entretien,
3. Préparation, mise en œuvre et analyses faciles (mais nécessitant tout de même le respect de nombreuses consignes),
4. Possibilité d'utilisation en grand nombre,
5. Possibilité de réutilisation,
6. Faibles coûts.

<sup>19</sup> Comment évaluer sans appareil la vitesse du vent ?

On se reporte généralement à l'échelle de Beaufort. Nous reproduisons ici les 3 premiers échelons d'une échelle qui en compte 13, avec les vitesses de vent correspondantes (normalement présentées en km/h) converties en m/s :

Niveau 0 – moins de 0,26 m/s : calme, mer lisse,

Niveau 1 – de 0,26 à 1,4 m/s: très légère brise, petites rides,

Niveau 2 – de 1,6 à 3 m/s: légère brise, friselis (frémissement doux),

Niveau 3 – de 3,3 à 5,3 m/s: petite brise, petits moutons isolés.

[BIBLIOROM LAROUSSE, 1996, Cédérom pour les descriptions ; ENCARTA, 1994, Cédérom pour les vitesses de vents en km/h].

Inconvénients :

1. Ne fournit pas de données en temps réel,
2. Possibilité d'erreur lors de fluctuations rapides de concentration,
3. Nécessite une main d'œuvre nombreuse pour changer le plus simultanément possible les échantillonneurs disposés sur un vaste territoire et pour les analyses [HANGARTNER, 1995, p. 273],
4. Sur le terrain, les conditions du milieu doivent être calibrée par des expériences sur le site, et les données météo recueillies durant toute la durée de l'échantillonnage afin de valider les résultats [SHEREEN & al., 1994, p. 84],
5. Avec les tubes, possibilité de dégâts dû aux insectes (nids d'araignées<sup>20</sup>, etc.).

### 2.3.3.- Echantillonneurs actifs

Les échantillonneurs actifs constituent une nouveauté. Basés sur le principe des échantillonneurs à diffusion passive (filtre absorbant et/ou réactif), leur intérêt est de contrôler le débit de l'air échantillonné, soustrayant ainsi le système à l'influence du vent.

Les deux modèles présentés ont été conçus pour la mesure de l'O<sub>3</sub>. Pour l'un comme pour l'autre, les informations sont tirées d'une source unique : GEYH & al. [1997, pp. 2326-2330]. Cette équipe d'Harvard présente un prototype : l'Active Ozone Sampler (AS), et utilise – entre autres – l'échantillonneur à exposition chronométrée de la diffusion (TED Sampler : Timed Exposure Diffusion Sampler) pour le valider.

#### 2.3.3.1.- L'échantillonneur à exposition chronométrée de la diffusion (TED : Timed Exposure Diffusion)

**Principe :** L'échantillonneur à exposition chronométrée de la diffusion (TED) est un appareil qui permet d'abstraire **les tubes à diffusion passive** de l'influence des vents.

L'ensemble est placé dans une boîte en plastique de la taille d'une boîte à outils. L'échantillonneur est constitué d'un tunnel en Teflon dans lequel est monté un petit ventilateur qui attire l'air. La vitesse du vent se situe entre 0,5 et 2 m/s, intervalle de flux optimal pour les échantillonneurs passifs d'ozone [KOUTRAKIS & al., 1993<sup>21</sup> in GEYH & al., 1997, p. 2330]. Les conditions de flux à l'intérieur du tunnel sont laminaires. L'ensemble est protégé de la pluie et des vents violents.

Une plaque amovible sur laquelle sont solidement fixés deux échantillonneurs passif est située au milieu du tunnel. Un servomoteur<sup>22</sup> active l'échantillonnage en plaçant la plaque dans le flux du tunnel puis la plaque se rétracte [GEYH & al., 1997, p. 2327] : la durée d'exposition est contrôlée.

A propos du TED, GEYH & al. [1997, p. 2326] renvoient à une étude effectuée avec ce système: Lurmann F.W., Roberts P.T., Main H., Hering S.V., Avol, E.L., Colome S., 1994, *Phase II Report Appendix A : Exposure Assessment Methodology* ; Prepared for California Air Ressources Board, Section 5, p. 14.

#### 2.3.3.2.- Le Harvard Active Ozone Sampler (AS)

**Description du prototype :** Un tube d'échantillonnage gradué en borosilicate est relié à une petite pompe qui fonctionne à pile. L'extrémité du tube d'échantillonnage est bouchée avec une capsule en polyéthylène. L'air

<sup>20</sup> Difficultés rencontrées à l'ASCOPARG : une variété d'araignée alpine faisait son nid dans les tubes pour la mesure d'ozone, ce qui limite la diffusion de l'air, et donc de l'ozone vers l'absorbant [PERSONNAZ, communication verbale, 1997].

<sup>21</sup> Koutrakis P., Wolfson J.M., Bunyaviroch A., Froehlich S.E., Hirano K., Mulik J.D., 1993, *Anal. Chem.*, 65, pp. 209-214.

<sup>22</sup> Servomoteur - *nom masculin* - Moteur électrique, hydraulique ou pneumatique jouant le rôle d'actionneur dans un asservissement ou un système à régulation [BIBLIOROM LAROUSSE, 1996, Cédérom].

arrive dans le échantillonneur par un tube en Teflon. Un petit filtre protège la pompe des impuretés. Le tube en borosilicate est contenu par un second tube, en plastique, qui le protège de la casse et de possibles réactions photochimiques [GEYH & al., 1997, p. 2327].

**La pompe :** La pompe est petite (voir figure 12) et légère. Elle fonctionne à piles et pompe  $\approx 65$  cm<sup>3</sup>/minute. Son autonomie est  $\approx 20$  heures avec une pile 9-V alcaline et  $\approx 60$  heures avec une pile 9-V lithium [GEYH & al., 1997, p. 2327].

**Le réactif utilisé :** Le réactif se situe sur le tube lui-même. L'intérieur de ce dernier est recouvert de 2,5 ml d'une solution contenant des nitrites. Ces nitrites réagissent avec l'ozone pour former des nitrates [GEYH & al., 1997, p. 2327].

**Analyses :** La mesure de la concentration en ions nitrates se fait par chromatographie ionique couplée à un détecteur à conductivité [GEYH & al., 1997, p. 2328].

**Limites de détection :**  $\approx 10$  ppb/h à 7000 ppb/h [GEYH & al., 1997, p. 2327 et 2330].

**Performances :** Les résultats montrent une bonne précision et reproductibilité. La limite de détection très basse permet des durées d'expositions très courtes, même dans des zones de faibles concentrations. Il n'y a pas d'influence de l'humidité relative sauf si elle est très basse (12 %), l'appareil est peu encombrant [GEYH & al., 1997, p. 2330].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 12 : Configuration du prototype de l'Harvard active ozone sampler (AS) in GEYH et al., 1997, p. 2327. Légende : I = arrivée d'air dans le tube d'échantillonnage (ST) ; P = Pompe.

## 2.4.- La mesure des particules

La conception et l'organisation de cette partie est inspirée de l'article de MADELAINE [1990, pp. 14-20] qui faisait le point sur la métrologie<sup>23</sup> des aérosols. Le contenu est cependant réactualisé.

### 2.4.1.- La représentativité du prélèvement

La représentativité du prélèvement est fonction de la qualité de la gestion des contraintes liées à l'échantillonnage et au transport des particules dans l'appareil [MADELAINE, 1990, p. 14].

**L'échantillonnage :** En air calme, les éventuelles erreurs sont dues à la vitesse de sédimentation (si la vitesse de prélèvement est trop faible, les particules chutent) et à l'inertie (relation entre la masse de la particule et la vitesse d'aspiration). Ces limites s'appliquent aux particules  $> 10 \mu\text{m}$  : en dessous, il n'y a pas de restriction pratique : les particules se comportent alors comme du gaz [MADELAINE, 1990, pp. 14-15].

Dans un gaz en mouvement, on devra s'efforcer de prélever l'aérosol de manière à ce que les vitesses d'écoulement soient les mêmes dans la sonde qu'à l'extérieur, c'est-à-dire de manière parallèle à l'écoulement. Si cette condition n'est pas respectée, les prélèvements seront affectés par une distorsion du spectre granulométrique affectant les particules  $> 1 \mu\text{m}$ . Des corrections peuvent être apportées [MADELAINE, 1990, p. 15].

**Transport des particules dans l'appareil :** L'efficacité du transport des particules est fonction du type d'écoulement (laminaire ou turbulent), des forces physiques (gravité, inertie, diffusion forces électriques ...) s'exerçant sur les particules (de manière différentielle selon leurs tailles et leurs masses). Enfin, la conception de la ligne de prélèvement (obstacle, coude, rétrécissement) influence également largement cette efficacité de transport [MADELAINE, 1990, p. 15]. « *On retiendra simplement :*

<sup>23</sup> Science des mesures.

- ▶ Que l'on doit réduire au minimum la longueur de la ligne de prélèvement,
- ▶ Que les aérosols « les plus pénétrants » se situent dans une plage de dimension comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  environ,
- ▶ Qu'il est contradictoire d'utiliser des dispositifs de mesures sophistiqués si l'on n'a pas étudié, au préalable, les conditions de l'échantillonnage,
- ▶ Qu'il existe des codes de calcul et des modèles<sup>24</sup>, vérifiés expérimentalement, servant à l'optimisation et à la correction éventuelle des mesures. » [MADELAINE, 1990, p. 15].

Pour la mesure des particules, il n'existe pas d'instrument idéal capable de mesurer à la fois leur masse, leurs dimensions et leurs natures. Diverses méthodes permettent de mesurer une partie seulement des caractéristiques de l'aérosol. Ces méthodes sont divisées en deux catégories :

- Les méthodes intégrales, qui collectent ou mesurent les aérosols sans sélection en dimension,
- Les méthodes discrètes, qui collectent ou mesurent les aérosols sélectivement, en fonction de leur dimension [MADELAINE, 1990, p. 16].

## 2.4.2.- Méthodes intégrales (toute la gamme granulométrique)

### 2.4.2.1.- Mesure de la masse des particules

#### A) Les filtres / Fumées noires

**Principe** : L'air passe à travers un filtre qui retient les particules. La taille des particules retenues dépend du filtre choisi. La masse est pesée. Les particules fixées sur le filtre peuvent servir d'échantillon pour d'autres analyses [BONTE, communication verbale, 1997].

**Analyses** : Gravimétrie (poids, quantité de poussières déposées) ; Réflectométrie (ne prend pas en compte les poussières blanches) ; Détection des métaux ; Microscopie, etc. [BONTE, communication verbale, 1997 ; MADELAINE, 1990, p. 16 ; SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 49].

**Domaine de dimension** : Tous diamètres suivant le filtre ; minimum d'efficacité : 1/10 de  $\mu\text{m}$  [MADELAINE, 1990, p. 16].

**Les Fumées Noires** (FN ; « Black Carbon – BC ou Black Smoke – BS) : La mesure est fonction de la composition des particules, c'est-à-dire de la teneur en carbone imbrûlé [LHVP, 1997, p. 35]. Cette technique permet le prélèvement des particules < 4  $\mu\text{m}$  toutes les heures [AIRPARIF, 1997, p. 2]. Les mesures de fumées noires bénéficient d'un historique important, mais sa représentativité est plus limitée que celle des PM<sub>10</sub> [LHVP, 1997, p. 35].

**Limites** : Le problème est que les particules fines ont tendance à s'agglomérer [BONTE, communication verbale, 1997] et que les particules les plus fines (< 1  $\mu\text{m}$ ), c'est-à-dire l'essentiel des particules diesel ne sont pas prises en compte.

#### B) Précipitateurs électrostatique et thermique

**Principe du précipitateur électrostatique** : Après avoir chargé électriquement l'aérosol, les particules sont attirées par une électrode.

<sup>24</sup> L'auteur renvoie à trois références :

- Charuau D., 1982, Rapport CEA-R-5158,
- Descroix D, 1988, Réalisation d'un code de calcul de dépôts d'aérosol dans un conduit circulaire. Rapport DESS. Physique chimie des aérosols, Univ. Paris XII.
- Madelaine Guy, 1986, Prélèvement en métrologie des aérosols. Cours DESS. Physique chimie des aérosols, Univ. Paris XII.

**Principe du précipitateur thermique :** La précipitation des particules est obtenue par la mise en place d'un gradient thermique.

**Analyses :** Une fois récoltées, les particules sont soumises au même traitement que lorsqu'elles sont fixées par un filtre (voir au dessus) [MADELAINE, 1990, p. 16].

### C) La jauge à absorption bêta

**Principe :** L'appareil est basé sur l'absorption des rayonnements bêta par la lumière. Les poussières sont collectées par filtration ou impactions sur un support approprié qui peut être traversé par des rayons  $\beta^-$ . La diminution du nombre de ces rayons permet, après étalonnage d'évaluer la masse de poussière [MADELAINE, 1990, p. 16 ; SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 49].

**Domaine de dimension :** Tous diamètres [MADELAINE, 1990, p. 16].

**Intervalle de mesure :** Toutes les 2 h à 8 h [AIRPARIF, 1997, p. 2].

**Limites :** Des erreurs peuvent se produire si la taille des particules collectées devient trop importante, si le dépôt n'est pas homogène ou si l'aérosol est composé de particules de poids atomiques élevés [MADELAINE, 1990, p. 16].

### D) La balance piézo-électrique ou « balance à quartz » : appareil de type TEOM

**Principe :** « Un cristal piézo-électrique, quand il est soumis à une pression, développe des charges électriques. Le quartz, qui est un corps piézo-électrique, vibre à une fréquence propre très précise qui peut être mesurée avec une grande précision s'il est placé dans un circuit oscillant approprié. Si l'on dépose une masse supplémentaire – telle que des aérosols – sur la surface active du cristal, on observe une décroissance de la fréquence d'oscillation fonction de la masse ajoutée. Cette propriété a été mise en œuvre dans de nombreux dispositifs commerciaux appelés « balance à quartz ». Ces dispositifs permettent, avec un temps de réponse très court, la mesure de [masses] très faibles de l'ordre de quelque  $10^{-8}$  g. Des précautions doivent être prises – pour obtenir une mesure représentative et précise – en ce qui concerne l'adhérence des particules et la distribution uniforme des particules sur le cristal. » [MADELAINE, 1990, p. 17].

**Domaine de dimension :** de 0,01  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  suivant les dispositifs de collection [MADELAINE, 1990, p. 17].

**Intervalle de mesure :** Pour TEOM, le plus répandu des appareils de ce type, la mesure est effectuée tous les  $\frac{1}{4}$  d'heure [AIRPARIF, 1997, p. 2].

**Limites :** Des erreurs peuvent se produire sous l'influence de la température et de l'humidité relative [MADELAINE, 1990, p. 17].

## 2.4.2.2.- Mesure du nombre de particules

### A) Opacimètre / photomètre et néphélomètre

Ces appareils sont tous basés sur les propriétés optiques des particules et ne donnent de résultats quantitatifs qu'après étalonnage [MADELAINE, 1990, p. 17].

- ▶ L'**opacimètre** est basé sur l'extinction de la lumière par les aérosols ; il est mal adapté à la mesure de la pollution issue du trafic routier : il est utilisé pour la mesure de concentrations élevées ( $> \text{mg}/\text{m}^3$ ) : la mesure à l'émission par exemple,
- ▶ Le **photomètre** mesure la diffusion de la lumière. Il permet la mesure de concentrations plus faibles :  $\approx 10^{-8}$  **particules/m<sup>3</sup> pour des diamètres  $> 0,3 \mu\text{m}$ ,**
- ▶ Le **néphélomètre** mesure la diffusion de la lumière par les particules dont le diamètre est compris entre **0,1 et 2  $\mu\text{m}$  environ** [MADELAINE, 1990, p. 17].

## B) Compteur de noyaux de condensation

**Principe :** Les particules submicroniques ont la propriété, en atmosphère sursaturée, de grossir pour former des gouttelettes. Ces gouttelettes peuvent être détectées par des méthodes classiques en optique.

**Domaine de dimension :** Les compteurs de noyaux de condensation permettent de détecter les particules dont le diamètre était situé entre 2 et 10 nm, pour une concentration comprise entre  $10^4$  et  $10^{13}$  particules/m<sup>3</sup> [MADELAINE, 1990, p. 17].

**Limites :** En 1990, le principal défaut de cet appareil était son faible débit d'échantillonnage : 300 cm<sup>3</sup>/min. Or, à ce moment là, des recherches permettaient d'envisager la mise au point de systèmes permettant des vitesses de débits 10 voire 100 fois plus élevées [MADELAINE, 1990, p. 17]. Malheureusement, nous ne disposons pas de données plus récentes permettant d'affirmer ou d'infirmer l'amélioration de cette machine ; les recherches sur Internet ont été infructueuses.

### 2.4.3.- Méthodes discrètes (sélection d'un domaine granulométrique)

#### 2.4.3.1.- L'impacteur en cascade

**Principe :** L'impacteur en cascade se compose d'une série d'étages d'impaction constitués d'un orifice perpendiculaire à une surface plane. La vitesse croissante de l'air permet la captation de particules de plus en plus petites (voir figure 13). Théoriquement, à chaque étage, toutes les particules supérieures au diamètre doivent être captées, toutes les plus petites sont entraînées vers l'étage suivant (dans la pratique, ce n'est pas si net ; voir le paragraphe « limites » ci-dessous) [MADELAINE, 1990, p. 17].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 13 : Description d'un impacteur en cascade in MADELAINE, 1990, p. 18

Les résultats de l'impacteur sont nettement améliorés avec l'utilisation, comme surface de collection, d'un adhésif double face en carbone conducteur. Ce support (le CCA : conductive carbon adhesive), disponible dans le commerce, est idéal car : il ne fausse pas les analyses aux rayons X et par microscope à balayage électronique [KROMIDAS et LEIFER, 1996, p. 1177].

Ce support a permis à l'équipe de KROMIDAS et LEIFER [1996, p. 1180] de développer un système semi-automatique pour l'analyse de particule.

**Domaine de dimension :** Pour les impacteurs classiques : environ 0,5  $\mu\text{m}$ , et un filtre absolu, qui constitue « l'étage terminal » collecte toutes les particules plus petites.

On peut travailler sur les particules plus fines en réduisant la pression : jusqu'à 0,06  $\mu\text{m}$  [MADELAINE, 1990, p. 18].

**Limites :** Théoriquement, la courbe d'efficacité devrait être représentée par une fonction « escalier » correspondant à une dimension donnée. En pratique, cette courbe d'efficacité a une forme en « S » ce qui revient à attribuer à l'étage considéré un diamètre de coupure correspondant à une efficacité de 50 % [MADELAINE, 1990, p. 17].

La nature de la surface de collection : une plaque métallique ou en verre, enduite ou non de graisse évitant un réentraînement ou un rebond des particules, filtre ou membrane, influence la qualité des résultats obtenus [MADELAINE, 1990, p. 17] : en effet, les enduits ajoutés pour améliorer les performances des surfaces de collection rendent les particules invisibles, ou – dans le meilleur des cas – difficile à voir au microscope à

balayage électronique. Ces enduits sont souvent volatils ce qui peut détériorer les matériels électroniques [KROMIDAS et LEIFER, 1996, p. 1177].

Les différents types de surface ne sont pas non plus toujours adaptées aux analyses qui succèdent à l'échantillonnage : la texture de certaines surfaces rendent invisibles les particules, d'autres, comme les membranes Nucleopore peuvent être non-conductrices et/ou thermiquement instables ce qui augmente les phénomènes de distorsion. Enfin, beaucoup de surfaces ne sont pas conseillées pour l'analyse de dispersion des rayons X parce qu'elles peuvent contribuer à l'intensité des rayons détectés [KROMIDAS et LEIFER, 1996, p. 1177].

Toutes ces difficultés font que, en général, il faut procéder à un traitement des données pour obtenir la granulométrie réelle de l'aérosol à analyser [MADELAINE, 1990, p. 17].

#### 2.4.3.2.- Un petit impacteur en cascade portable : l'AND-Sampler

**Principe** : L'AND (la signification du sigle n'est pas précisée) fonctionne sur la base de l'impaction en cascade ; il possède deux plaques d'impaction et un filtre (voir figure 14). Il peut être utilisé à l'intérieur et à l'extérieur [ANDO, TAMURA et KATAGARI, 1991, p. 297].

**Domaine de dimension** : L'AND distingue trois classes de diamètres aérodynamiques de particules :  $> 10 \mu\text{m}$  ;  $2 \text{ à } 10 \mu\text{m}$  et  $< 2 \mu\text{m}$  [ANDO, TAMURA et KATAGARI, 1991, p. 297].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 14 : AND Sampler in ANDO, *et al.*, 1991, p. 298

a) impacteur  $10 \mu\text{m}$  (100% d'efficacité) ; b) impacteur  $2 \mu\text{m}$  (100% d'efficacité) ; c) filtre pour collection des particules  $< 2 \mu\text{m}$ .

#### 2.4.3.3.- Les analyseurs électriques d'aérosols : exemple de mesure de la distribution de la taille des particules des gaz en suspension (appareil expérimental)

Le système qui suit, permettant la mesure de la distribution des tailles des particules a été utilisé par ZIEGMANN et ZIEGMANN [1997, p. 53] dans le cadre d'analyses prouvant la fiabilité d'un appareil mis au point pour la mesure en temps réel des HAP : le détecteur photoélectrique de HAP (voir paragraphe 2.2.3.1.).

**Principe** : Après être dilué par une flamme (voir paragraphe 2.2.3.1.), l'échantillon de gaz passe dans le chargeur à diffusion qui contient une source radioactive (figure 15). Les particules sont chargées électriquement. C'est ce mode d'échantillonnage qui constitue l'aspect expérimental de cet appareil ; l'analyseur de mobilité différentielle utilisé ensuite est un appareil standardisé et commercialisé [ZIEGMANN et ZIEGMANN, 1997, p. 53].

Le gaz et les particules en suspension passent ensuite dans l'analyseur de mobilité différentielle (DMA) qui sélectionne les particules d'un même diamètre en fonction de leur charge électrique.

Les particules sont ensuite retenues sur un filtre relié à un femto-ampèremètre<sup>25</sup> qui mesure la charge électrique. En faisant varier le voltage du DMA, des particules de diamètres différents sont sélectionnées, retenues puis mesurées. On obtient ainsi la distribution des tailles des particules en suspension. Cet ensemble est appelé « l'électromètre d'aérosol » par ZIEGMANN et ZIEGMANN [1997, p. 53].

<sup>25</sup>femto = préfixe qui multiplie par  $10^{-15}$ .

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 15 : Protocole expérimental pour la mesure de la distribution de la taille des particules des gaz en suspension *in* SIEGMANN et SIEGMANN, 1997, p. 53.

Traduction : *diffusion charger (neutralizer)* = chargeur (neutraliseur) à diffusion ;  
*DMA Differential mobility analyzer* = analyseur de mobilité différentielle ;  
*aerosol electrometer* = électromètre d'aérosol ; *laser beam* = rayon laser ;  
*photo-ionization tube* = tube de photo-ionisation ; *joulemeter* = ampèremètre.

**Domaine de dimension** : Les analyseurs électriques d'aérosols permettent la mesure des particules dont le diamètre compris entre 0,008 et 1 µg environ [MADELAINE, 1990, p. 19].

#### 2.4.3.4.- Batterie de diffusion

« Quand un gaz contenant un aérosol s'écoule laminairement dans un conduit, les particules les plus fines diffusent vers les parois sous l'action du mouvement brownien. Cette propriété peut être utilisée pour mesurer la dimension des aérosols submicroniques ; elle est mise en œuvre dans ce que l'on a pris l'habitude d'appeler des batteries de diffusion. Elles se présentent sous la forme de faisceaux de tubes, de plaques parallèles, d'empilement de grilles et de lits granulaires placés en série ou en parallèle (voir figure 16).

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 16 : Exemples de batteries de diffusion *in* MADELAINE, 1990, p. 19.

Légende : a = faisceau de tubes ; b = plaques parallèles ; c = grilles

De la concentration particulaire mesurée en amont et en aval de chaque unité par un compteur de noyau de condensation, on peut, à l'aide d'un algorithme, remonter à la distribution granulométrique. Cette technique est applicable aux particules dont le domaine de dimension est compris entre 0,002 et 0,2 µm. » [MADELAINE, 1990, p. 19].

#### 2.4.3.5.- Spectromètre Diffusionnel et Inertiel (SDI 2000)

Le SDI 2000 est un appareil qui associe un impacteur en cascade à des batteries de diffusion (voir figure ci-contre). Il permet d'obtenir la distribution en masse des aérosols compris entre 0,05 et 10 µm. Les résultats sont bons si les concentrations sont relativement élevées (bord de routes par exemple). Des analyses chimiques peuvent être pratiquées puisqu'il y a collection des particules [MADELAINE, 1990, p. 18].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 16 bis : Le SDI 2000

## 2.5.- Connaissance de la dispersion des polluants

### 2.5.1.- Mesure des teneurs en gaz aux abords de la route

KUHLER & *al.* ont entrepris un long programme d'étude sur la dispersion des gaz d'échappement aux alentours d'une autoroute. Trois publications permettent de suivre les progrès réalisés par l'équipe [KUHLER & *al.*, 1988 ; KUHLER & *al.*, 1990 ; KUHLER & *al.*, 1994]. Se « contentant » au départ d'étudier le comportement des émissions (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>), l'équipe s'est ensuite lancée dans la mise au point d'un modèle de dispersion (voir paragraphe 2.5.3.4). Les observations de l'équipe concernant la dispersion des gaz sont présentées dans la partie 3.1.1.1.

Dans cette partie consacrée aux méthodes, nous présentons simplement leur protocole de mesure (voir figure 17) :

Trois stations automatiques enregistrent en continu les concentrations en NO<sub>x</sub>, CO et O<sub>3</sub>. Jusqu'à trois points de prélèvement des gaz sont installés en multiplex sur le même appareil. Les émissions de SO<sub>2</sub> issues de l'autoroute étant faibles, il est considéré comme un indicateur de la pollution issue de sources plus distantes. Il est mesuré sur un seul appareil [KUHLER & *al.*, 1988, p. 40].

Sur une tour à part, la vitesse et la direction du vent sont mesurées à différentes hauteurs, mais aussi sur deux autres tours. Un radiomètre permettant de mesurer le flux d'UV et un pluviomètre complètent le dispositif [KUHLER & *al.*, 1988, p. 40].

Le trafic est compté et l'on peut distinguer les voitures particulières des poids lourds [KUHLER & *al.*, 1988, p. 40].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 17 : Disposition du matériel de mesure pour l'étude de la dispersion des émissions issues des véhicules au bord d'une autoroute  
in KUHLER & *al.*, 1988, p. 40 ; 1990, p. 314 ou 1994, p. 388.

Traduction : Gas Sampling Point = Point de prélèvement des gaz ; Cup anemometer = ▲ Anémomètre ; Temperature = ○ Température ; Wind Direction = ◀ Direction du vent ; Humidity = ■ Humidité

### 2.5.2.- Utilisation de gaz traceur

**Principe** : Le SF<sub>6</sub> (signification du sigle non précisée) est un gaz d'origine anthropique : il n'existe pas, naturellement, dans l'atmosphère<sup>26</sup>. Non toxique, il peut être émis dans l'atmosphère sans danger [ASCOPARG-MACHADO, 1995, p. 4].

Ce gaz est donc utilisé comme traceur passif puisque malgré les différences théoriques de diffusion des gaz (gaz « lourds », gaz « légers »), « dans l'atmosphère réelle, les turbulences homogénéisent rapidement les concentrations » [ASCOPARG-MACHADO, 1995, p. 4].

<sup>26</sup> On s'assure cependant qu'il n'y a pas de SF<sub>6</sub> dans l'atmosphère au moment de l'expérience en faisant un « point zéro » [ASCOPARG-MACHADO, 1995, p. 4].

Ce gaz peut être émis par des voitures afin d'étudier la dispersion des gaz d'échappement [HOFSCHEUDER et HARSSEMA, 1983, p. 113]. Ces auteurs ont travaillé avec 20 voitures émettrices en 1 heure. L'évolution de la dispersion du SF<sub>6</sub> est analysée grâce à une «tour d'échantillonnage» : des analyseurs sont placés à différentes hauteurs : 0,35 ; 0,70 ; 1,10 ; 2,50 ; 4,50 et 7,50 m. La vitesse et la direction du vent sont enregistrées. L'expérience doit être reconduite plusieurs fois (8 fois dans le cas présent), par des vents variables.

Le SF<sub>6</sub> peut être mesuré avec un appareil portable mis au point par le LESI (Laboratoire d'Environnement et de Sécurité Industriels) du CEA (Centre d'Etude Atomique) de Grenoble. Basé sur le principe de la capture d'électrons, cet appareil peut détecter des teneurs de 10 ppb ; et jusqu'à 0,01 ppb si le détecteur est placé derrière un chromatographe [ASCOPARG-MACHADO, 1995, p. 5].

### 2.5.3.- Modélisation de la dispersion des polluants

Modéliser la diffusion des polluants dans l'atmosphère a plusieurs intérêts. En permettant la simulation puis la prévision d'épisodes de pollution forte, des mesures peuvent être prises pour limiter la pollution, ou pour protéger les populations exposées. La dispersion des polluants renvoie aux principes de la circulation atmosphérique. En effet, les paramètres importants à prendre en compte dans la modélisation de la dispersion sont les facteurs météorologiques (vent, température, pression atmosphérique, etc.), mais aussi la topographie du site et les éléments d'aménagement autour du site. Des modèles ont été développés pour estimer la dispersion des polluants, prenant en compte les paramètres indiqués dans la première section de ce chapitre. La deuxième section présente quelques modèles utilisés dans des simulations.

#### 2.5.3.1.- Paramètres de la modélisation

##### A) Météorologie

Le rôle de la météorologie est primordial dans les travaux de simulations de la dispersion des polluants. Deux types d'informations sont prises en compte, les paramètres globaux, ainsi que ceux qui entraînent les épisodes de forte pollution.

##### ▶ PARAMETRES GENERAUX

La météorologie est un élément essentiel dans l'appréhension des phénomènes de dispersion de la pollution. Des paramètres météorologiques, on tire deux informations : les types de temps favorables ou défavorables à la dispersion des polluants d'une part, et les types de temps favorables ou défavorables à la transformation physico-chimique des polluants. Les paramètres météorologiques importants pour l'étude de la dispersion des polluants sont les suivants :

- vitesse et direction du vent
- température
- nébulosité
- humidité

Notons que les précipitations jouent aussi un rôle important, en plaquant au sol des particules polluantes et en les emportant dans les eaux d'écoulement. Cela ne relève cependant pas de l'étude de la diffusion des polluants dans l'atmosphère. Elles doivent par contre être prises en compte pour le calcul des immissions de polluants (dépôts au sol).

**Le vent, sa vitesse et sa direction**, sont très importants. Un vent fort permet de disperser les polluants. De ce fait, de fortes concentrations sont peu probables dans ces conditions. La direction du vent joue un rôle

important dans le déplacement des polluants. Son rôle s'explique plus dans sa relation avec la topographie du site. En effet, la direction du vent influence directement le déplacement de polluants. Si le vent est stoppé par un obstacle, tel versant de montagne, on peut assister à une stagnation de polluants sur ce flanc, ou une remontée de la pollution sur le versant.

**La température** influe de plusieurs façons. Tout d'abord, une faible température entraîne un changement de comportement des gens en favorisant une hausse du chauffage urbain et de l'utilisation des véhicules, ce qui augment les émissions. Mais la température agit aussi dans la formation de polluants secondaires tels que l'ozone.

**La nébulosité** est responsable de la formation d'un « couvercle » au dessus d'une zone polluée. Elle réduit également l'apport radiatif du soleil, ce qui tend à diminuer les transformations physico-chimiques de polluants primaires.

**L'humidité** joue un rôle dans le « captage » des particules polluantes. Les gouttelettes d'eau en suspension retiennent les polluants, ce qui accroît leur stagnation.

#### ▶ *PRISE EN COMPTE DES EPISODES FAVORISANT DE FORTES CONCENTRATIONS*

Dans l'étude de la dispersion de la pollution atmosphérique, certains épisodes sont plus intéressants que d'autres. Il s'agit par exemple du **temps stable** d'hiver avec couche d'inversion<sup>27</sup> qui entraîne une stagnation des particules en fond de vallée, où des temps chauds d'été, avec une température supérieure à 25°C et un fort ensoleillement qui favorisent la production d'ozone (fort albedo à prendre en compte). Outre la connaissance de la météorologie générale, qui s'apparente à une étude climatologique globale, il est nécessaire de pouvoir étudier des épisodes typiques d'une période de forte pollution. FALLOT démontre que la pollution est favorisé par un vent faible et une forte stabilité thermique [FALLOT & al., 1990, p. 19]. C'est le cas type des anticyclones.

Pour reconstituer les caractéristiques de ces épisodes, une étude portant sur les mesures des stations météorologiques de la zone d'étude doit être menée. Il s'agit d'effectuer des statistiques permettant d'établir une rose des vents vitesses-directions par heure et par mois, de déterminer les paramètres de la stabilité atmosphérique. En fin d'étude, une typologie des épisodes climatiques importants doit être dégagée [PAUL, 1997, p. 9].

## B) Topographie

#### ▶ *TOPOGRAPHIE DU SITE*

Déjà abordés dans la présentation de l'influence des paramètres météorologiques, les effets de la topographie sont essentiels dans les mécanismes de diffusion des polluants. On notera par exemple que la ville de Grenoble subit des épisodes de pollution intense du fait de sa position en fond de vallée. La stabilité atmosphérique combinée à une topographie complexe empêche la circulation de l'air et donc l'évacuation des polluants.

#### ▶ *SITUATION DE LA ROUTE*

Evidemment, la configuration de la route a une influence sur la dispersion des polluants. Si la route est encaissée, les polluants auront tendance à stagner aux abords de la route, tandis que si elle est surélevée, ils pourront s'évacuer plus facilement. La présence d'arbres à proximité de la route est aussi un facteur de rétention

<sup>27</sup> Le phénomène de l'inversion thermique consiste en la présence d'une masse d'air à proximité du sol, recouverte par une masse d'air chaud provoquant la stagnation de la masse la plus lourde, c'est à dire la masse d'air froid. La manifestation visible d'une inversion thermique est la présence de brouillards matinaux relativement épais, l'évaporation ne pouvant se faire normalement [ESCOURROU, 1996].

des polluants. La place de la voie de communication par rapport au site est très importante. En effet, dans le cas d'une route en bord de mer, la différence de température entre la mer et la terre est responsable de la formation d'une brise aidant la dispersion des polluants, il en est de même, mais à une échelle inférieure dans le cas de la proximité d'un étang. En général, et c'est pour cela que l'utilisation du sol est importante, une différence d'utilisation du sol provoque la création de turbulences légères qui aident la dispersion. En vallée de montagne, les brises froides descendant durant la nuit des sommets environnants provoquent ce phénomène d'inversion thermique déjà cité, qui engendre une stagnation de polluants [ESCOURROU, 1996, p. 97].

### C) Etude de l'utilisation du sol

L'utilisation du sol permet de répondre aux problèmes suivants :

- Détermination de la rugosité du sol, de son albédo, de son émissivité, de sa conductivité et de sa capacité calorifique<sup>28</sup>.
- Possibilité d'affecter des émissions surfaciques (dans le cas du chauffage urbain par exemple).
- Détermination de la teneur en eau du sol (pour étudier le phénomène d'évaporation).

#### 2.5.3.2.- Les modèles de dispersion à l'échelle d'une région

Trois modèles ont été testés puis utilisés par AIDAIR, qui est un programme genevois de modélisation de la qualité de l'air. Il s'agit du modèle Gaussien, du modèle Lagrangien et d'un modèle statistique. Il est intéressant de les présenter car les deux premiers modèles sont repris dans la modélisation de la dispersion des polluants autour d'une route.

#### A) Le modèle Gaussien

Il permet de faire des simulations à court ou long terme de la dispersion de polluants venant de sources ponctuelles ou surfaciques. Le modèle calcule un panache de polluant à partir de la source d'émission en fonction d'une classe de stabilité atmosphérique et d'un vent donné selon l'équation suivante pour un calcul à court terme :

$$C(x,y,z,t) = \frac{Q}{2\pi \cdot u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \times \left[ \exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right]$$

où : C est la concentration de polluants en g/m<sup>3</sup>, Q le débit de la source de polluants en g/s, U la vitesse moyenne du vent en m/s,  $\sigma_y$  l'écart-type de la distribution horizontale de turbulence et  $\sigma_z$  l'écart-type de la distribution verticale de turbulence. H est la hauteur effective de la source de polluants.

Pour un calcul sur les immissions à long terme, l'équation varie:

$$C(r, \theta) = \frac{2Q}{\sqrt{2\pi\Delta\theta}} \sum_{i,j,k} \left[ \frac{f_{ijk}}{\bar{u}_{ik}(h)\sigma_{z,k}} S_j(\theta) V_{i,k} \exp\left(-\frac{\sigma}{\bar{u}_{ik}(h)}\right) \right]$$

où C (r,θ) est la concentration moyenne en g/m<sup>3</sup> de polluants aux coordonnées (r,θ), Q est le débit de la source de polluants en g/s,  $f_{ijk}$  est la fréquence de la catégorie i de vitesse de vent, de la catégorie j de direction du vent et de la classe de stabilité k.  $\Delta\theta$  est la largeur de la variation de direction du vent,  $S_j(\theta)$  est la fonction

<sup>28</sup> Ces grandeurs physiques interviennent dans la perturbation de la circulation atmosphérique à proximité du sol.

de lissage pour la catégorie j de direction du vent.  $u_{ik(h)}$  est la valeur moyenne de la vitesse du vent à la hauteur h pour la catégorie i de vitesse du vent et la classe de stabilité k.  $\sigma_{z,k}$  est le coefficient de distribution verticale pour la classe de stabilité k,  $V_{ik}$  est le terme vertical pour la catégorie i de vitesse du vent et la classe de stabilité k.  $\phi$  est la constante de validité.

## B) Le modèle Lagrangien

Ce modèle permet de simuler l'écoulement d'un domaine en résolvant les équations de NAVIER-STOCK. Les données suivantes sont nécessaires :

- topographie
- utilisation du sol
- météorologie, dont :
  - nébulosité
  - hauteur de mélange (couche d'inversion)
  - vent (direction et vitesse)
  - température
  - vent synoptique moyen

« Le modèle calcule les trajectoires des particules dans l'écoulement turbulent simulé par le modèle dynamique » [AIDAIR, 1997, doc. html]. Le déplacement des particules est fonction de la vitesse de l'écoulement, résolu ainsi :

$$U_i = \frac{dx_i}{dt}$$

où  $U_i$  sont les composantes de la vitesse de l'écoulement,  $x_i$  les coordonnées de la particule, et t le temps. Ce modèle permet de bien définir la dispersion des polluants primaires en topographie complexe.

## C) Le modèle statistique

Il est développé par ECOTOX, chargé de la surveillance de la qualité de l'air de l'agglomération Genevoise, et simule les immissions de NOx. Il relie les émissions annuelles de NOx calculées, et les immissions de NOx mesurées sur le terrain. Un modèle d'émission du trafic est implémenté pour compléter les variables. Le postulat est qu'il existe une relation de cause à effet entre les émissions et les immissions de NOx. La fonction de distance au centre de l'agglomération est rajoutée. L'équation est la suivante :

$$[NO_x] = A_i + B_i E + C_i \frac{E_{tot}(year)}{E_{tot}(1998)} \exp\left(-\frac{D}{D_c}\right)$$

[NOx] est la concentration moyenne annuelle d'oxydes d'azote, E les émissions totales suivant un maillage de 1 km<sup>2</sup>, E<sub>tot</sub> les émissions totales sur le canton, D la distance de la station par rapport au centre ville, A B C D<sub>c</sub> les paramètres

La concentration en NO<sub>2</sub> est obtenue par :  $[NO_2]_i = K_i [NO_x]_i^{0.616}$

A, B, C et K sont des paramètres qui ont été calculés par régression en fonction de types de temps i à partir des données d'émissions de NO<sub>x</sub> et des mesures de pollution réalisées entre 1988 et 1991.

### 2.5.3.3.- Modèles développés et utilisés par EDF

Les modèles utilisés par EDF sont HERMÈS, MINERVE et MERCURE. Les différences entre ces différents modèles résident dans l'échelle de résolution spatiale entre les modèles. Le système global de modélisation a été mis en place, il s'agit d'AZUR. Nous expliquerons en fin de chapitre son fonctionnement.

#### ▶ *HERMÈS*

HERMÈS est un modèle développé par EDF qui permet de simuler et prévoir les écoulements atmosphériques. Il prend en compte le relief, le cycle de l'eau et la nature de l'occupation du sol. Il calcule la dispersion des polluants émis simultanément par plusieurs sources. Son intérêt se situe dans l'étude des phénomènes à moyenne échelle. Les calculs peuvent être menés en deux, trois dimensions ou suivant un transect. Il permet aussi de modéliser l'évolution temporelle en un point. Il permet la prévision de l'impact à l'échelle régionale d'un rejet accidentel de polluants, le suivi de la pollution industrielle et urbaine, enfin la réalisation d'études d'impact pour des sites complexes (vallées, bords de mer, lacs).

#### ▶ *MINERVE*

MINERVE est un modèle 3D de calcul des effets de la topographie sur le vent. Les applications les plus courantes qui en sont tirées concernent les calculs de dispersion atmosphérique en terrain complexe, la mise en place de systèmes de surveillance et d'alerte pour la pollution atmosphérique, la préparation des vols à basse altitude, la propagation d'incendies. Le modèle est précis dans les 1000 premiers mètres de l'atmosphère. Pour l'utiliser, il faut prendre en compte les variables suivantes : relief, mesures de vent au sol, mesure(s) de vent en altitude, mesure(s) de la stabilité atmosphérique.

#### ▶ *MERCURE*

MERCURE simule les écoulements atmosphériques lui aussi, mais à plus grande échelle. Il prend en compte l'influence des obstacles, les effets thermiques locaux, et les rejets à densité variable. Ce modèle est destiné à réaliser des études qui ne pouvaient être menées qu'avec des maquettes physiques. MERCURE est performant dans l'étude de la pollution en milieu urbain, la prise en compte de la micrométéorologie, les études d'impact et de danger avec prise en compte des bâtiments.

#### ▶ *LE SYSTEME AZUR*

Ce système reprend le code MERCURE pour simuler l'écoulement atmosphérique, et utilise le système logiciel AIRQUAL (module de transport réactif des polluants), et MOCA qui modélise la chimie de l'atmosphère. Evidemment un modèle d'émissions est utilisé en amont prenant en compte les polluants primaires issus des transports, de l'industrie et du chauffage urbain.

Modéliser la dispersion des polluants, puis leur immission a une finalité essentielle. Cela permet d'estimer l'impact que peut avoir la pollution atmosphérique sur les populations et la végétation. Les modèles subissent un inconvénient notable, celui du déficit de résolution spatiale [CHOLLET, communication verbale, 1997]. En effet, on ne peut prendre en compte les paramètres spatiaux de la façon la plus fine qui soit. Des erreurs sont donc induites de cela. Néanmoins, les modèles en place cités dans cette étude s'avèrent opérationnels : EDF utilise ses codes pour modéliser les dispersions dans les environs des centrales nucléaires, et AIDAIR est un programme suivi pour l'agglomération Genevoise.

### 2.5.3.4.- Dispersion des polluants en bord de route [KUHLER & al., 1988 ; 1990 ; 1994]

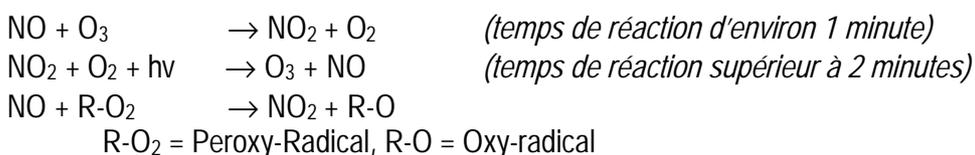
Les modèles de dispersion des polluants en bordure de route se situent à une échelle plus fine. La modélisation se fait jusqu'à une distance de 600 m par rapport à la route [KUHLER & al. 1988, p. 39]. Le site d'étude est caractérisé par une topographie simple, même si le terrain n'est pas tout à fait plat (le point de mesure situé à 600 m est 20 m plus haut que la route).

La modélisation ne peut se faire sans une campagne de mesures préalable, destinée à caler le modèle. Il s'agit de mesures météorologiques et de polluants. Les polluants choisis par KUHLER & al. sont les NO<sub>x</sub>, le CO et l'O<sub>3</sub>, comme étant les plus représentatifs de la pollution automobile.

Les températures et la vitesse du vent sont mesurées en deux points à 4 hauteurs différentes pour obtenir un profil vertical de la circulation atmosphérique. Des mesures de température et de vitesse du vent sont aussi mesurées en d'autres points, mais à une seule hauteur. L'humidité de l'air est mesurée en deux points. Les capteurs de polluants sont placés en 4 sites, dont deux où les mesures sont réalisées à des hauteurs différentes. Toutes ces mesures sont effectuées différemment selon que l'on se trouve du côté de la route exposé au vent, ou du côté sous le vent. Le trafic est compté grâce à des bobines à induction placées dans la route. Elles permettent de différencier les véhicules légers des poids lourds.

La première phase est une tentative de mise en relation des concentrations de polluants et de la circulation. La différenciation des types de véhicules permet d'estimer les émissions. On note par exemple qu'un poids lourd émet trois fois plus de NO<sub>x</sub> qu'un véhicule léger. Il en est de même pour le CO. Il faut ensuite estimer la vitesse de déposition des polluants, que l'on déduit du gradient vertical de concentration en polluant, d'où l'intérêt d'avoir des mesures à diverses hauteurs. L'impact des émissions de l'autoroute sur l'O<sub>3</sub> doit être mis en évidence. Nous ne prenons en compte que les réactions les plus rapides du fait de la faible distance par rapport à la route qui est étudiée.

Ces réactions sont les suivantes :



Du côté sous le vent, On remarque toujours une augmentation des concentrations en CO et NO<sub>x</sub>, et une diminution du taux d'O<sub>3</sub> quand le vent change de direction. L'O<sub>3</sub> a donc servi à oxyder les particules de NO.

#### A) Le modèle Gaussien

Le modèle Gaussien<sup>29</sup> appliqué à la problématique de modélisation de la dispersion des polluants autour d'une route est précisé comme suit [KUHLER & al., 1990, p. 313] :

$$C(x, z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}U_x\sigma_z} \left[ \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z}\right)^2\right\} + F_d \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z}\right)^2\right\} \right]$$

où :

Q est la source d'émission, U<sub>x</sub> est la composante du vecteur de vent pour la direction x, z<sub>0</sub> est la hauteur de la source d'émission au-dessus du sol.

<sup>29</sup> Ce modèle sert à modéliser la dispersion du CO et des NO<sub>x</sub>. Il ne traite pas des dispersions réactives.

$F_d$  est le facteur correcteur permettant de prendre en compte les dépôts décrites par la vitesse de déposition  $V_d$ .

$$F_d = 1 - \sqrt{2\pi} V_d r \exp(\xi^2) \operatorname{erfc}(\xi)$$

avec :

$$r = \frac{2X}{U_x \sigma_z}$$

et

$$\xi = \frac{z + z_0}{\sqrt{2\sigma_z}} + V_d \frac{r}{\sqrt{2}}$$

La validation du modèle a été réalisée en calculant la variation entre les concentrations mesurées par les capteurs et les résultats du modèle, en utilisant la formule suivante :

$$\Delta = \frac{C_{obs} - C_{calc}}{C_{obs}}$$

Il découle du calage que l'utilisation de ce modèle pourrait être améliorée en modifiant les classes de stabilité atmosphérique.

## B) L'utilisation du modèle Lagrangien

Un modèle de type Lagrangien a été développé, car il permet de simuler les écoulements turbulents [KUHLE & al., 1990, p. 317]. On considère que l'atmosphère est composée de plusieurs couches. C'est pour cela que de mesures de polluants ont été réalisées à diverses hauteurs. Ces couches se déplacent dans la même direction et à une vitesse constante pour chaque couche. La composante de déplacement vertical du vent à l'intérieur d'une couche est négligée, de même que la diffusion turbulente horizontale.

Le modèle Lagrangien s'exprime ainsi :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{d}{dz} \left( k_z \frac{dC_i}{dz} \right) + F_i + S_i$$

ou :

$F_i$  la prise en compte des réactions chimiques,  $S_i$  la source et les puits d'émission.

$k_z$  s'exprime comme suit en fonction du type d'atmosphère, à partir des profils verticaux de température et de vitesse du vent :

$$k_z = \kappa^2 z^2 d_u/d_z \quad (\text{atmosphère neutre})$$

$$k_z = \kappa^2 z^2 d_u/d_z (1-5 Ri)^2 \quad (\text{atmosphère stable})$$

$$k_z = \kappa^2 z^2 d_u/d_z (1-16 Ri)^{1/2} \quad (\text{atmosphère instable})$$

$\kappa$  est la constante de Von Karman et  $u$  est la vitesse du vent.

Le calage du modèle se fait suivant la même méthode que le modèle Gaussien.

### 2.5.3.5.- Conclusion

Le modèle Gaussien pose un problème puisqu'il ne prend pas en compte la réactivité chimique des polluants.

Le modèle Lagrangien de représentation de l'atmosphère modélise les réactions simples ainsi que la dispersion des polluants primaires. Il est donc d'une plus grande utilité.

Malgré tout, les deux modèles sont limités dans l'espace du fait de la non connaissance de la hauteur de la couche de mélange, qui agit énormément sur la dispersion aux points les plus éloignés de la route. Ces modèles ont été testés pour un site à topographie simple, qu'en serait-il en topographie complexe? Les modèles ne sont pas adaptés à un vent parallèle à la route, ni à un vent d'une vitesse inférieure à 1 m/s. De plus, les modèles ne prennent pas en compte la présence de buissons ou d'arbres qui peuvent influencer dans les mécanismes turbulents.

## 2.6.- Le dosage des dépôts de polluants

### 2.6.1.- Echantillonnage et dosage du sol

#### 2.6.1.1.- Dosage des métaux dans le sol

Les échantillons de sol sont généralement prélevés de part et d'autre de la route, à égale distance, car la plupart du temps, un des côtés est plus exposé au vent, d'où des concentrations de polluants supérieures ; MAZOUÉ [SETRA, 1994, p. 42] conseille même que les zones sous le vent fassent l'objet de relevés plus étendus.

**Prélèvements :** Le sol est débarrassé de sa couverture végétale afin d'éviter tout risque de contamination du sol par les végétaux. Les prélèvements se font par sondage avec une tarière à main [MULLER, 1994, p. 8 ; CUNY, 1995, p. 17] ou une spatule en plastique [PIRON-FRENET & al., 1994, p. 298]. Afin que l'échantillon soit représentatif, plusieurs sous-échantillons sont prélevés pour chaque site d'échantillonnage [MULLER, 1994, p. 8] ; chacun de ces sites est limité à 1 m<sup>2</sup> [PIRON-FRENET & al., 1994, p. 298]<sup>30</sup>. Lorsque l'on s'éloigne de l'(auto)route, les sites de prélèvements doivent être éloignés de toute zone de pâture ou de sentier pédestre [PIRON-FRENET & al., 1992, p. 102].

Ces transects sont échelonnés tous les kilomètres le long de la voie [SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 42].

**Distance à la route :** Les distances sont variables selon les études. MULLER [1994, p. 4] prélève à 2, 12 et 22 m du bord de la chaussée ; de 10 à 500 m pour PIRON-FRENET & al. [1992, p. 102], GARCIA et MILLAN [1994, p. 26] prélèvent un premier échantillon le plus près possible de la route, le second à 3 m du premier point. On peut aussi prélever dans le terre-plein central.

**Profondeur :** Variables selon les études et ce que l'on cherche à mettre en évidence : dépôt de la pollution et/ou pénétration des polluants dans le sol. Ce qui compte c'est que tous les prélèvements aient les mêmes caractéristiques :

---

<sup>30</sup> Dans un article précédent, présentant la même étude, les auteurs écrivent que le site d'échantillonnage était limité à 4 m<sup>2</sup> [PIRON-FRENET *et al.*, 1992, p. 102] et non 1 m<sup>2</sup> [PIRON-FRENET *et al.*, 1994, p. 298]. Erreur ou correction ?

- 0-1 cm [TAM & al., 1987, p. 325],
- 0-5 cm [COTRUFO & al., 1995, p. 81 ; PIRON-FRENET & al., 1994, p. 298],
- 0-15 cm [MULLER, 1994, p. 8],
- 0-10 et 10-20 cm [CUNY, 1995, p. 17 ; ALFANI & al., 1996, p. 117].

**Transport des échantillons** : Les échantillons sont transportés dans des sacs en plastique « de qualité alimentaire » jusqu'au laboratoire [MULLER, 1994, p. 8]. Pour le dosage des COV, des précautions particulières, présentées dans le paragraphe suivant sont à prendre.

**Traitements des échantillons** : La plupart du temps, les méthodes de préparation et de dosage des métaux dans le sol sont les mêmes pour les feuilles, les lichens, les champignons [ALFANI & al., 1996, p. 119 ; CUNY, 1995, p. 17].

D'une manière générale, la méthode de traitement est la suivante : les échantillons sont séchés puis moulus en une fine poudre [ALFANI & al., 1996, p. 117] ; d'autres réduisent d'abord les éléments en poudre puis la calcine dans un four [CUNY, 1995, p. 17 ; Norme AFNOR X31-51 ; PIRON-FENET & al., 1992, p. 103] ; 250 mg de cette poudre (le reste est conservé pour pouvoir éventuellement refaire les dosages ultérieurement ou pratiquer d'autres analyses) subit une attaque acide.

La composition de l'acide utilisé varie : mélange d'acides nitrique et fluorhydrique pour ALFANI & al. [1996, p. 117], ou mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ), ce dernier est plus efficace que les autres acides pour le dosage des métaux [QUEVAUVILLER & al., 1993 in CUNY, 1995, p. 18], etc.

Après cette dissolution, les échantillons sont secoués pendant deux heures dans un nouveau réactif (...). Les éléments traces sont dosés à partir d'extraits de cette préparation.

**Variante** : Les échantillons peuvent être préparés par une décantation, dans un acide, pendant 24 heures. Après décantation, le surnageant est dosé [MULLER, 1994, p. 8 ; SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 47].

**Analyse** : Les concentrations en métaux du sol sont mesurées par spectrométrie à absorption atomique [ALFANI & al., 1996a, p. 119 ; GARCIA et MILLAN, 1994, p. 26] ou spectrométrie d'émission atomique (AES) à plasma d'argon [MULLER, 1994, p. 2]. Le dosage du plomb et du cadmium peut également se faire par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique, celui du zinc par spectrométrie d'absorption atomique par flamme [CUNY, 1995, p. 17]. Les mesures peuvent être répétées plusieurs fois (2 ou 3) afin de retenir leur moyenne [CUNY, 1995, p. 17].

### 2.6.1.2.- Réduction des pertes de COV dans les échantillons de sol

Une étude a été conduite (aux Etats-Unis) pour réduire les pertes de COV durant l'échantillonnage et le transport au laboratoire par LIKALA, OLSEN, TEEL et LANIGAN [1996, pp. 3441-3447].

**Pratique conventionnelle (standard de US EPA<sup>31</sup>)** : La méthode « classique » consiste à remplir un récipient en verre avec un bloc du sol, de retourner au laboratoire et de placer un sous-échantillon de sol dans l'eau avant l'analyse.

**Méthode du PNNL<sup>32</sup>** : L'échantillon de sol est placé immédiatement (sur le terrain) dans du méthanol.

**Comparaison** : La méthode méthanol préserve mieux les échantillons. Les plus grandes différences de concentrations entre les méthodes sont observées pour les COV les plus volatils (benzène et toluène). Les différences de concentrations les plus faibles concernent les COV les moins volatils (o-xylène, m+p-xylène et éthylbenzène).

Les résultats de cette étude mettent donc en évidence l'existence d'un large biais négatif avec la méthode du « bloc de sol » de l'EPA qui peut provoquer des erreurs (site déclaré « propre » alors qu'il ne l'est pas) [LIKALA, OLSEN, TEEL et LANIGAN, 1996, pp. 3441-3447].

Pour le dosage de COV dans le sol, la méthode « méthanol » semble donc la plus adéquate.

<sup>31</sup> US Environmental Protection Agency

<sup>32</sup> Pacific Northwest National Laboratory - Washington - Etats-Unis

### 2.6.1.3.- Dosage des fondants chimiques

Le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ) et le sodium ( $\text{Na}^+$ ) sont séparés par percolation de l'échantillon sous l'action d'acétate d'ammonium, puis dosés par absorption atomique pour le calcium et au spectromètre de flamme pour le potassium et le sodium [SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 50]. Les chlorures sont dosés par titrimétrie au nitrate d'argent [SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 50].

### 2.6.2.- Echantillonnage des végétaux

La variété des supports végétaux utilisés pour la mesure de teneurs en polluants est très grande : feuilles, écorces, fruits, légumes, totalité du végétal (trèfle, graminées, etc.), lichens, mousses, pollen, ...

Ces techniques font partie de l'arsenal de la bioindication : ces végétaux sont appelés des bioaccumulateurs. Nous renvoyons donc le lecteur à la partie 2.7 traitant de la bioindication.

On souligne que les techniques d'analyse des dépôts récoltés sur les végétaux, notamment les feuilles, utilisées comme des « filtres » naturels font également partie de la bioindication, même si les feuilles, dans ce cas, sont utilisées de la même manière que des filtres artificiels.

### 2.6.3.- Echantillonnage de la neige

La méthode exposée ici a été plus ou moins standardisée dans les pays scandinaves [ETTALA & al., 1986 in HAUTALA & al., 1995, p. 45]. Nous reportons ici le protocole mis en place par HAUTALA & al., 1995.

**Intérêt des échantillons de neige :** Facile à récolter, durée d'exposition aux polluants définissable à partir des données météo (date de la chute de neige).

**Protocole :** Les échantillons sont prélevés sur plusieurs sites (un site ouvert, un site en forêt), à 10 et 30 m de distance de la route, tous les 10 m sur 100 m le long de la route en site ouvert, et 100 m dans la forêt,

- Les échantillons sont collectés avec un tuyau en PVC d'un diamètre de 7 cm, poussé verticalement dans la neige,
- Chaque échantillon est composé de sous-échantillons : 3 au minimum, prélevés sur une surface de 4 m<sup>2</sup> pour un risque d'erreur de 15-20 % [ETTALA & al., 1986 in HAUTALA & al., 1995, p. 45],
- Les échantillons sont entreposés dans un sac plastique de 150 litres à - 20°C, et fondus doucement au laboratoire. Les concentrations sont établies à partir de l'eau de fonte.

**Remarques :** On note que le protocole ne propose pas de récolter d'échantillon témoin, ce qui est peut-être une erreur car les précipitations (liquides ou solides) ne sont pas « pures », loin de là (problème des pluies acides par exemple). Nous suggérons donc de récolter de la neige très fraîche sur les futurs lieux de prélèvements afin de doser les éventuels polluants qu'elle peut contenir.

### 2.6.4.- Les collecteurs de particules

#### 2.6.4.1.- Méthode des plaquettes de dépôt

**Principe :** Basé sur le phénomène de gravitation, les plaquettes de dépôt sont enduites d'une graisse siliconée retenant les poussières [SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 43].

**Limites :** Cette méthode (Norme NF X 43-007) s'avère inutilisable dans certaines conditions météorologiques, notamment en cas d'averses violentes [MULLER, 1994, p. 2].

### 2.6.4.2.- Les collecteurs de précipitations

**Principe :** La méthode des collecteurs de précipitation (Norme NF X 43-006) recueillent les retombées liquides ou solides, en suspension ou en solution. Ils permettent de connaître les taux globaux de poussières ( $\text{g/m}^2/\text{mois}$ ), les taux de poussières solubles et insolubles, les dosages ioniques (carbonates, sulfates), le pH de la solution, les quantités de métaux et le volume des précipitations sur le site d'étude [SANEF-ARGOPOL, 1994, p. 50 ; MULLER, 1994, p. 2 ; ].

**Appareillage :** Les collecteurs sont des récipients cylindriques à fond plat, communément appelés jauge OWEN [SANEF-ARGOPOL, 1994, p. 50] de 20 cm de diamètre intérieur en bas et 40 cm en haut ; le bord supérieur étant chanfreiné à  $45^\circ$  vers l'extérieur [SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 43] (voir figure 18). MULLER [1994, p. 6] utilise des tubes cylindriques, à fond plat de 10 cm de diamètre et d'une hauteur de 25 cm.

GEORGEAUD [1993, p. 17] recouvre ses collecteurs d'une toile de nylon d'une maille de 1 mm afin d'éviter la chute de trop gros éléments.

**Emplacement :** Les collecteurs sont fixés sur des supports rigides qui doivent être placés de manière parfaitement horizontale. Le haut du support doit être entre 1,5 et 2 m du sol. Aucune protection contre le vent ne doit être installée [MULLER, 1994, p. 6 ; SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 43].

Les collecteurs sont placés à une distance connue de la chaussée; MULLER [1994, p. 5] en place un à 3 m du bord de la chaussée, l'autre au sommet du talus autoroutier.

**Durée de l'échantillonnage :** MULLER [1994, p. 6] laisse ces collecteurs en place durant 3 semaines, mais les résultats sont ramenés en dépôt par mois. La durée d'exposition doit être fonction des teneurs.

**Transport des échantillons :** Les collecteurs sont bouchés hermétiquement à la fin de l'échantillonnage afin d'éviter tout échange avec l'extérieur [MULLER, 1994, p. 6].

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 18 : Collecteur de précipitation in SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 43.

**Traitement des échantillons :** Le contenu est passé à travers un tamis de 1 mm d'ouverture de maille afin d'éliminer les éléments étrangers (feuilles, insectes). Les parties solubles et insolubles sont séparées par filtration sur papier filtre ( $0,22 \mu\text{m}$ ) et séchées à l'étuve [MULLER, 1994, p. 6 ; SETRA-MAZOUÉ].

**Analyses :** Les dosages se font par les méthodes radiométriques (jauge à absorption  $\beta$ ) ou réflectométriques (fumées noires), voir paragraphe 2.4.2.1. [SETRA-MAZOUÉ, 1994, p. 49].

En définitive, le dépôt mesuré pour une exposition de x jours dans le collecteur, dont la superficie est connue et ramené à un dépôt en  $\text{g/m}^2/\text{mois}$ .

### 2.6.4.3.- Autres types d'échantillons

- **Echantillonnage des poussières déposées sur la chaussée**

LYGREN & al. [1984, p. 149] collectent les poussières déposées sur la chaussée à l'aide d'un aspirateur industriel.

- **Echantillonnage des eaux de ruissellement**

Les eaux de ruissellement d'une section de 50 m d'autoroute sont récupérées dans une gouttière d'où 12 % des eaux écoulées sont déviées vers un réservoir de  $1 \text{ m}^3$  où un capteur enregistreur mesure le niveau toutes les  $\frac{1}{2}$  heures. Cela permet de connaître les quantités écoulées [LYGREN & al., 1984, p. 149].

Des échantillons d'eaux sont prélevés par une pompe afin d'être analysés [LYGREN & al., 1984, p. 149].

## 2.7.- Estimation de la qualité de l'air à l'aide des végétaux : l'utilisation d'espèces sensibles par les méthodes de bioindication

L'objectif de cette partie est de montrer les méthodes utilisées pour **estimer** la qualité de l'air à l'aide d'indicateurs biologiques. Après avoir défini les termes relatifs à ce genre d'étude, nous verrons comment mettre en œuvre de telles campagnes, en commençant par les bioessais, puis nous verrons comment la bioévaluation se fait par bioaccumulation. Enfin, nous étudierons la détermination d'indicateurs biologiques pour la mesure de la pollution atmosphérique.

### 2.7.1.- Définitions

La bioindication permet d'estimer la qualité de l'air grâce aux effets relevés sur les végétaux. Ce terme générique regroupe de nombreuses techniques. Ces techniques sont divisées en grandes catégories :

- La **bioindication** au sens strict est une méthode d'observation des effets visibles de la pollution atmosphérique (taches sur les feuilles par exemple, mais aussi la présence ou l'absence d'espèces en fonction de leur toxicotolérance). Cette méthode ne permet pas de quantifier exactement le ou les polluants étudiés, mais permet de déterminer si une étude plus poussée (par analyse dans des bioaccumulateurs ou mesures directes) est nécessaire [LORENZINI, 1992, p. 49] et si oui, où placer les capteurs. Les végétaux indicateurs ne réagissent généralement pas qu'à un ou des polluants(s), mais à leur environnement (sol, climat, etc.) qu'il faut prendre en compte.
- Les **bioessais** ont pour objectif la détection des polluants et, si possible, la mesure de leurs teneurs [BLANDIN, 1986, p. 233].
- La **bioaccumulation** consiste en un dosage de substances contenues dans le végétal étudié, ces substances n'entraînant pas le dépérissement du végétal [GARREC, 1996, p. 24]. Les végétaux peuvent accumuler aussi bien des polluants gazeux que des polluants métalliques [IMPENS & al., 1983, p. 541].
  - La **bioestimation** est une mise en relation de la présence d'espèces avec un niveau moyen de pollution [VAN HALUWYN, n.d., p. 3].
  - Le **biomonitoring** est un suivi dans le temps de l'état de la végétation. On distingue le **biomonitoring passif** qui est une analyse de l'évolution de la végétation naturelle, du **biomonitoring actif** où l'on transplante des végétaux élevés dans des conditions standardisées : même sol, irrigation régulière [POSTHUMUS, 1983, pp. 557-558].

### 2.7.2.- Les bioessais

Les bioessais sont des procédures standardisées mises en œuvre soit en laboratoire, soit in situ, utilisant des espèces animales ou végétales autochtones ou bien allochtones (ne se développant pas de façon naturelle dans le milieu étudié). La teneur précise d'un polluant, ou sa teneur par rapport à une valeur seuil, est déterminée par un taux de mortalité ou des changements à différents niveaux de l'individu étudié [ASTA, cours « bioindicateurs et bioévaluation », 1997]. Les végétaux utilisés pour des bioessais sont appelés des phytomètres.

Les bioessais remontent de l'effet à la cause [BLANDIN, 1986, p. 233], c'est-à-dire qu'à partir de manifestations observées sur un individu, on remonte à la détermination de ce qui a engendré cette réponse. Par exemple, le tabac est reconnu comme bioessai, puisqu'il montre la présence d'ozone par l'apparition de taches

sur les feuilles. La réalisation d'études mettant en œuvre des organismes tests nécessite une connaissance *a priori* des manifestations des polluants sur ces organismes par le biais d'expériences en laboratoire

### 2.7.2.1.- Tests de toxicité

Il existe deux façons de réaliser des tests [BLANDIN, 1986, p. 233] :

- Utilisation de tests de **toxicité aiguë**. On observe les réactions d'une plante ou d'un animal face à une pollution forte, en se basant sur des « calages » effectués préalablement en laboratoire. Ces calages sont généralement réalisés par exposition d'individus d'une même espèce (parfois même des clones) élevés dans des conditions standardisées (sol, irrigation, etc.) à diverses doses de polluants.
- Afin de comparer des substances différentes, on procède à la détermination d'un seuil de concentration au-dessus duquel 50% des organismes tests meurent pour une durée d'exposition déterminée, nommé LC50 [SPEHAR, 1980 *in* BLANDIN, 1986, p. 233]. C'est ce qu'on appelle un seuil de **toxicité chronique**.

### 2.7.2.2.- Procédures usuelles

L'utilisation de bioessais nécessite la mise en place d'un protocole de calage en laboratoire, avant de réaliser l'étude *in situ*.

#### A) Tests en laboratoire

En **laboratoire, les organismes tests sont élevés dans des conditions standardisées**. L'environnement dans lequel ils sont élevés doit permettre d'éliminer toute forme de "parasite" dans la réponse du végétal étudié [POSTHUMUS, 1983 p. 559]. Selon POSTHUMUS, les plants doivent être choisis comme suit : les graines doivent être les mêmes (génétiquement homogènes), voire clonées d'un seul individu. L'air dans lequel les plants sont élevés, ainsi que le sol et l'irrigation doivent être identiques pour tous les plants. C'est pourquoi il préconise l'utilisation de chambres à ciel ouvert.

Les plants homogènes arrivés à un certain stade de maturité sont ensuite soumis à des **fumigations** à diverses concentrations de polluants afin d'estimer leur réponse. Les résultats portent sur des pics de toxicité, mais aussi sur des expositions longues. Les fumigations sont généralement réalisées dans des chambres à ciel ouvert [TONNEIJCK et POSTHUMUS, 1987, p. 206]. Ces chambres permettent, dans des conditions standardisées, de tester la réponses des organismes testés à diverses concentrations de divers polluants.

Prenons l'exemple du tabac, qui s'avère être un indicateur de l'ozone. Des fumigations de matériel ont été réalisées [TONNEIJCK et POSTHUMUS, 1987, p. 211]. Dans cette étude, des plants de tabac (de la variété *Nicotiana tabacum* Bel W3) ont été soumis à des fumigations allant de 37 µg/m<sup>3</sup> à 300 µg/m<sup>3</sup> pour des périodes allant de 1 à 7 jours avec 8h d'exposition par jour. Les résultats mettent en évidence l'apparition de nécroses (taches brunes) sur les feuilles à partir d'une concentration moyenne de 30 µg/m<sup>3</sup>. Au dessus d'une concentration de 60-70 µg/m<sup>3</sup>, les plants sont très affectés. L'utilisation de plants résistants permet d'avoir un moyen de comparaison. Généralement, les études utilisant le tabac utilisent *Nicotiana tabacum* Bel B comme test, pour sa résistance à l'ozone [STÄDTLER et ZIEGLER, 1993 p. 275]. En effet, la variété Bel B a des stomates moins ouvertes, filtrant plus l'entrée de polluants dans la structure de la plante.

La sensibilité de *Nicotiana tabacum* Bel W3 diminue dans le temps [TONNEIJCK et BUGTER, 1991, p. 622]. Cela dépend des concentrations subies en début d'exposition. Après avoir été soumis à de fortes concentrations, les plants de *Nicotiana tabacum* Bel W3 répondent moins aux concentrations moyennes d'ozone. Un seuil au-dessus duquel les dommages apparaissent a été déterminé par d'autres auteurs. SCHENONE et MIGNANEGO estiment ce seuil à 40 ppm pour une exposition de 4h, noté AOT40<sup>33</sup> [SCHENONE et MIGNANEGO, 1988 p. 1088 ; LORENZINI, 1992, p. 51]. D'autres végétaux ont été soumis à des fumigations suivant la même méthode.

<sup>33</sup> AOT40 : accumulation over a threshold of 40µg/m<sup>3</sup>

Le **trèfle** a lui aussi été testé en laboratoire avant d'être utilisé sur le terrain pour la bioindication de l'ozone. L'exposition de *Trifolium repens* L. 'Regal' en chambre à ciel ouvert et exposés à 6 concentrations d'ozone différentes [HEAGLE & al., 1991] durant deux saisons (avril à octobre 1984 et 1985), couplée à une étude de même nature sur *Festuca arundinacea* Schreb., une graminée courante dans les prairies a permis de créer des clones à la fin de la période. Les clones de trèfle exposés à de fortes concentrations d'ozone pendant les deux saisons sont plus résistants à un pic d'ozone que les clones de trèfle exposés à de plus faibles niveaux d'ozone. Les deux clones de *Trifolium repens* L. sont exposés quotidiennement dans des chambres à ciel ouvert à des concentrations d'ozone allant de la moitié à une fois et demie la concentration ambiante. Le dommage foliaire, la réduction de l'activité chlorophyllienne et le rendement ont été mis en relation avec des concentrations d'ozone. La dégradation est plus importante sur les clones sensibles que sur les clones résistants. **Notons qu'un bioindicateur au sens large ne doit pas voir son métabolisme trop modifié par le polluant qu'il permet de mettre en évidence.**

Des études en laboratoires ont été menées afin d'évaluer les effets de la pollution sur **les mousses**. Ces études sont facilitées par la facilité de reproduction des mousses en laboratoire [BELL, ASHENDEN et RAFAREL, 1992]. Des fumigations ont été réalisées sur *Polytrichum formosum* Hedw en chambres fermées pendant 37 semaines. Les doses de NO<sub>2</sub> reçues étaient de 60nl/l. En parallèle, d'autres plants de *Polytrichum formosum* Hedw furent placés dans une chambre à air filtré pour servir de référence. En fin d'exposition, la croissance a été mesurée, ainsi que le nombre de pousses nouvelles.

## B) Expériences sur le terrain

Nous allons détailler les implications des travaux menés en laboratoire sur les végétaux précédemment cités.

### ▶ TABAC ET OZONE

**Méthodologie classique** : La méthode classique de bioindication de l'ozone par le tabac se déroule ainsi : des plants de tabac sont cultivés dans des serres alimentées par de l'air filtré, par exemple au charbon actif, pendant généralement 8 à 10 semaines), puis installés sur le site d'étude en pots, ou directement en terre et on procède à l'estimation du **dommage foliaire**, exprimé en **pourcentage de nécroses sur la feuille** (nécroses visibles, voir figure 19) toutes les semaines ou tous les quinze jours en fonction de la sensibilité de la variété de tabac utilisée. L'observation peut se faire de diverses manières : soit on sélectionne les feuilles, soit on observe des feuilles sélectionnées : jeunes feuilles, feuilles de plus de dix centimètres [KOPPEL et SILD, 1995]. Les jeunes feuilles peuvent être repérées à l'aide de petits fils de laine que l'on accroche aux nouvelles pousses chaque semaine [ASTA, communication verbale, 1997]. Il faut réaliser ces campagnes durant la phase végétative de la plante, soit du printemps à l'automne. Afin de caler la réponse du tabac, on effectue souvent des mesures d'ozone à l'aide de capteurs actifs ou passifs. Cette méthode très générale est reprise et précisée dans les études qui suivent.

### **Etudes réalisées in situ sur le tabac et comparaison avec d'autres indicateurs végétaux**

Une campagne a été lancée en Italie en 1986 [SCHENONE et MIGNANEGO, 1988, p. 1085]. Des plants de tabac élevés pendant 8 semaines dans une serre à air filtré au charbon actif ont été installés en Lombardie à raison de 5 plants par site. Chaque semaine, une estimation du dommage foliaire a été réalisée visuellement *in situ*. Les plants étaient remplacés toutes les 4 semaines, les auteurs estimant qu'après une exposition de quatre semaines, les plants de tabac sont moins sensibles à l'ozone.

*Non reproduit dans la version en ligne*

Figure 19 : Nécroses dues à l'ozone in ACADEMIE DES SCIENCES, 1993, p. 219.

Une étude introduit l'usage d'une variété de trèfle (*Trifolium subterraneum*) couplée avec une campagne de relevés à l'aide de plants de tabac [TONNEJCK et BUGTER, 1991, p. 614]. Des plants de chaque végétal sont **plantés dans le sol** de 17 sites en 1988 après avoir été cultivés en serre. Les plants sont ramassés après une semaine d'exposition pour *Nicotiana tabacum bel W3* et deux semaines pour *Trifolium subterraneum*. **Les dommages foliaires des deux végétaux sont confrontés aux mesures horaires et journalières des capteurs d'ozone.**

En Italie, une méthode d'élaboration d'un **indice de dommage foliaire** (IDF, et en anglais Leaf injury index : LI) est mise en place en 1988 afin de pouvoir confronter les mesures du dommage foliaire sur le tabac dans le temps [MIGNANEGO, BIONDI et SCHENONE, 1992, p. 142].

L'indice de dommage foliaire (IDF) est utilisé en France par Jean-Pierre GARREC. Nous en précisons la méthode : Des plants de tabac sont disposés dans la zone d'étude dans des pots ou en terre. Des relevés sont opérés chaque semaine. On calcule l'IDF par la formule suivante, où :

$$\text{IDF} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} (D_t - D_{t-1})}{N}$$

où :

$D_t$  est le pourcentage de surfaces nécrosées de chaque feuille par l'ozone à la fin de la semaine;

$D_{t-1}$  est le pourcentage de surfaces nécrosées de chaque feuille par l'ozone au début de la semaine ;

$n$  est le nombre de feuilles

$N$  est le nombre total de feuilles vivantes à la fois à  $t$  et  $t-1$ .

Les auteurs abordent la notion de subjectivité de l'œil de l'opérateur du relevé. Il faut réduire le nombre d'observateurs afin de minimiser les erreurs d'appréciation. En effet, si un seul opérateur fait les observations, son appréciation sera la même pour chaque plant. Cette subjectivité peut être supprimée en utilisant les analyseurs d'image [DELLA MEA, CALZONI et BAGNI, 1997, p. 476]. Pour évaluer le dommage foliaire, les feuilles de tabac sont prélevées puis scannées avant d'être analysées par un logiciel de traitement d'images). L'indice de dommage foliaire (IDF) a aussi été calculé dans une étude estonienne [KOPPEL et SILD, 1995, p. 1516], avec l'utilisation d'une nouvelle variété de tabac non sensible (variété Samsun). Les plants furent cultivés en serre à 22°C avec 13h de lumière par jour et irrigation régulière. 5 plantes indicatrices et 5 plantes de contrôles ont été vérifiés à chaque site. Les observations ont été faites sur les feuilles de plus de dix centimètres de longueur.

Les mêmes auteurs [BIONDI, MIGNANEGO et SCHENONE, 1992, p. 144] proposent une corrélation linéaire multiple entre le dommage foliaire, des informations météorologiques et de qualité de l'air, et en déduisent une relation positive entre le dommage foliaire, les niveaux d'ozone et la température. Par contre le déficit de vapeur d'eau est négativement corrélé aux nécroses. Les nécroses ont été relevées par un observateur unique et par comparaison avec une photographie en couleur des feuilles.

En Allemagne, une étude **compare la réponse de *Nicotiana tabacum bel W3* à celle du papier absorbant coloré à l'indigo** [WABER, WERNER et PEICHL, 1994, p. 1905]. Ce papier prend une coloration que l'on peut analyser à l'aide d'un photomètre et qui rend compte d'un niveau d'ozone. Ces papiers ont été relevés tous les 14 jours pour certains (temps de réaction lent), et chaque semaine pour d'autres afin de tester la fiabilité d'une étude plus fine. Le tabac a été disposé à raison de trois plants par site à l'âge de 10 semaines. Cette étude a démontré une bonne corrélation entre les résultats du tabac et du papier.

Une nouvelle méthode de bioindication à l'aide du tabac a été mise en place, en utilisant des plantules (jeunes plants) de *Nicotiana tabacum bel-W3* et *Nicotiana tabacum bel-B* [LORENZINI, 1994, p. 3]. L'intérêt de *Nicotiana tabacum bel-B* est que cette espèce n'est pas sensible à l'ozone et sert donc de contrôle. On place ce kit avec 20 plantules de tabac Bel-W3 et 4 Bel-B. **Une exposition de 5 à 7 jours suffit pour obtenir des résultats.** Après récolte, les plantules sont placées dans une serre exempte d'ozone pendant 24h (les auteurs n'en mentionnent pas la raison) et l'observation est effectuée sur les feuilles. Les auteurs conseillent l'utilisation couplée de ce kit avec des tubes à diffusion passive pour caler les niveaux d'ozone. Ce kit a été utilisé pour démontrer l'ampleur du transport de l'ozone sur une étendue importante [LORENZINI, NALI et BIAGIO, 1995, p. 193].

En Espagne, une campagne « tabac » a été menée durant l'année 1994 pour réaliser une **cartographie de l'ozone** dans les régions de Catalogne et de Valence [GIMENO & al., 1995a, p. 55]. Trois variétés de tabac ont été utilisées : *Nicotiana tabacum bel-W3*, *Nicotiana tabacum Bel-C* et *Nicotiana tabacum bel-B*. **La variété Bel C est introduite par cette étude.** La plupart du temps, les deux premières espèces ont été affectées par l'ozone (nécroses). Parfois on a pu remarquer des zones sur la variété résistante (Bel-B) pouvant aussi être due à l'apparition d'un virus dans la plante. Il est à noter que les trois catégories de tabac ont été plantées dans la province autonome de Valence. En ce qui concerne la Catalogne, il n'y avait que des plants de Bel-W3, placés dans l'environnement immédiat d'un capteur à ozone. Cette campagne a été précédée d'une autre qui avait pour but d'estimer le potentiel de bioindication de la pastèque [GIMENO & al., 1995b]. L'intérêt de la pastèque (*Citrullus lanatus*) est que c'est un produit cultivé en de nombreux points de l'Espagne. Ainsi, on peut réaliser une étude sans obligation de transplantation. Afin de tester ce potentiel, il était nécessaire de faire une étude comparative avec un bioindicateur éprouvé : le tabac. La zone couverte par cette étude mesure 640 km de long entre le delta de l'Ebre et Almeria. Des champs de culture de la pastèque furent visités trois fois durant la campagne (1992). Le dommage foliaire a été estimé sur la pastèque. Une étude parallèle était menée dans la province autonome de Valence avec le tabac Bel W-3 en terre, toujours pour « caler » le végétal nouvellement utilisé (en l'occurrence, la pastèque).

En Allemagne, une étude a été réalisée avec le tabac en bordure de sites caractérisés par un fort trafic routier [WÄBER, KÖHLER et PEICHL, 1995, p. 144]. Le tabac a été élevé durant dix semaines avant d'être exposé pour une période de 14 jours à proximité de capteurs fonctionnant selon le principe de l'absorption d'UV.

#### ► TREFLE ET OZONE

Outre le calage du trèfle avec le tabac [TONNEIJCK et BUTLER, 1991, op. cit.], des études ont mis en jeu uniquement des plants de trèfle.

Une étude de menée en laboratoire est reprise sur le terrain [HEAGLE & al., 1991, op. cit.] est reprise sur le terrain en plaçant des pots de trèfle en 8 points aux Etats-Unis (Oregon, Floride, Californie, etc.) choisis selon leur niveau moyen de concentration en ozone (bas à élevé). Après deux semaines d'exposition, une enzyme fut inoculée permettant une meilleure fixation de l'azote et une nodulation (création de nœuds permettant la multiplication des feuilles) plus importante. La période d'exposition fut de 28 jours. Des échantillons de feuilles, pétioles, et fleurs furent prélevés, séchés puis **pesés** [HEAGLE, 1995, p. 1374].

Une expérience mentionne l'utilisation d'une nouvelle espèce de trèfle sensible à l'ozone: *Trifolium pratense* L testée avec les deux variétés généralement utilisées : *Trifolium subterraneum* L. et *Trifolium repens* L. [PIHL KARLSSON & al., 1995, p. 356].

#### ► LICHENS ET METAUX

*Nous nous limiterons à estimer que la pose de transplants lichéniques d'une zone non polluée à une zone polluée peut être interprétée comme un bioessai, puisque le matériel transplanté se doit d'être homogène. Cependant, les lichens transplantés ne pouvant être définis comme ayant poussé dans des conditions standardisée (la croissance ne s'effectuant pas en laboratoire), nous insérons ces études dans la partie 2.7.3.1 : Lichens et bioaccumulation.*

### 2.7.2.3.- Conclusion : Intérêts et limites de l'utilisation de bioessais *in situ*

L'intérêt primordial est la possibilité d'installer des plants à intervalles réguliers dans le temps et l'espace pour réaliser un véritable réseau de mesures. On en vient donc à l'idée du **biomonitoring**. Cependant, une limite évidente se pose, celle du cycle végétatif de la plante. En effet, on ne peut faire de mesures tout au long de l'année (le tabac est utilisé au printemps et en été). De plus, même si les conditions standardisées de culture en laboratoire nous permettent d'estimer que l'on dispose d'un matériel homogène lors de l'installation des plants *in situ*, des nuances dans les conditions environnementales d'exposition des plants peuvent exister (ensoleillement, humidité de l'air, etc.). Ces variations sont à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats.

## 2.7.3.- Bioaccumulation

Des polluants peuvent s'accumuler dans des organismes et atteindre même des concentrations élevées. Chez les végétaux, de nombreux organismes sont utilisés. Il s'agit des champignons, des lichens, des mousses et de certains végétaux supérieurs : aiguilles de résineux, feuilles de caducifoliés, plantes sauvages et cultivées [BLANDIN, 1986 p. 245]. Nous ne traiterons pas des champignons, puisqu'ils permettent d'estimer la pollution dans les sols, et non dans l'air.

### 2.7.3.1.- Lichens et bioaccumulation

Outre les études menées à l'aide de transplants de lichens [DERUELLE, 1981 ; HALE et LAWREY, 1985 ; SEMADI et DERUELLE, 1993], il est possible de réaliser des dosages de métaux dans des lichens prélevés dans leur milieu naturel.

Les travaux sur la pollution plombique dans les lichens sont souvent menés en bords de route, mais pas systématiquement. La méthode la plus couramment utilisée est le **dosage dans les thalles de lichens prélevés sur le site d'étude** [DERUELLE, 1981, p. 94]. Des échantillons de lichens sont prélevés le même jour pour chaque zone concernée, face à l'autoroute et à 1,3 m du sol. Le dosage est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique, après déshydratation d'au moins 72 heures à 105°C, pesage et nettoyage à l'eau oxygénée bouillante pour minéraliser le lichen. Le dosage est effectué dans une solution décimale de HCl.

**La transplantation de lichens** [DERUELLE, 1981, p. 99] d'une zone peu polluée vers le site d'étude est aussi possible. DERUELLE transpose des lichens à des distances comprises entre 5 et 10 m de la route. Après exposition plus ou moins prolongée, les transplants sont remis dans leur milieu d'origine afin de retrouver une atmosphère peu polluée et des dosages sont effectués à intervalle régulier par la même méthode que celle citée ci-dessus afin de pouvoir tester les diminutions de concentration en Pb. Une campagne est menée dans la région de Annaba en Algérie [SEMADI et DERUELLE, 1993, p. 86]. SEMADI et DERUELLE présentent deux méthodes de transplantation [SEMADI et DERUELLE, 1993, p. 87]. La première consiste à greffer un disque d'écorce supportant un lichen sur un arbre de même espèce, si possible ou sur une planche [BRODO, 1961 et SCHONBECK, 1969 *in* SEMADI et DERUELLE, 1993, p. 87]. La deuxième consiste à exposer des branches recouvertes de thalles de lichens. Les auteurs précisent que cette méthode a été utilisée *pour Hypogymnia physodes* [KROG et BRANDT, 1975 ; STEINNES et KROG, 1977 ; PILEGAARD, 1979 ; DERUELLE, 1983] et *Ramalina duriarei* [GARTI et FUCHS, 1982]. La dernière méthode est choisie, car plus facile. En effet, il n'est pas nécessaire d'effectuer de prélèvement à l'emporte-pièce. Les lichens sont transplantés six mois à une distance comprise entre 5m et 100m de routes caractérisées par un fort trafic le long de transects prédéfinis. Des dosages de plomb sont réalisés chaque mois sur chaque transplant dans chaque site. Les dosages ont été réalisés selon une méthode similaire de celle employée par DERUELLE en 1981. Afin d'étudier l'accumulation annuelle du plomb dans les lichens, HALE

et LAWREY [1985, p. 5] découpent des bandes de lichens d'un diamètre de 5 mm correspondant à la croissance moyenne annuelle de ce lichen. Des comparaisons entre les morceaux de thalles lavés et d'autres non lavés - pour tenir compte de l'environnement du lichen - sont opérées par spectrométrie. Les travaux concernant la pollution plombique sont nombreux, mais tendent à diminuer, du fait de la diminution constatées des teneurs en plomb dans les fumées d'échappement des véhicules [DERUELLE, 1996, p. 287]. Cette dernière étude confirme l'intérêt de l'utilisation des lichens en tant que pour le plomb, puisque les taux de plomb observés dans les lichens sont 3,2 fois moins importants en 1992 qu'en 1980 (relevés à nouveaux effectués par l'auteur). Les mesures ont été réalisées en utilisant la nouvelle méthode de spectroanalyse à plasma à couplage inductif (ICP), plus précise que la spectrométrie d'absorption atomique.

### 2.7.3.2.- Mousses et bioaccumulation

Dans la majeure partie des cas, **les mousses sont prélevées sur site** puis analysées en laboratoire. Il est nécessaire, si l'objectif de l'étude est une cartographie des polluants selon un maillage, ou s'il s'agit de réaliser une comparaison entre plusieurs sites, de bien respecter un protocole établi. Les échantillons de mousses doivent peser le même poids pour tous les points de mesure et appartenir à la même espèce. De plus, il est nécessaire de récolter les parties identiques des mousses : soit les parties éloignées du sol [MARKERT et WTOROWA, 1992, p. 47], soit les jeunes pousses par exemple.

Des dosages de métaux ont été effectués dans la réserve naturelle de Kalinin en Russie. Des échantillons de mousses (*Polytrichum commune*, *Sphagnum sp.*) ont été prélevés. N'ont été choisies que les parties supérieures pour éviter le contact avec le sol, à raison de 300g par relevé. Les échantillons ont ensuite été séchés sans lavage préalable, puis moulus. Ensuite, les échantillons ont été déshydratés durant trois heures à 300°C dans un four à haute pression (125 bars). L'analyse par activation de neutrons et spectroanalyse à plasma à couplage inductif (ICP) a permis de mettre en évidence la présence de nombreux métaux [MARKERT et WTOROWA, 1992, p. 47].

Les échantillons peuvent être lavés (à l'eau déminéralisée) avant analyse, comme cela a été fait sur *Polytrichum commune* et *Sphagnum squarrosum* [BYLINSKA, n.d., p. 755]. Le lavage est opéré avec de l'eau déminéralisée. L'analyse est ensuite opérée par spectrométrie à absorption atomique. Le lavage diminue la teneur en polluants des mousses, mais permet d'éliminer les dépôts superficiels, pour ne plus analyser que les métaux ayant pénétré dans la plante.

Notons la possibilité de réaliser des dosages de métaux dans des mousses (généralement des sphaignes) prélevées en milieu non pollué et installées le long d'un transect (à des distances différentes de la route) dans des **sacs en filet de polyamide** [BLANDIN, 1986, p. 246]. Il se pose la question, non résolue, de savoir s'il s'agit bien de bioaccumulation, car le matériel utilisé (mousses) est mort [MARKERT, 1993, p. 20].

### 2.7.3.3.- Arbres et bioaccumulation

Les dosages de SO<sub>2</sub> et de métaux se font dans les feuilles ou les aiguilles des arbres [BLANDIN, 1986 p. 245], ainsi que dans les écorces [MARKERT, 1993, p. 523]. Un problème de définition se pose à propos des écorces. En effet, les écorces sont des organismes morts et donc, il ne peuvent entrer *stricto sensu* dans les méthodes de bioaccumulation [MARKERT, 1993, p. 20]. Cependant, on peut considérer que des études mettant en œuvre des dosages d'éléments, la mesure du pH (pollution acide) ou de la conductivité entrent dans les techniques de bioindication puisqu'elles sont prélevées sur un organisme vivant, l'arbre [MARKERT, 1993, p. 20]. Il en est de même pour les dosages des éléments à la surface des feuilles, car ces dépôts de surface sont destinés à pénétrer dans les feuilles à plus ou moins long terme, en pénétrant par les stomates [ASTA, communication verbale, 1998].

## A) Bioaccumulation dans les feuilles et les aiguilles

Un arbre a été très utilisé, il s'agit de *Quercus ilex*. Des échantillons de feuilles de *Quercus ilex* pour mesurer le pH et la présence de métaux (Fer, Zinc, Cuivre, Chrome, Nickel et plomb) [COTRUFO & al., 1995, p. 82]. La méthode utilisée est reprise par ALFANI & al. [1996a, p. 119 ; ALFANI & al., 1996b, p. 244]. Des concentrations en Plomb, Cuivre, Fer et Manganèse ont été dosées dans les tissus des feuilles. La méthode utilisée est la suivante : des branches de *Quercus ilex* ont été prélevées, avec trente feuilles chacune. Deux branches ont été prises par arbres dans des sites avec des niveaux de trafic variables. Deux échantillons ont été formés. Le premier a été lavé à l'eau douce pendant trente minutes pour enlever les dépôts de surface. L'autre échantillon n'a pas été lavé. Les deux échantillons ont ensuite été séchés au four à 75°C, puis réduits en poussière. Les concentrations ont été dosées par spectrométrie à absorption atomique dans les tissus, et dans les dépôts de surface des échantillons lavés.

Ces analyses ne sont pas toujours réalisées sur des feuillus, comme le montre l'exemple suivant [LIN et SCHUEPP, 1996, p. 247]. Des dosages de métaux (Aluminium, Magnésium, Silice, Potassium, Manganèse, Fer et Zinc) ont été effectués dans les aiguilles de *Abies balsamea*. Les échantillons ont été prélevés dans la canopée à 5m de hauteur du côté de l'arbre exposés au vent dominant. Des analyses de dépôts de minéraux peuvent être faites dans les cires des cuticules [ROSE et GARREC, n.d., p. 3-4]. Des rameaux d'épicéa (*Picea abies*) ont été prélevés dans des forêts d'Europe. Des analyses ont été opérées sur les aiguilles par microscopie à rayon X de la membrane afin de déterminer des dosages en Aluminium, Silice, Fer, Titane, Potassium, Calcium, Chlore, Soufre et Phosphore.

## B) Dosages dans les écorces

Des études démontrent une corrélation entre le pH des écorces et le SO<sub>2</sub>. L'acidité de l'écorce est un bon indicateur de pollution [SANTAMARIA et MARTIN, 1997, p. 381]. La méthode utilisée par les auteurs est la suivante. L'écorce est lavée avec une brosse dure en matière synthétique pour enlever les mousses et les lichens de la surface. Ensuite, une fraction de l'écorce de 2 à 3 mm d'épaisseur est prélevée à une hauteur de 1,5m sur la face exposée au Nord de l'arbre. Les échantillons sont ensuite séchés et déshydratés à 100°C dans un four, avant d'être réduits en miettes. On ajoute ensuite de l'eau distillée aux échantillons avant de les agiter mécaniquement pendant 48h. Le pH et la conductivité sont mesurés. Les arbres choisis dans l'étude sont *Fagus sylvatica*, *Pinus nigra* et *Pinus sylvestris*.

Une autre étude a été réalisée sur *Picea abies* et *Abies pectinata* [LEGRAND & al., 1996, p. 55]. Après nettoyage de l'écorce (suppression des lichens et mousses, l'épaisseur de l'écorce est mesurée, ainsi que le pH et la conductivité.

### 2.7.3.4.- Conclusion

Les bryophytes et les lichens ont l'avantage de permettre des analyses toute l'année [BLANDIN, 1986, p. 260]. Par contre les phanérogames ne peuvent être utilisés que pendant la saison végétative, quand les plantes ou les feuilles sont bien développées, excepté pour des dosages dans les écorces, mais nous répétons que cette technique se situe à la limite de la bioindication pour les raisons énoncées dans l'introduction de cette partie.

Le phénomène de **désorption** est à prendre en compte. En effet, les organismes bioaccumulateurs absorbent des particules polluantes, mais en excrètent aussi [BLANDIN, 1986 p. 248]. BLANDIN considère que les polluants s'accumulent dans les végétaux jusqu'à un certain pallier. Il s'agit soit d'une saturation ou d'un équilibre entre l'absorption et la désorption.

La bioindication à l'aide de bioaccumulateurs nécessite la connaissance des taux moyens de polluants mesurés dans l'atmosphère environnante, ou d'en avoir un historique [BLANDIN, 1986, p. 249].

## 2.7.4.- Les indicateurs biologiques pour la bioévaluation des écosystèmes et des écocomplexes

Dans ce cadre, nous n'étudions plus un végétal en particulier, mais une association (ensemble de la communauté lichénique d'un site par exemple). En ce qui concerne la bioindication terrestre, les associations lichéniques sont les seules utilisées. Deux grands types de méthodes ont été appliqués aux lichens, des méthodes **qualitatives**, et d'autres **quantitatives**.

### 2.7.4.1.- Les méthodes qualitatives

#### A) La méthode d' Hawksworth et Rose

Parmi les méthodologies qualitatives, HAWKSWORTH et ROSE (en 1970) ont établi une table facile d'utilisation mettant en parallèle la présence de certaines espèces lichéniques et des taux de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Les auteurs classent environ 80 espèces lichéniques en 11 zones de pollution, numérotées de 0 à 10, la zone 0 étant extrêmement polluée, la zone 10 ne l'étant pas du tout (tableau 20). Les zones sont déterminées par l'apparition de certaines espèces, leur abondance, leur capacité de reproduction. Deux tableaux existent, prenant en compte chacun un type d'écorce de l'arbre hôte du lichen (écorces eutrophisées (à tendance acide) ou non). Les auteurs ne font des relevés que sur les arbres ayant un diamètre de 50cm à 1m, à partir de 1,5m du sol. Ils font de nombreux relevés dans chaque zone définies par un maillage. Les arbres d'alignement en bord de route sont évités. Les arbres doivent être choisis dans des zones ouvertes (il faut éviter les forêts qui ont des particularités microclimatiques influant sur la dispersion des polluants). De même il est prudent d'éviter les vallons pour les mêmes raisons que les milieux forestiers.

Cette méthode a été reprise en France par VAN HALUWYN et DELZENNE en 1973 pour le Nord de la France, puis dans de nombreux travaux postérieurs. Cette méthode, testée dans des lieux différents a permis de révéler le rôle de facteurs écologiques ou climatiques, la toxycotolérance d'une espèce lichénique variant d'une région à l'autre [LEROND et VAN HALUWYN, 1982, op. cit.].

#### B) La méthode de Van Haluwyn et Lerond

VAN HALUWYN et LEROND développent en 1986 une nouvelle technique basée sur l'étude des associations lichéniques [GAVERIAUD, 1996, p. 23]. Un classement phytosociologique des espèces est alors utilisé.

D'une manière générale, les méthodes suscitées nécessitent la réalisation de relevés lichéniques. Ces relevés s'opèrent in situ avec une loupe d'écologue. Les caractéristiques de l'environnement des lichens relevés doivent être notées (espèce d'arbre, humidité, exposition, ouverture de la station où s'opère le relevé, altitude, etc.). Il est nécessaire de se tenir autant que possible aux indications d'HAWKSWORTH et ROSE quant à ce qui est du choix de l'arbre où l'on opère le relevé. Dans la pratique, il n'est pas forcément évident d'opérer les relevés dans ces conditions [ASTA, communication verbale, 1997, puis relevés personnels, 1997]. L'identification des espèces est aussi relativement délicate, nécessitant une connaissance préalable des espèces. Dans tous les cas de figure, une détermination en laboratoire (microscope et réactifs permettant de différencier les espèces) peut s'avérer utile sur des échantillons prélevés lors de la campagne. Dernière remarque, un travail dans une zone relativement hétérogène nécessitera des adaptations. En zone de montagne par exemple, un tel travail demande une correction des effets de l'altitude par une connaissance des écosystèmes étudiés.

Zone	Ecorce non eutrophisée	Ecorce eutrophisée	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
0	Epiphytes absents	Epiphytes absents	?
1	<i>Pleurococcus viridis</i> présent, mais limité à la base du tronc	<i>Pleurococcus viridis</i> développé sur tout le tronc	environ 170
2	<i>Pleurococcus sp.</i> s'étend sur le tronc : <i>Lecanora conizaeoides</i> limité à la base	<i>Lecanora conizaeoides</i> abondant, <i>Lecanora expallens</i> rencontré occasionnellement à la base	environ 150
3	<i>Lecanora conizaeoides</i> s'étend sur le tronc, <i>Lepraria incana</i> devient fréquent à la base	<i>Lecanora expallens</i> et <i>Buellia punctata</i> abondants, <i>Buellia canescens</i> apparaît	environ 125
4	<i>Hypogymnia physodes</i> et/ou <i>Parmelia saxatilis</i> ou <i>Parmelia sulcata</i> apparaissent à la base du tronc mais ne s'étendent pas. <i>Lecidea scalaris</i> , <i>Lecanora expallens</i> et <i>Chaenotheca ferruginea</i> souvent présents	<i>Buellia canescens</i> commun, <i>Physcia adscendens</i> et <i>Xanthoria parietina</i> apparaissent à la base, <i>Physcia tribacia</i> apparaît	environ 70
5	<i>Hypogymnia physodes</i> ou <i>Parmelia saxatilis</i> s'étendent jusqu'à 2,5m et plus. <i>Parmelia glabrata</i> , <i>Parmelia subrudecta</i> , <i>Parmelia ambigua</i> et <i>Lecanora chlorotera</i> font leur apparition. <i>Calicium viride</i> , <i>Lepraria candelaris</i> , <i>Pertusaria amara</i> peuvent apparaître. Si <i>Ramalina farinacea</i> et <i>Evernia prunastri</i> sont présents, ils sont limités à la base. <i>Platismatia glauca</i> peut être présent sur les branches horizontales	<i>Physcia grisea</i> , <i>Physcia farrea</i> , <i>Buellia alboatra</i> , <i>Physcia orbicularis</i> , <i>Physcia tenella</i> , <i>Ramalina farinacea</i> , <i>Haematomma ochroleucum var.</i> , <i>porphyrium</i> , <i>Schismatomma decolorans</i> , <i>Xanthoria candelaria</i> , <i>Opegrapha varia</i> et <i>Opegrapha vulgata</i> apparaissent, <i>Buellia canescens</i> et <i>Xanthoria parietina</i> communs, <i>Parmelia acetabulum</i> apparaît	environ 60
6	<i>Parmelia caperata</i> présent au moins à la base. Riches communautés de <i>Pertusaria</i> ( <i>P. albescens</i> , <i>P. hymenea</i> ) et de <i>Parmelia</i> ( <i>P. revoluta</i> , <i>P. tiliacea</i> , <i>P. exasperatula</i> ). <i>Graphis elegans</i> , <i>Pseudevernia furfuracea</i> et <i>Alectoria fuscecens</i> présents dans les régions montagneuses	<i>Pertusaria albescens</i> , <i>Physcia pulverulenta</i> , <i>Physcia elaeina</i> , <i>Arthopyrenia gemmata</i> , <i>Caloplaca luteoalba</i> , <i>Xanthoria polycarpa</i> et <i>Lecania cyrtella</i> apparaissent. <i>Physcia grisea</i> , <i>Physcia orbicularis</i> , <i>Opegrapha varia</i> et <i>Opegrapha vulgata</i> deviennent abondants	environ 50
7	<i>Parmelia caperata</i> , <i>Parmelia revoluta</i> , <i>Parmelia tiliacea</i> , <i>Parmelia exasperatula</i> s'étendent sur le tronc. Apparition de <i>Pertusaria hemisphaerica</i> , <i>Usnea subfloridana</i> , <i>Rinodina roboris</i> , <i>Athonia impolita</i>	<i>Physcia aipolia</i> , <i>Anaptychia ciliaris</i> , <i>Bacidia rubella</i> , <i>Ramalina fastigata</i> , <i>Candelaria concolor</i> et <i>Arthopyrenia biformis</i> apparaissent	environ 40
8	<i>Usnea ceratina</i> , <i>Parmelia perlata</i> , <i>Parmelia reticulata</i> apparaissent. Extension de <i>Rinodina roboris</i> , <i>Normandina pulchella</i> et <i>Usnea rubigena</i> généralement présents	<i>Physcia aipolia</i> abondant, <i>Anaptychia ciliaris</i> fructifié, <i>Parmelia perlata</i> , <i>Parmelia reticulata</i> , <i>Gyalecta flotowii</i> , <i>Ramalina obtusata</i> , <i>Ramalina pollinaria</i> et <i>Ramalina evernioides</i> apparaissent	environ 35
9	<i>Lobaria pulmonaria</i> , <i>Lobaria amplissima</i> , <i>Pachyphiale cornea</i> , <i>Dimiretta lutea</i> , <i>Usnea florida</i> présents. Si ces espèces sont absentes, les lichens crustacés sont très bien développés avec généralement plus de 25 espèces sur des arbres bien illuminés	<i>Ramalina calicaris</i> , <i>Ramalina fraxinea</i> , <i>Ramalina subfarinacea</i> , <i>Physcia leptalea</i> , <i>Caloplaca aurantiaca</i> et <i>Caloplaca cerina</i> apparaissent	inférieur à 30
10	<i>Lobaria amplissima</i> , <i>Lobaria scrobiculata</i> , <i>Sticta limbata</i> , <i>Pannaria ssp.</i> , <i>Usnea articulata</i> , <i>Usnea filipendula</i> ou <i>Teloschistes flavicans</i>	comme en 9	« pur »

Source : VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 173-174 ; Traduction de HAWKSWORTH et ROSE, 1970 in NATURE, 227, 5254, pp. 145-148.

Tableau 22: Classification de la qualité de l'air en fonction du SO<sub>2</sub> et de la présence d'espèces lichéniques (HAWKSWORTH et ROSE in VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 173-174)

Zones	Espèces de lichens, d'algues ou de bryophytes	Teneurs en SO <sub>2</sub> en µg/m <sup>3</sup> (moyennes annuelles)	
A	<i>[Pleurococcus viridis]</i>	Supérieures à 30 µg/m <sup>3</sup>	
B	<i>Buellia punctata</i> <i>Lecanora conizaeoides</i>		
C	<i>Lecanora expallens</i> <i>Lepraria incana</i>		
D	<i>Diploicia canescens</i> <i>Lecidella elaeochroma</i> <i>Physcia tenella</i> <i>Xanthoria polycarpa</i>		
E	<i>Candelariella xanthostigma</i> ( <i>Dicranoweisia cirrhata</i> ) <i>Evernia prunastri</i> <i>Hypogymnia physodes</i> <i>Parmelia sulcata</i> <i>Pseudevernia furfuracea</i> <i>Physcia adscenden</i> <i>Xanthoria parietina</i>		
F	( <i>Frullania dilatata</i> ) ( <i>Hypnum cupressiforme</i> ) <i>Parmelia acetabulum</i> <i>Parmelia caperata</i> <i>Parmelia glabratula</i> <i>Parmelia pastillifera</i> <i>Parmelia soledians</i> <i>Parmelia subaurifera</i> <i>Parmelia subrudecta</i> <i>Parmelia tiliacea</i> <i>Pertusaria amara</i> <i>Pertusaria pertusa</i> <i>Phaeophyscia orbicularis</i> <i>Phlyctis argena</i> <i>Physconia grisea</i> <i>Ramalina farinacea</i> <i>Ramalina fastigiata</i> <i>Xanthoria candelaria</i>		Inférieures à 30 µg/m <sup>3</sup>
G	<i>Anaptychia ciliaris</i> <i>Parmelia perlata</i> <i>Parmelia reticulata</i> <i>Parmelia revoluta</i> <i>Physcia aipolia</i> <i>Physconia pulverlacea</i> <i>Ramalina fraxinea</i>		

Source : VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 189

Tableau 23 : Echelle d'estimation de la qualité de l'air de la moitié nord de la France (VAN HALUWYN et LEROND, 1986 in VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 189).

Les méthodes suscitées ont permis d'aboutir à une cartographie de la pollution en établissant des relevés lichéniques selon un maillage bien défini. HAWKSWORTH et ROSE proposent une classification en 11 catégories de qualité de l'air (teneur en SO<sub>2</sub>) différentes en fonction de la présence ou l'absence d'espèces à toxycotolérances différentes (tableau 20), et VAN HALUWYN et LEROND proposent des zones notées de A à G, de forte à faible pollution (tableau 21).

L'intérêt des lichens pour la cartographie de la pollution à petite échelle est démontré par de nombreuses études [BRUTEIG, 1993, p. 29]. La Norvège est partagée en carrés de 9 km de côté. Les lichens sont récoltés sur *Pinus sylvestris* ou *Picea abies*, puis séchés et minéralisés avant d'analyser l'azote et le soufre par spectrométrie. Les résultats permettent la cartographie du niveau de pollution en azote et soufre pour l'ensemble du pays. La pollution azotée n'est pas étudiée que dans *Hypogymnia physodes*, on peut aussi l'étudier dans les lichens terricoles comme *Cladonia portentosa* [SØCHTING, 1995, p.265].

#### 2.7.4.2.- Les méthodes quantitatives

##### A) Indice de pollution atmosphérique, ou Index of Atmospheric Purity (IAP)

L'IAP est calculé par LEBLANC et SLOOVER [1970]. Il prend en compte différents paramètres de la flore lichénique épiphyte (poussant sur les arbres). En voici la formule :

$$IAP = \frac{1}{10} \sum_1^n Qf(1)$$

où :

IAP est l'index de pollution atmosphérique,  
n est le nombre d'espèces dans chaque station

f est le coefficient de recouvrement et de fréquence de chaque espèce évalué par un chiffre allant de 1 à 5 (tableau 22). 1 est le calcul de Q pour chaque espèce. Une espèce x qui a n espèces accompagnantes dans n' stations aura comme valeur de Q = n/n'.

Q est l'index écologique de chaque espèce

Ce calcul est effectué suivant un mode opératoire très précis [VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 178] :

- Les stations d'observation doivent être nombreuses et réparties de façon homogène sur l'ensemble du territoire d'étude. Elles doivent avoir des caractéristiques écologiques semblables. Le facteur variant entre les stations ne devrait être que le niveau de pollution [CRESPO & al., 1981, in VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 179],
- Les relevés se font sur des arbres isolés, et non dans les bois,
- Les arbres doivent avoir un diamètre proche, et les écorces doivent avoir des caractéristiques physico-chimiques voisines,
- Les lichens sont observés de la base du tronc jusqu'à 2 m de hauteur,
- Les indices sont reportés sur une carte, ce qui permet de définir des zones d'isopollution.

Cette méthode a un inconvénient, celui de **ne pas proposer une définition de la pollution en valeur absolue**. On peut comparer les zones de pollution analogues, mais le niveau réel de pollution n'est pas déterminé [DERUELLE et LALLEMANT, 1983, p. 81].

Coefficients	Définition	Auteurs
1	Espèce très rare et à faible recouvrement Espèces observées sur un arbre et à recouvrement inférieur à 5% Espèce présente sur 1-2 arbre(s)	LEBLANC et DE SLOOVER, 1970 DERUELLE, 1978 CLERC et ROH, 1979
2	Espèce très peu fréquente ou avec un faible recouvrement Espèce observée sur un arbre ou à un recouvrement inférieur à 5% Espèces présentes sur 3-4 arbres	LEBLANC et DE SLOOVER, 1970 DERUELLE, 1978 CLERC et ROH, 1979
3	Espèce peu fréquente ou avec un degré de recouvrement sur quelques arbres Espèces observées sur moins de la moitié des arbres Espèces présentes sur 5-6 arbres	LEBLANC et DE SLOOVER, 1970  DERUELLE, 1978 CLERC et ROH, 1979
4	Espèce fréquente ou avec fort degré de recouvrement sur quelques arbres Espèces observées sur plus de la moitié des arbres ou à recouvrement supérieur à 50% sur quelques arbres Espèces fréquentes sur 7-8 arbres	LEBLANC et DE SLOOVER, 1970  DERUELLE, 1978  CLERC et ROH, 1979
5	Espèce très fréquente et avec un haut degré de recouvrement sur la majorité des arbres Espèce observée sur plus de la moitié des arbres et recouvrement supérieur à 50% sur la plupart d'entre eux Espèce présente sur 9-10 arbres	LEBLANC et DE SLOOVER, 1970  DERUELLE, 1978  CLERC et ROH, 1979

Source : VAN HALUWYN et LEROND, 1993 p. 178.

Tableau 24 : Valeurs du coefficient f de la formule de l'IAIP

in VAN HALUWYN et LEROND, 1993 p. 178.

### B) L'indice de poléotolérance

Cet indice de pollution atmosphérique n'est pas le seul existant. Un indice de poléotolérance a été développé par TRASS [DERUELLE et LALLEMANT, 1983, p. 82], utilisé essentiellement en Russie [ASTA, communication orale, 1998]. Cet indice se calcule selon la formule suivante :

$$IP = \sum_{i=1}^n \frac{a_i C_i}{C_i}$$

où n représente le nombre d'espèces,  $a_i$  le coefficient de poléotolérance des espèces lichéniques (compris entre 1 et 10 et établi à partir d'observations sur le terrain),  $c_i$  est le degré de recouvrement de chaque espèce (variant de 1 à 10 en fonction du recouvrement de chaque espèce),  $C$  est le recouvrement total de l'ensemble des espèces du relevé.

Le protocole à adopter pour les relevés est le suivant [DERUELLE et LALLEMANT, 1983, p. 82] :

- Examen de plusieurs arbres d'âges différents à chaque station,
- Il faut réaliser quatre relevés sur chaque arbre (deux sur la face la plus exposée aux polluants, deux sur la face opposée),
- Sur chaque face de l'arbre, un relevé est opéré à la base du tronc, l'autre à une hauteur comprise entre 1,2 m et 1,4 m.

Une mise en relation de l'indice de poléotolérance et un taux de SO<sub>2</sub> est possible (tableau 23) :

Valeur de l'indice de poléotolérance	Teneur en SO <sub>2</sub>
1 ou 2	pratiquement absence de SO <sub>2</sub>
entre 2 et 5	10 à 30 µg/m <sup>3</sup>
entre 5 et 7	30 à 80 µg/m <sup>3</sup>
entre 7 et 9	80 à 100 µg/m <sup>3</sup>
supérieur à 9	100 à 300 µg/m <sup>3</sup>
désert lichénique (IP = 0 ou 10)	supérieur à 300 µg/m <sup>3</sup>

Source : DERUELLE et LALLEMANT, 1983, p. 82.

Tableau 25 : Correspondance entre les valeurs de l'indice de poléotolérance et les teneurs en SO<sub>2</sub> in DERUELLE et LALLEMANT, 1983, p. 82.

## 2.7.5.- Bioindication et hydrocarbures

L'étude de la pollution par les hydrocarbures est possible avec l'utilisation des végétaux suivants :

### 2.7.5.1.- Le pétunia

Le pétunia est recommandé par la commission européenne<sup>34</sup> (DG XI B3) pour la surveillance de l'éthylène, des hydrocarbures et du formaldéhyde [BANGA, 1997, p. 37].

- *Pétunia hybrida* est utilisé par PLEIJEL & al. [1994, p. 117] pour surveiller l'éthène<sup>35</sup> (ancien nom : éthylène), un hydrocarbure gazeux, légèrement odorant produit à partir du pétrole [BIBLIOROM LAROUSSE, 1996, Cédérom]. Les observations se basent sur la réduction de la croissance de la plante, en relation avec l'augmentation des teneurs du polluant dans l'air [PLEIJEL & al., 1994, p. 119].
- GARREC [n.d., p. 5] propose pour la surveillance des hydrocarbures totaux, en plus de *Pétunia hybrida*, une autre variété : *Pétunia nyctaginiflora*. Les observations concernent les modifications morphologiques (réduction de la croissance) mais aussi des altérations foliaires (tâches argentées) [GARREC, n.d., p. 5].

### 2.7.5.2.- Les mousses terrestres

Les bryophytes terrestres permettent le dosage des hydrocarbures totaux. Les espèces récoltées, du printemps à l'automne sont : *Scleropodium purum*, *Brachythecium rutabulum*, *Pleurosimium schreberi* et *Hypnum cupressiforme* [BIOMONITOR-CLAVERI, communication verbale, 1998].

*Brachythecium rutabulum* peut également être utilisée pour le dosage des HAP [BIOMONITOR, conférence, 1997]<sup>36</sup>.

### 2.7.5.3.- Dosages dans les cires cuticulaires

<sup>34</sup> La commission européenne (DG XI B3) recommande d'autre part : les épinards pour les métaux lourds et SO<sub>2</sub>, le trèfle pour O<sub>3</sub> et la tulipe pour le fluor [BANGA, 1997, p. 37].

<sup>35</sup> Nous ignorons de quand date le changement de nom de l'éthylène pour « éthène », mais en tout cas, PLEIJEL & al. [1994] sont les seuls de notre corpus à utiliser ce terme.

<sup>36</sup> Colloque « Les bioindicateurs de la qualité de l'air », Rouen, 6 novembre 1997 organisé par l'AFIE (Association Française des Ingénieurs Ecologistes).

Les cires cuticulaires<sup>37</sup> sont de très bons accumulateurs des composés organiques et notamment des HAP [PARMENTIER et GARREC, 1994, p. 23]. Ces dosages se pratiquent couramment sur deux types de végétaux : les choux et les aiguilles de résineux (même si tous les végétaux possèdent une cuticule).

Les HAP ou HC peuvent être dosés dans une variété de choux non pommé : *Brassica oleracea acephola* [VON HAUT, 1972 in BANGA, 1997, p. 37] ou un chou frisé, qu'on expose pendant 2 mois, à 5, 15, 45 et 200 m de la bande d'arrêt d'urgence [BIOMONITOR-CLAVERI, communication verbale, 1998].

Ces dosages peuvent également être effectués sur des aiguilles de résineux, qui ont l'avantage d'être disponibles toute l'année [GARREC, n.d., p. 5] : l'utilisation des aiguilles du pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) est conseillée [ERIKSSON & al., 1989 in BANGA, 1997, p. 37 ; TREMOLADA & al., 1996, p. 3571].

Les HAP et/ou les HC totaux sont dosés par GC/MS (Chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse) [BANGA, 1997, p. 37].

## 2.7.6.- Conclusion

Nous concluons par quelques recommandations au sujet de l'utilisation de bioindicateurs de la pollution atmosphérique :

- disponibilité non permanente liée au climat ou au cycle de végétation [GARREC, 1996, p. 24]. L'estimation des immissions ne peut être effectuée que pendant la phase végétative du bioindicateur [HEIDT et KEHLBERGER, 1983, p. 213]. Cependant, notons que la bioaccumulation se fait dans les lichens et les mousses durant toute l'année. Ils permettent un suivi plus soutenu.
- possibilité d'interférence par d'autres stress (maladies, ravageurs, climat) [GARREC, 1996, p. 24]
- les informations concernant la pollution atmosphérique demeurent relatives [GARREC, 1996, p. 24]. **La bioindication ne peut pas donner une valeur exacte du taux d'immission totale** [HEIDT et KEHLBERGER, 1983, p. 213].

L'utilisation des lichens est une méthode éprouvée de bioindication, la liste des travaux recensés dans ce rapport le prouve. Cependant, nous nous devons d'insister sur les problèmes de temps de réponse à la pollution, encore plus que pour les autres végétaux bioindicateurs, ce que VAN HALUWYN et LEROND [1993] appellent le **phénomène d'hystérésis** : apparition d'un retard dans l'évolution d'un phénomène physique par rapport à un autre dont il dépend. Il existe un temps de retard entre une variation de pollution et la réponse du lichen. Ainsi on peut observer une baisse de la pollution et ne pas voir de changement rapide dans la végétation lichénique [VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 191]. Le terme d'hystérésis induit une autre limite : les tables de correspondance entre des niveaux de polluants et la présence de certaines espèces lichéniques ne valent que pour une région et pour une période [VAN HALUWYN et LEROND, 1993, p. 191].

Le biomonitoring actif semble être le meilleur moyen de mener une campagne de bioindication efficace. En effet, les transplantations de végétaux élevés dans des conditions standardisées sont le meilleur moyen d'effectuer des comparaisons fiables entre les végétaux des divers sites d'exposition [POSTHUMUS, 1983, p. 559].

Pour conclure, signalons un dernier ouvrage, celui de LAGADIC & al. [1997] qui introduit l'utilisation de nouvelles méthodes de bioindication par l'intermédiaire de ce que les auteurs appellent les biomarqueurs (molécules intracellulaires, type enzyme ou ADN).

---

<sup>37</sup> **cuticule** nom féminin – (latin *cuticula*) - Pellicule superficielle des tiges jeunes et des feuilles, contenant de la cutine [BIBLIOROM LAROUSSE, 1996, Cédérom].

## 2.8.- Les normes

Enfin, pour clore cette partie consacrée aux méthodes et techniques, nous rappelons que la plupart des protocoles de mesures sont standardisées, en France, selon des normes AFNOR. On peut commander les documents présentant ces normes sur <http://www.afnor.fr>, mais ces dernières ne sont pas être consultables « en ligne ».

D'autres organismes de normalisation existent. Les plus connus sont :

- ISO - Organisation internationale de normalisation (<http://www.iso.ch>)
- CEN - Comité européen de normalisation (<http://www.cenorm.be>)
- ANSI - American National Standards Institute (<http://www.ansi.org>)

La liste et les liens pour accéder au sites des organismes de normalisation du monde entier sont visibles dans la rubrique « contact » du site AFNOR (<http://www.afnor.fr/contact.htm>)

## 3.- IMPACTS DU TRAFIC A PROXIMITE DES AXES ROUTIERS

### 3.1.- Dispersion et dépôt des polluants aux abords des (auto)routes

Comme nous avons cherché à le montrer dans la première partie de ce rapport, la dispersion et le dépôt des polluants d'origine automobile sont fonction de nombreux facteurs que l'on rappelle ici rapidement.

La quantité de polluant dispersée et déposée aux abords de la route est d'abord fonction du trafic et du parc automobile (nombre de véhicule par jour ; type de véhicule, de motorisation ; vitesse, etc.). Cette quantité varie donc dans le temps selon les pointes de trafic qu'on observe généralement à l'échelle journalière, hebdomadaire et/ou annuelle.

La dispersion des polluants émis varie selon la structure du site (vallée, route en déblai, en remblai, pente, etc.) et surtout selon la météorologie : la structure verticale de l'atmosphère détermine la température des couches d'air qui peuvent parfois être très défavorables à la dispersion des polluants. C'est le cas lors des inversions thermiques.

La structure horizontale de l'atmosphère conditionne la direction et la force du vent. La force du vent joue un rôle essentiel dans la dispersion des substances chimiques. La direction des vents dominants, surtout lorsqu'elle est perpendiculaire à la route crée une contamination différentielle des deux côté de la route. Le côté sous le vent peut, dans certains cas, supporter des concentrations quasiment deux fois plus élevées que le côté au vent [WARD, 1990a, p. 278].

L'influence de la météorologie s'exprime également par le biais des précipitations : ces dernières rabattent au sol les substances polluantes ou non en suspension dans l'atmosphère ; elles constituent les dépôts humides.