



Caractérisation expérimentale et statistique des sources de Composés Organiques Volatils (COVs) en région Île-de-France

Par Alexia BAUDIC (LSCE)

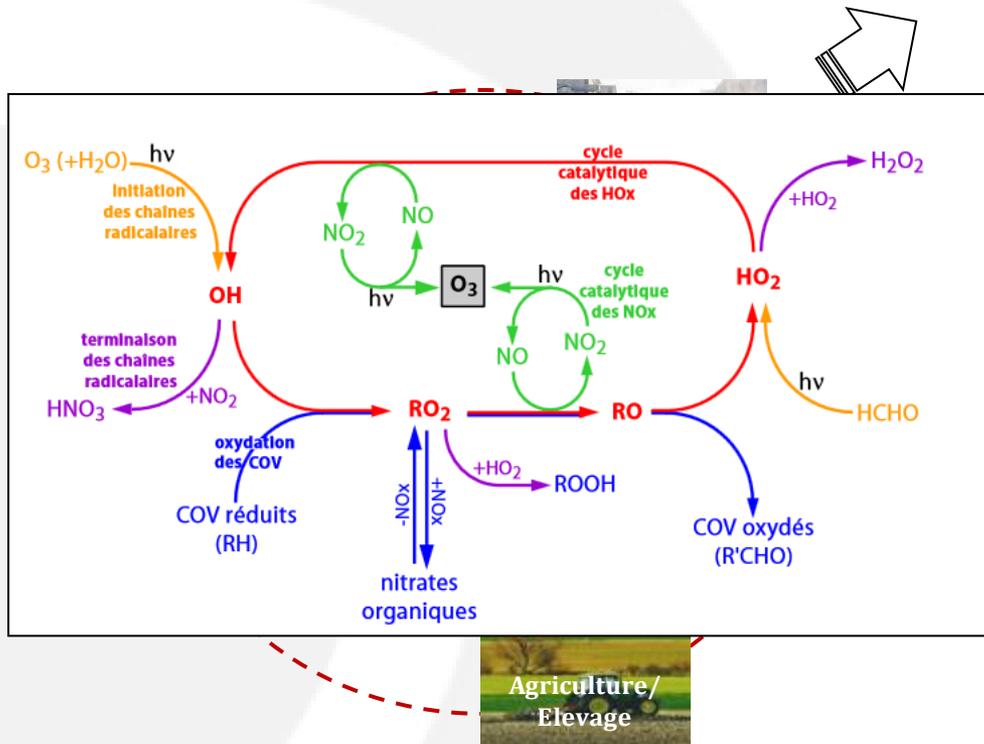
3^{ème} année de thèse

Sous la direction de
Mme Valérie GROS & Mr Bernard BONSANG (LSCE)

Financement CEA (2013-2016)

Les COVs dans l'atmosphère francilienne

EMISSIONS



Composés primaires

ALCANES (Ethane, propane, butanes...)
 ALCENES (Ethylène, propène)
 ALCYNES (Acétylène)
 DIENES (Isoprène)
 AROMATIQUES (Benzène, toluène...)
 OXYGENES (Méthanol, acétone)
 ...

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

{ OH
 hv }

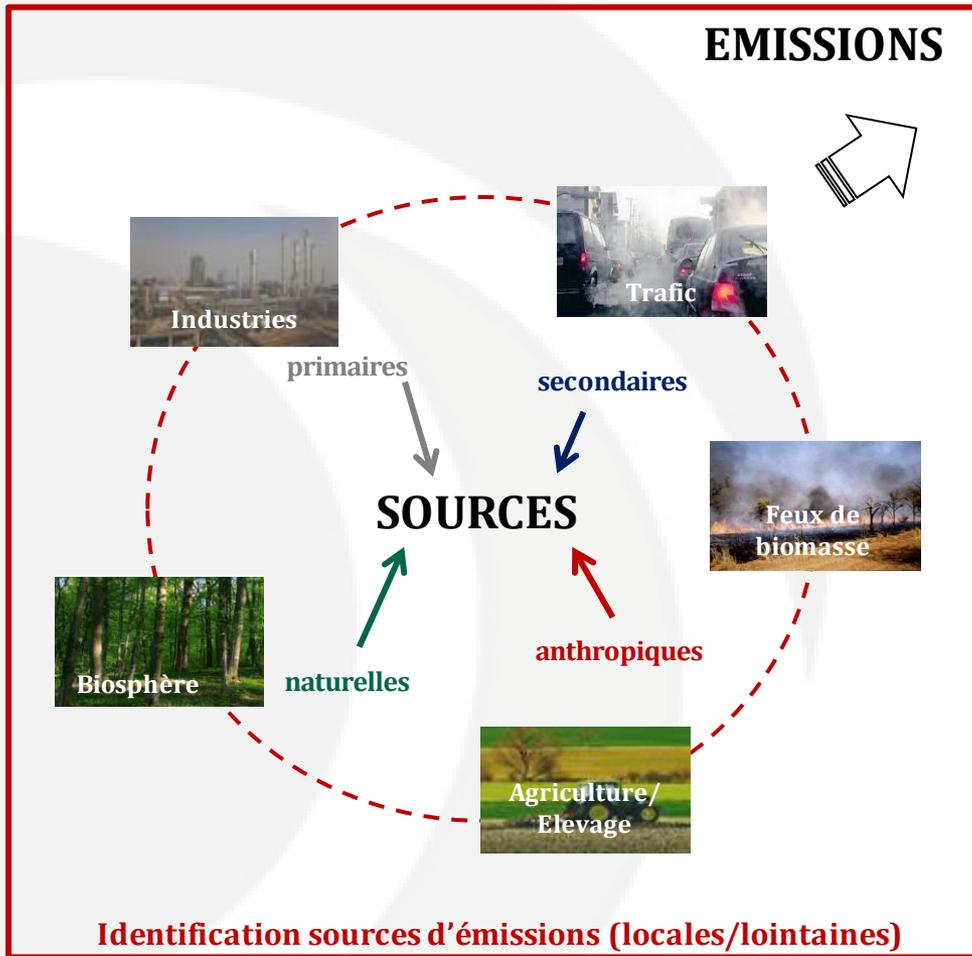
Composés secondaires

Ozone (O_3)
 Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

T
R
A
N
S
P
O
R
T



LSCE/CAE : Intérêts de recherche scientifique



Composés primaires

ALCANES (Ethane, propane, butanes...)
ALCENES (Ethylène, propène)
ALCYNES (Acétylène)
DIENES (Isoprène)
AROMATIQUES (Benzène, toluène...)
OXYGENES (Méthanol, acétone)
...



Composés secondaires

Ozone (O₃)
Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Evaluation/Documentation en temps
« quasi »-réel

T
R
A
N
S
P
O
R
T



Objectif et méthodologie

**Caractérisation expérimentale et statistique
des sources de COVs en région Île-de-France
(Baudic, Gros et al., en préparation pour ACP)**

Stratégie adoptée :

Déterminer les principales sources de COVs à partir de :

1/ Profils de spéciation spécifiques à certains types de sources

(Mesures en champ proche)

2/ Contributions annuelles et saisonnières

*(Mesures en air ambiant et utilisation du modèle statistique
'source-récepteur' Positive Matrix Factorization PMF)*

3/ Evaluation indépendante : Comparaison avec l'**inventaire local d'émissions**,
réalisé par le réseau de qualité de l'air AIRPARIF.



Campagnes de mesures COVs en Île-de-France

**Mesures COVs par
GCs-FID & PTR-MS**



**Projet ADEME-CORTEA
« CHAMPROBOIS »**

*Emissions chauffage au bois en cheminée
Mars 2013*



Mesures additionnelles
*Emissions liées à l'utilisation du
gaz naturel – Mars 2015*



**Projet PRIMEQUAL
« PREQUALIF »**

*Emissions trafic routier en tunnel
Septembre/Octobre 2012*



**Projets EU-FP7 « MEGAPOLI » -
PRIMEQUAL « FRANCIPOL »**

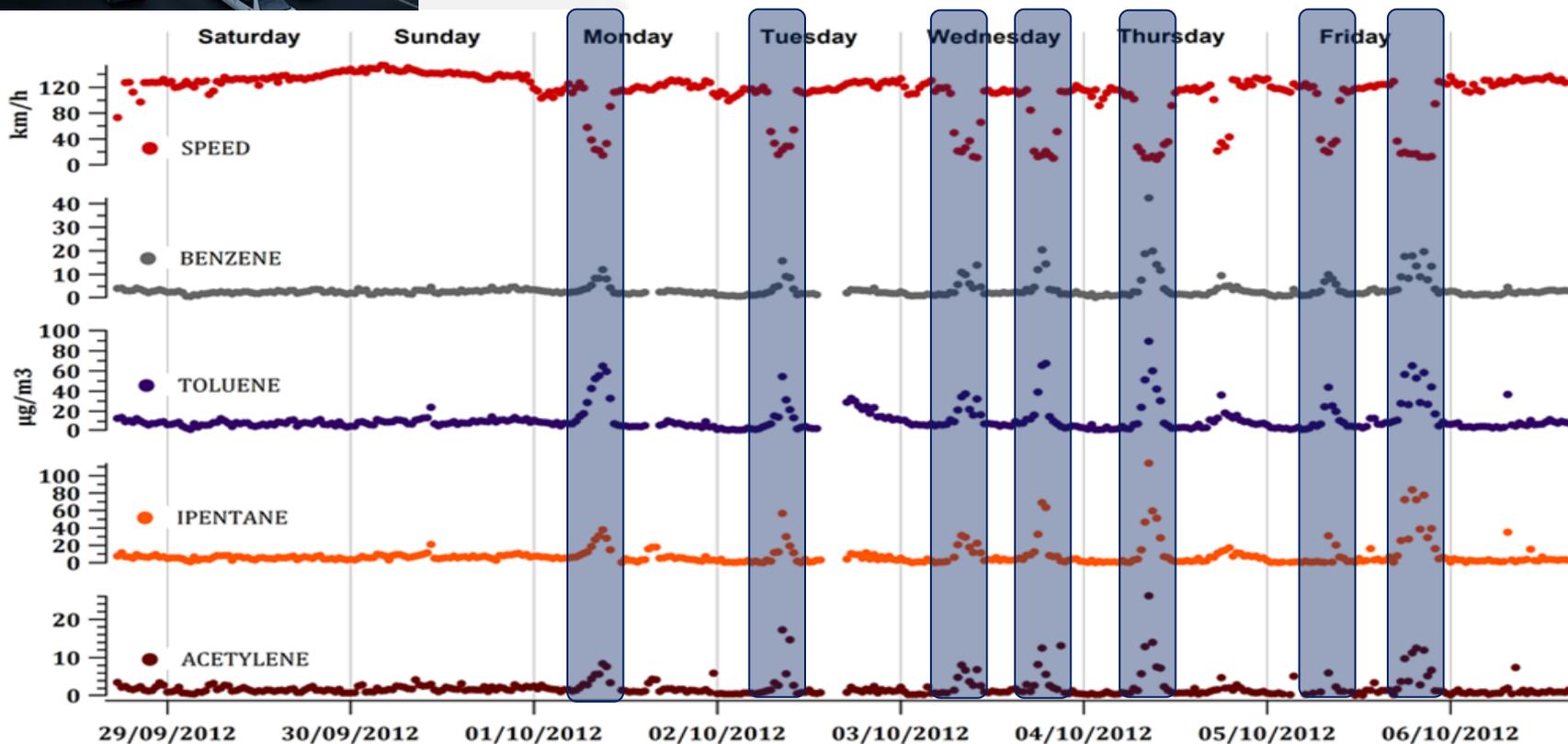
*1 an de mesures COVs en air ambiant
2010*



Expérience en tunnel autoroutier (09-10/2012)



Tunnel Guy Môquet, A86
(Thiais, Val de Marne)
~ 20 km Sud-Est de Paris

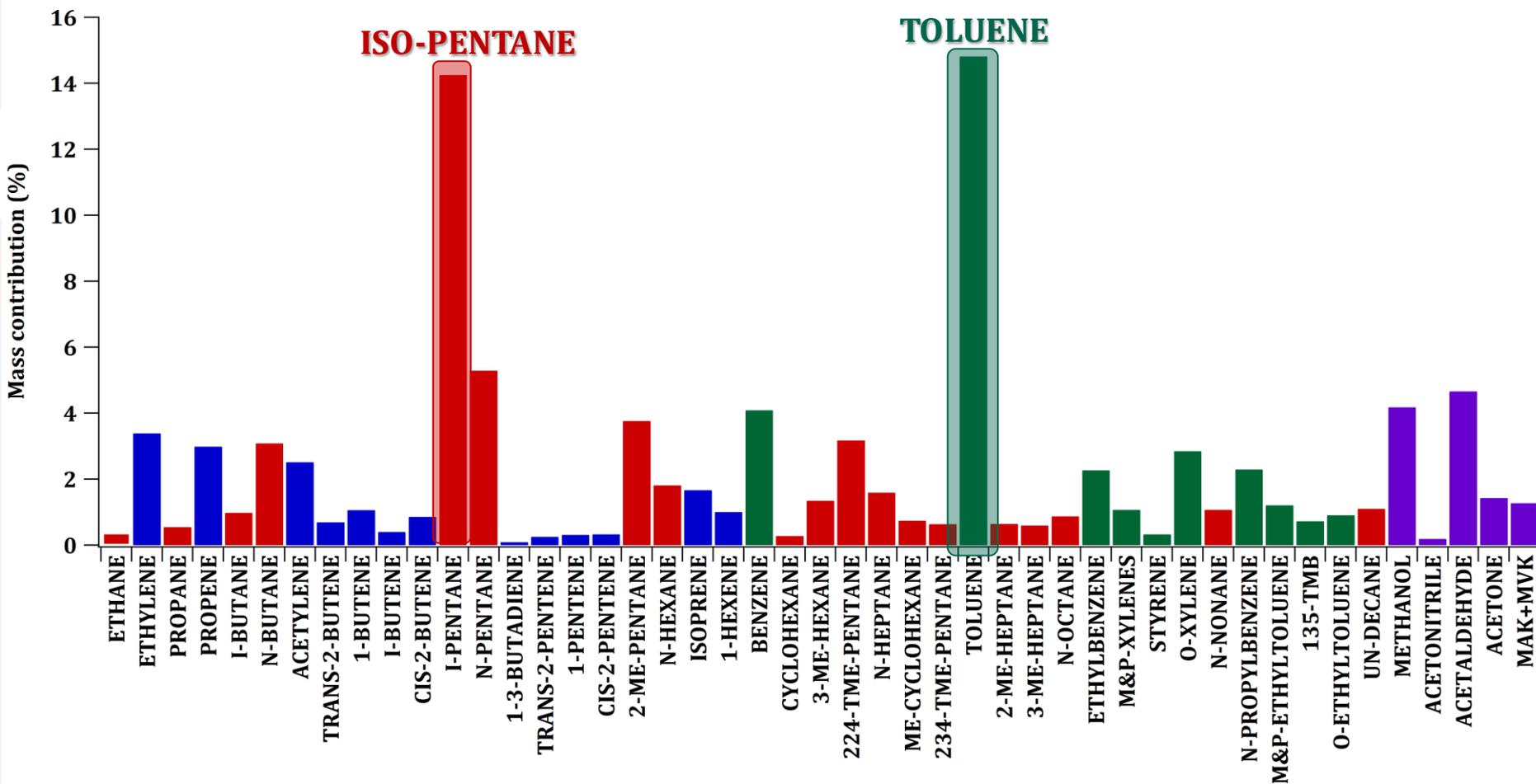


Pics en période de congestion



Profil COV « moyen » TRAFIC PARISIEN

(Calculé à partir des pics de trafic , soustraits des valeurs de nuit)



Profil de spéciation principalement drivé par :
toluène, *iso*-pentane, alcènes légers, espèces aromatiques et oxygénées



Expérience en cheminée (Mars 2013)

ADEME

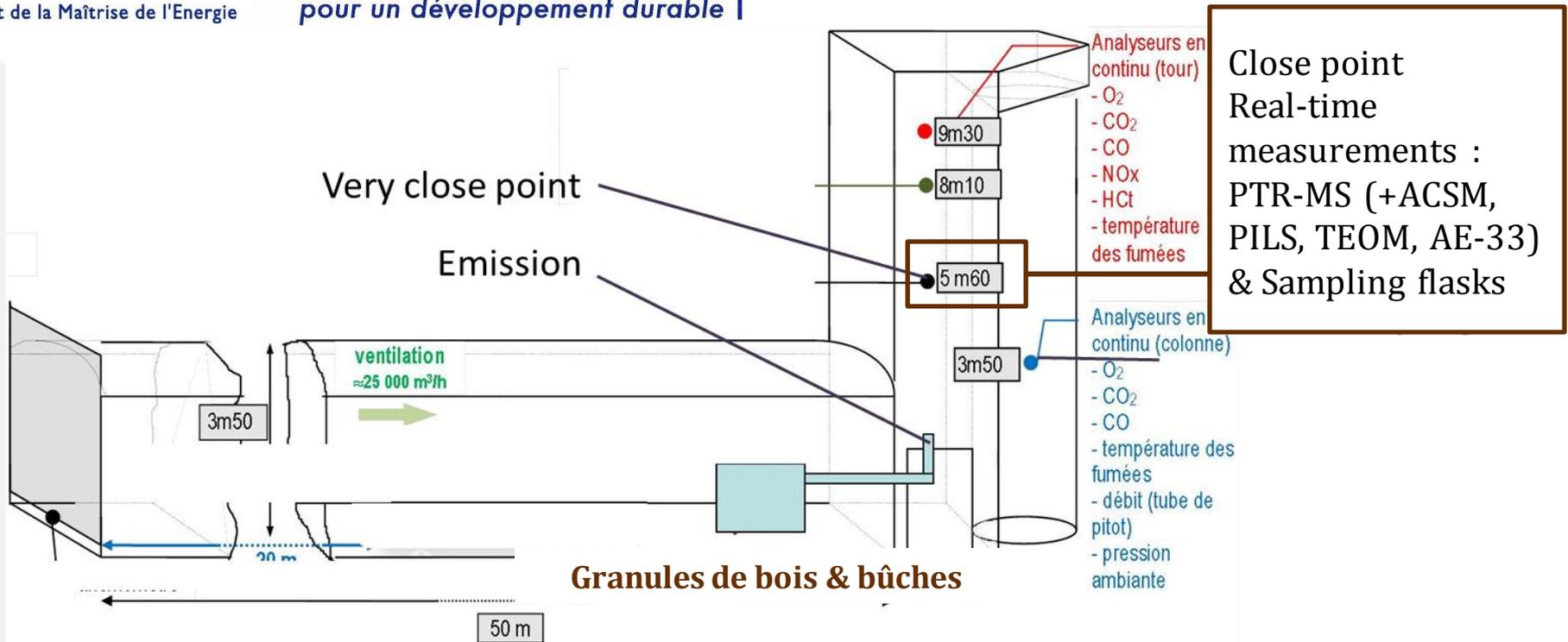


Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Énergie

INERIS

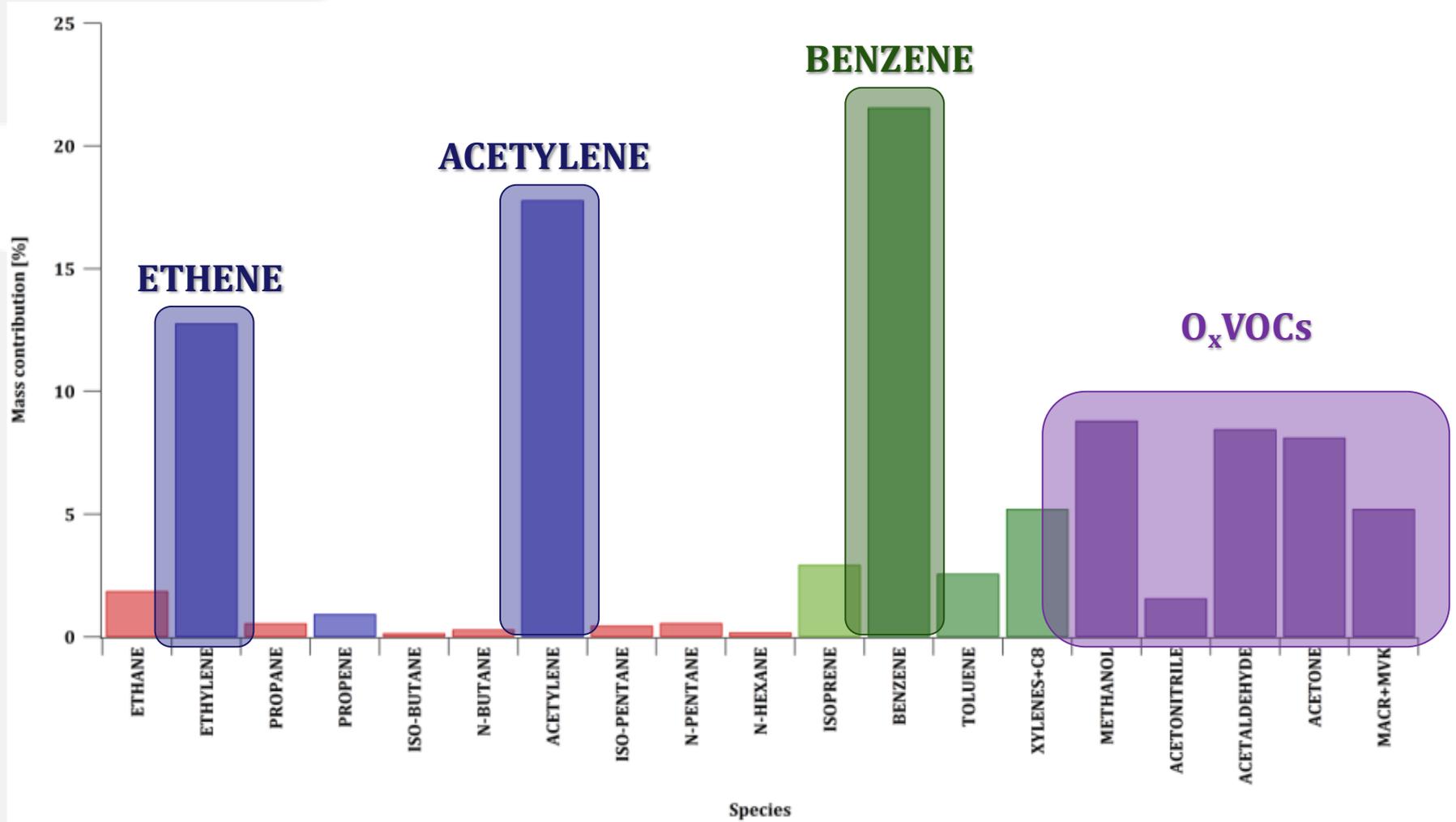
maîtriser le risque
pour un développement durable

Installation réalisée à l'INERIS
(Oise, Verneuil-en-Halatte)



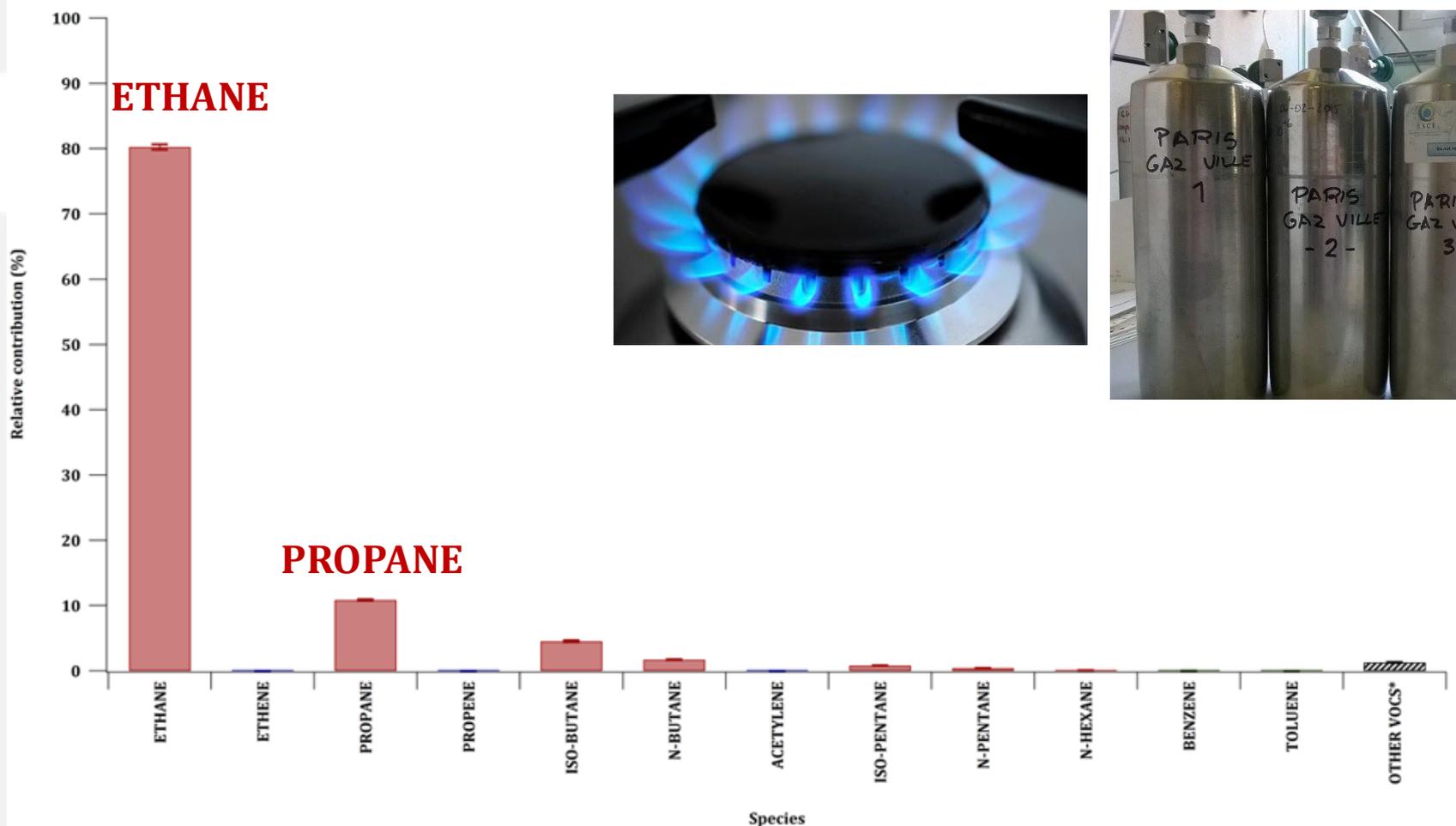
Caractériser les émissions liées à l'utilisation du chauffage au bois
sous différentes conditions opératoires

Profil COV « Chauffage au Bois »



Expérience Gaz Naturel (Mars 2015)

Composition chimique moyenne estimée à partir de l'analyse de 3 canisters prélevés au sein d'un conduit de gaz domestique



Species

* Incluant alcanes plus lourds, butènes et benzène en faible proportions



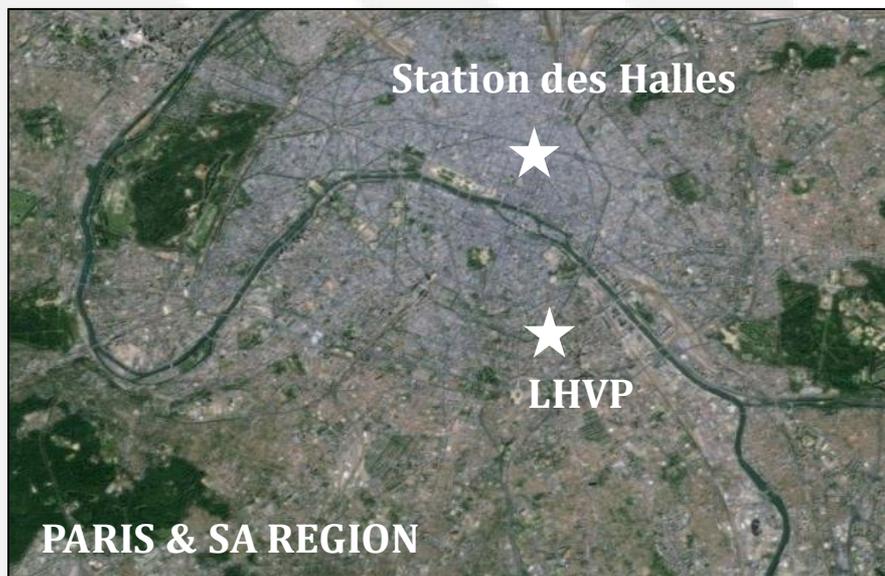
Mesures en atmosphère urbaine (Paris, 2010)

Programme **EU-F7 MEGAPOLI**
(Campagne Hiver)

15 janvier au 16 février 2010

Programme
PRIMEQUAL-FRANCIPOL

24 mars au 22 novembre 2010



Station des Halles

FRANCIPOL, données AIRPARIF (GC-FID)

Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris

MEGAPOLI (GC-FID & PTR-MS)

FRANCIPOL (PTR-MS)

Mesures additionnelles (traceurs):

CO, NO/NO₂, paramètres météorologiques,
composés inorganiques ...

Etudier les niveaux ambiants en COVs à Paris
Analyser la variabilité saisonnière et diurne des composés sélectionnés

Réaliser une déconvolution de sources à l'aide de la PMF

Positive Matrix Factorization (PMF)

Application de la méthode statistique “*source-récepteur*” Positive Matrix Factorization (PMF, EPA) à partir d’une année complète de mesures en temps réel, afin d’identifier les principales sources de COVs à Paris
(Méthode développée par Paatero P. et Tapper U., 1994)

$$\mathbf{X} = \mathbf{F} \times \mathbf{G} + \mathbf{E}$$

MATRICE RESIDUELLE
(part non expliquée par le modèle)

DONNEES ENTREE PMF

NOMBRE D’ECHANTILLONS
n = 6 446 (1h)
15/01 - 22/11/2010

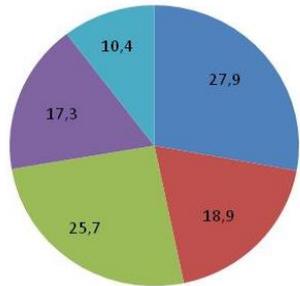
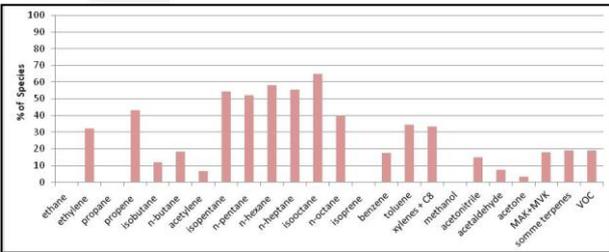
ESPECES CHIMIQUES
m = 19 COVs

MATRICE PROFILS DE SPECIATION

MATRICE CONTRIBUTIONS SOURCES

MATRICE ENTREE

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	ethane	ethylene	propane	propene	isobutane	n-butane	acetylene	isopentane	
1	7,390	1,540	3,270	0,620	1,710	2,540	0,820	1,810	
2	6,430	1,660	3,310	0,610	1,760	2,690	1,050	1,890	
3	6,060	1,700	3,280	0,640	2,160	3,600	0,940	2,790	
4	5,540	1,700	3,420	0,660	2,440	4,390	0,860	3,040	
5	5,900	2,380	4,270	0,860	3,620	5,970	1,190	3,970	
6	5,670	3,440	6,080	1,250	5,450	9,050	1,520	6,010	
7	5,570	3,170	5,390	1,110	4,880	8,050	1,330	4,880	
8	5,080	2,790	4,350	0,910	3,200	5,880	1,120	4,090	
9	4,450	1,790	2,490	0,590	2,100	3,970	0,790	3,000	
10	4,960	2,030	2,170	0,730	1,970	3,690	0,820	3,480	
11	3,910	1,360	2,010	0,480	1,730	3,320	0,660	2,680	
12	4,360	1,620	2,850	0,610	2,170	4,390	0,760	3,460	
13	4,630	2,070	2,300	0,730	1,920	3,880	0,880	3,880	
14	3,240	1,210	2,200	0,570	2,110	3,690	0,770	2,870	
15	3,480	1,720	2,210	0,840	2,030	3,790	0,760	3,570	
16	3,660	1,910	1,820	0,860	1,860	3,550	0,920	3,830	
17	5,300	2,720	3,470	1,100	2,630	4,950	1,130	4,730	
18	4,110	2,080	2,620	0,830	1,780	3,500	0,910	2,960	
19	4,540	2,050	2,460	0,780	1,590	2,960	0,970	2,470	
20									

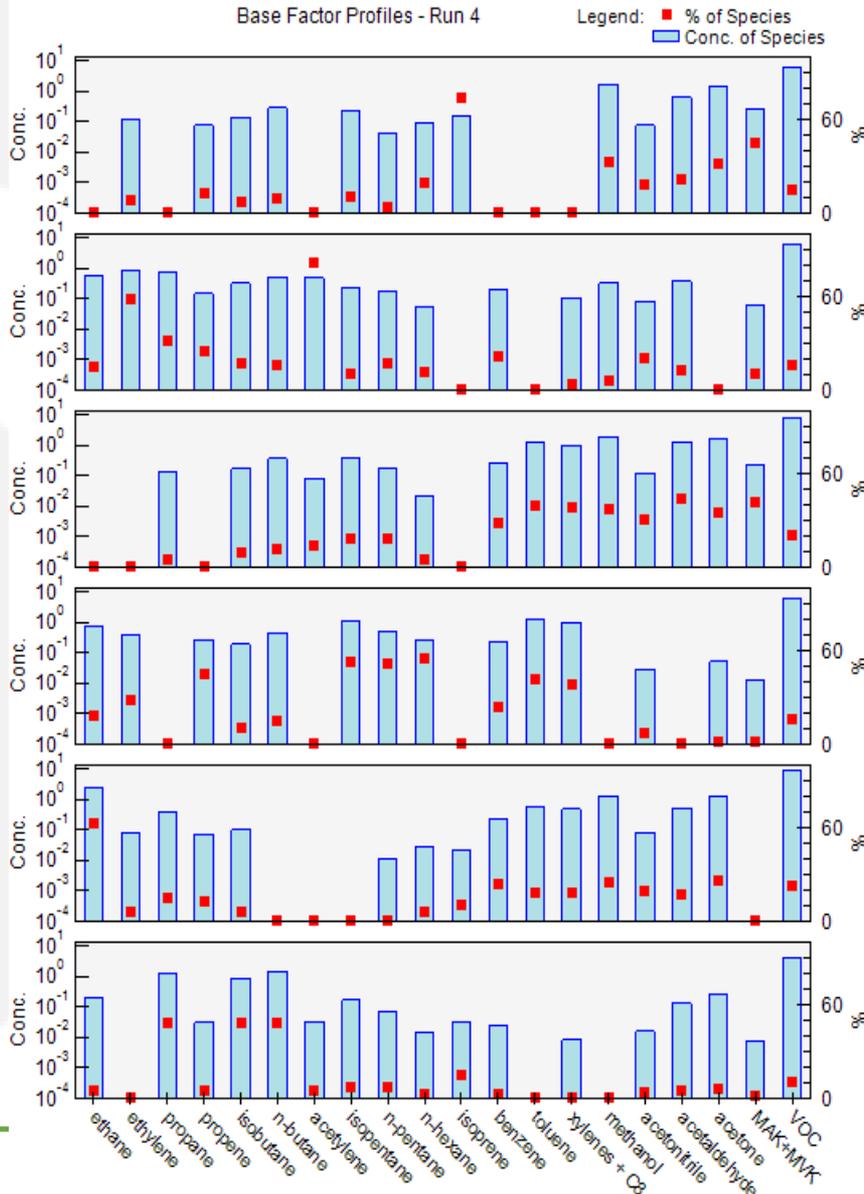


DONNEES ADDITIONNELLES (TRACEURS)
CO, NO, NO₂, BC, meteo ...

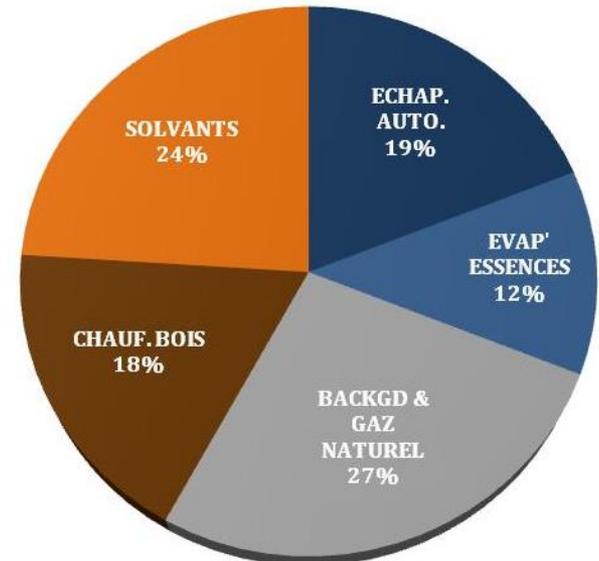
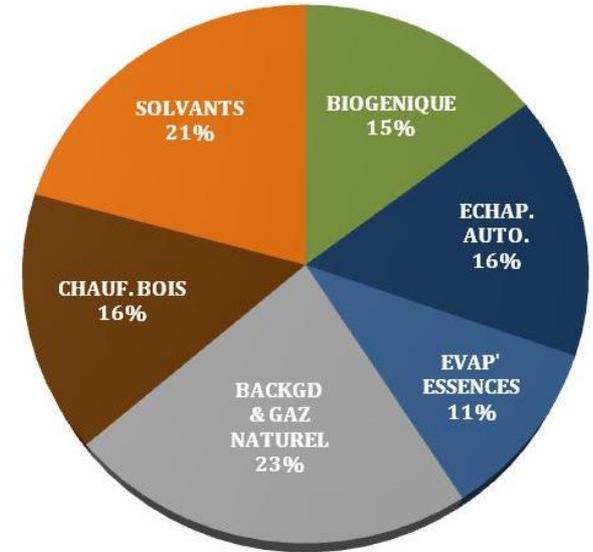
MATRICES SORTIE



Sorties PMF (Profils & Contributions)



Matrice 'profils' (F)



Matrice 'contribution' (G)

SOURCE BIOGENIQUE
+ quelques COVs légers

CHAUFFAGE AU BOIS

UTILISATION DE SOLVANTS

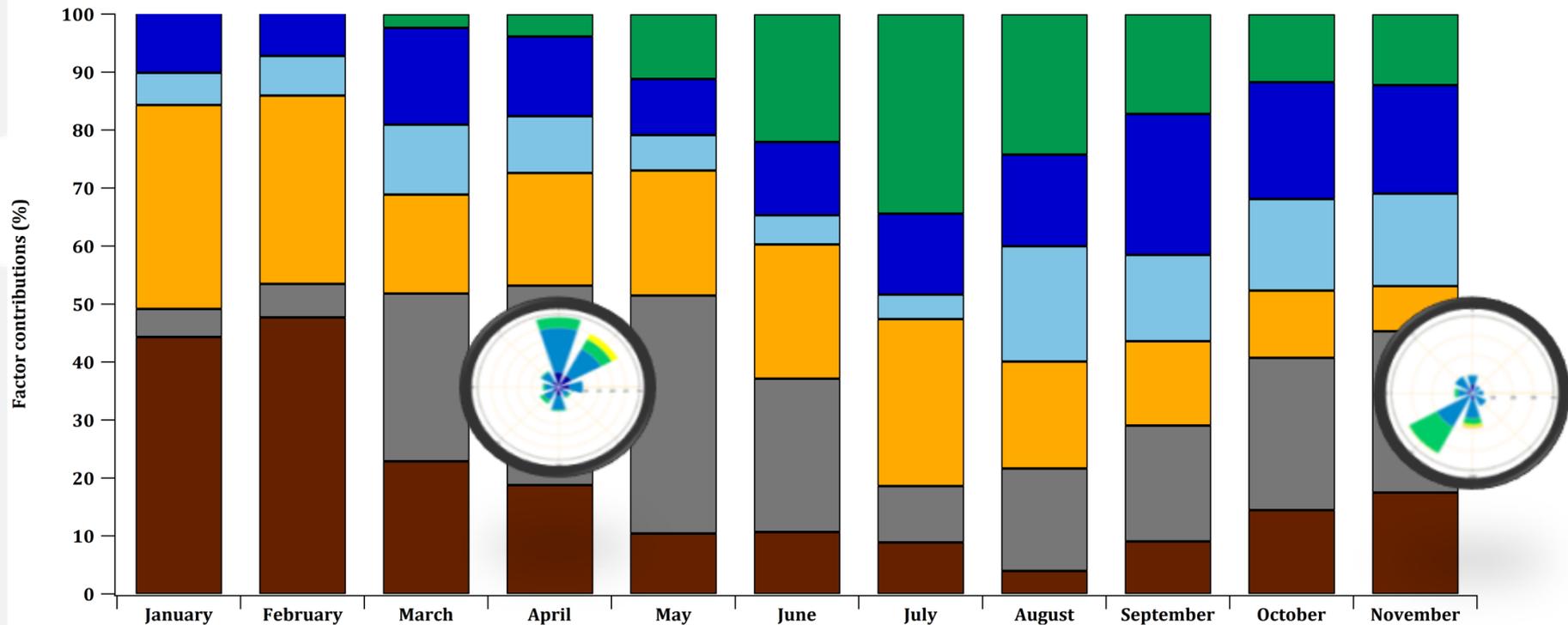
ECHAPPEMENTS AUTOMOBILES

GAZ NATUREL & BACKGROUND

EVAPORATION ESSENCES



Variabilité saisonnière des sources modélisées



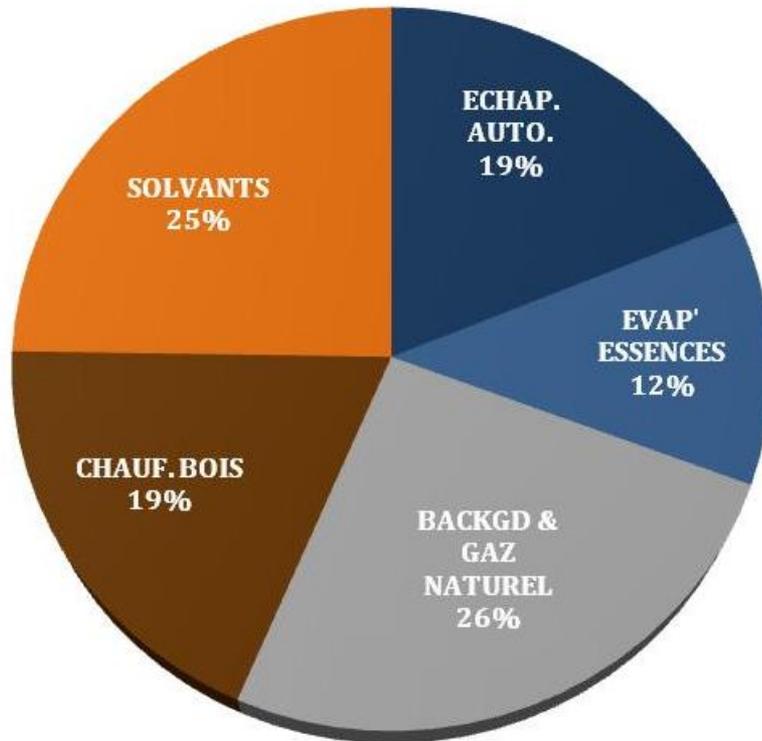
- ✓ Contribution stable de la source trafic – max. à l'automne (Bressi et al., 2014 - Petit et al., 2015)
 - ✓ Contribution source 'biogénique' max. en été (~ 30 %)
 - ✓ Source Chauffage au bois significative en **hiver** (~ 50 %)
 - ✓ Source Solvants majoritaire en hiver et en juillet
- ✓ Source mixte 'Gaz naturel + Background' max. au **printemps** (N-NE, imports continentaux) et à l'automne (S-SE, utilisation du chauffage domestique)



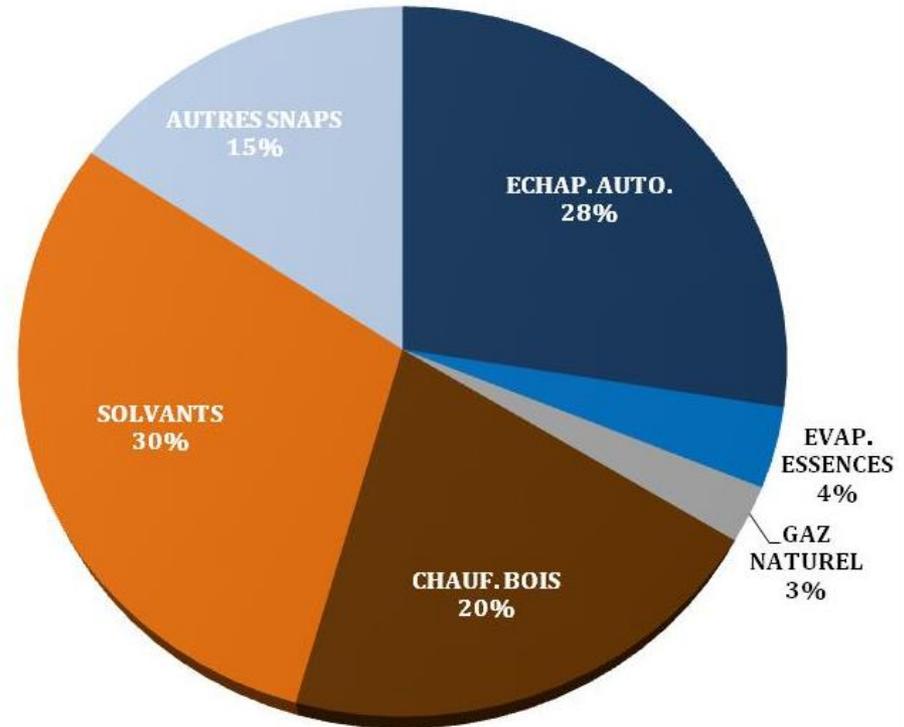
Comparaison avec l'inventaire d'AIRPARIF

* Comparaison uniquement réalisée à partir des sources anthropiques existantes

OBSERVATIONS*
(NOTRE ETUDE)



Inventaire AIRPARIF 2010*
(Echelle Île-de-France)



Similitudes entre observations et inventaire :

- Source « *Trafic Routier* » (~ 30 %)
- Source « *Chauffage au bois* » (~ 20 %)

Disparités observées :

- % « *Echappements* » & « *Evaporation* » (inv.)
- Source mixte : le « *Bruit de fond* » n'est pas considéré dans l'inventaire (26 % vs 3 %)
- Source « *Solvants* »



Conclusions & Perspectives

- ✓ Utilisation **des profils de spéciation** en champ proche pour une approche PMF plus robuste.
- ✓ **Améliorations significatives** depuis l'étude préliminaire [Gaimoz et al., 2011]
 - 1^{ère} évaluation des contributions de sources de COVs à Paris sur environ une année.
 - Inventaire local : Changements d'ordre quantitatif (émissions) et qualitatif (méthodes) entre 2005 et 2010.
- ✓ Bon accord entre les observations et l'inventaire d'émission local pour les sources « *Trafic Routier* » et « *Chauffage au bois* ». Disparités pour les composantes « *Trafic* », ainsi que pour la source « *Gaz naturel & Bruit de fond* ».



- ⇒ **P1:** Travail de **modélisation** en collaboration avec AIRPARIF pour l'amélioration de la prise en compte de l'inventaire 2010 dans ESMERALDA.
(Comparaison concentrations/contributions des composés/sources entre observations et modèle)
- ⇒ Sectorisation des sources à travers des études de rapports '*multi-espèces*' (CO, CO₂, COVs):
 - ✓ Transport Routier (Ammoura et al., ACP, 2014)
 - ✓ Atmosphère urbaine (Ammoura et al., ACPD, 2015) -> **Importance du chauffage dans la variation des rapports**
- ✓ Hiver: Impact significatif de la source « *Chauffage au bois* » en IDF (Favez et al., 2009).
Mise en place d'une première campagne de mesures exploratoire (ADEME-CORTEA CHAMPROBOIS - 2013)
 - ⇒ **P2 : Mieux renseigner l'impact de cette source à travers une campagne intensive de mesures COVs, CO, CO₂, aérosols... (= étude multi-espèces)**
- ⇒ **P3 :** Meilleure compréhension de la source « *Evaporation des essences* » en IDF.
Forte disparité entre les observations et l'inventaire.





**Merci infiniment
pour votre attention !**

Questions ?