



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

Par Alexia BAUDIC (LSCE)

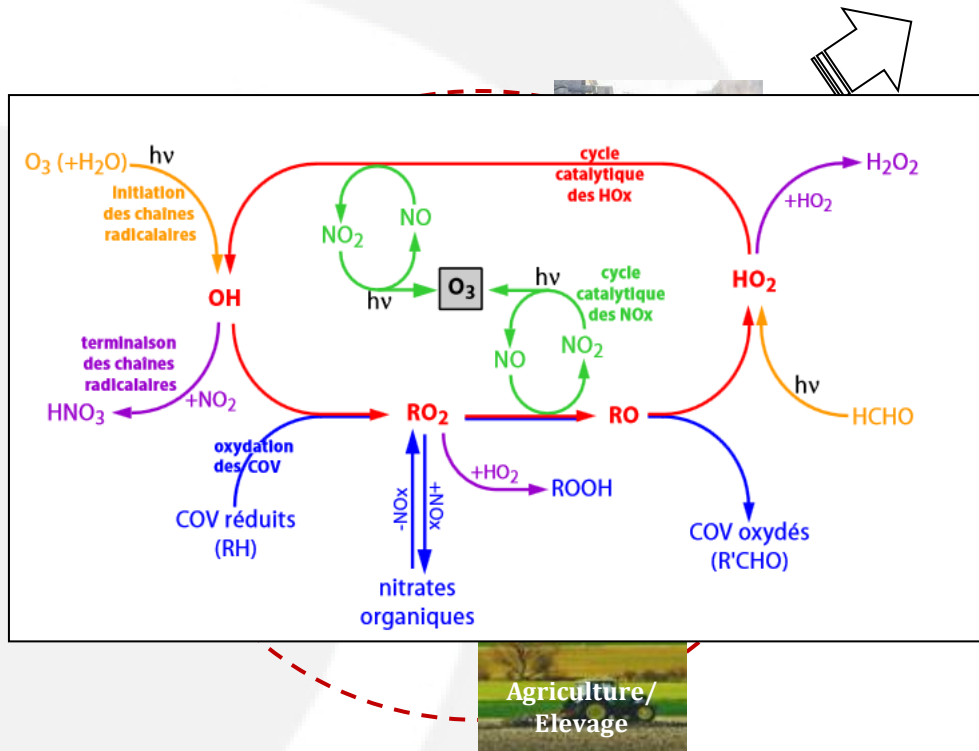
*3<sup>ème</sup> année de thèse*

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 }

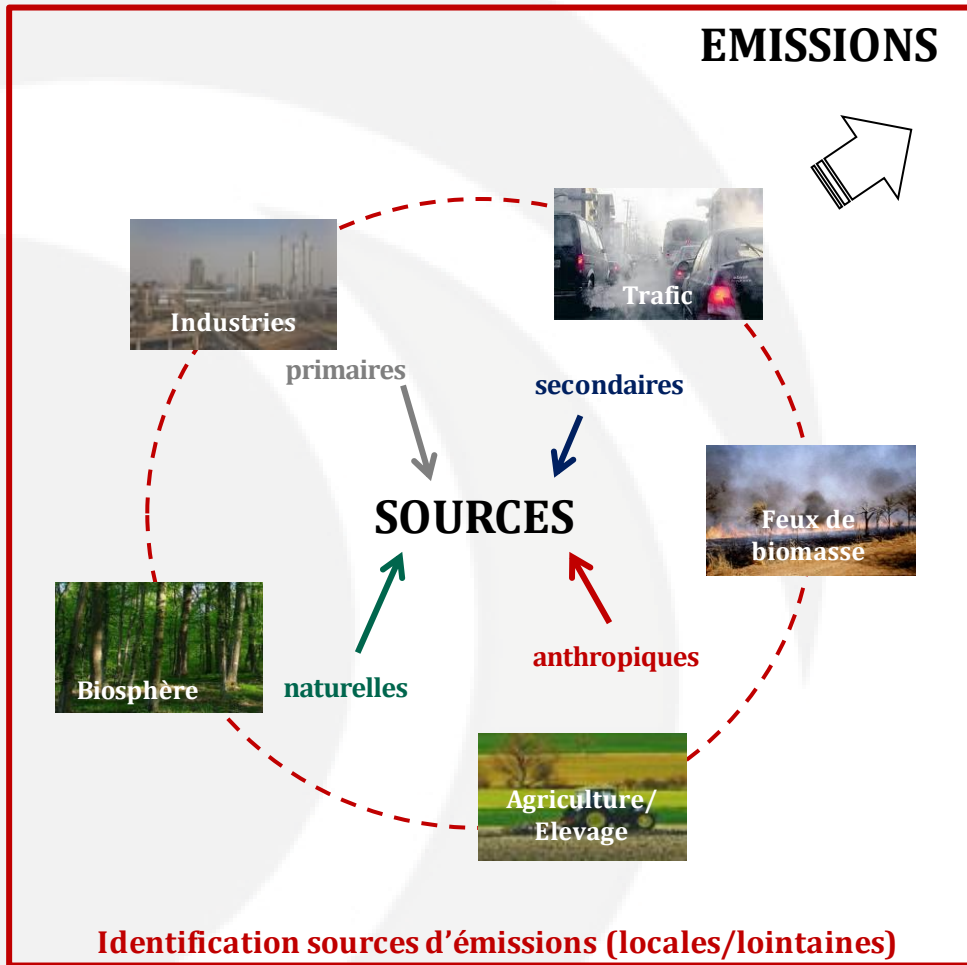
## Composés secondaires

Ozone ( $O_3$ )  
 Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

T  
R  
A  
N  
S  
P  
O  
R  
T

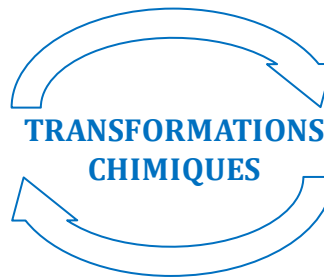


# LSCE/CAE : Intérêts de recherche scientifique



## Composés primaires

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



## Composés secondaires

Ozone ( $O_3$ )  
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*

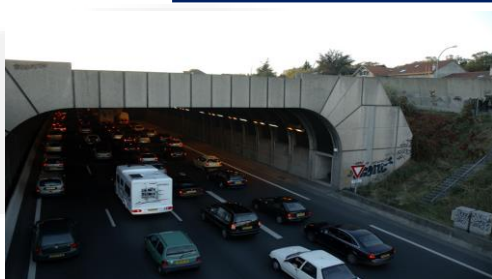


**Projets EU-FP7 « MEGAPOLI » -  
PRIMEQUAL « FRANCIPOL »**

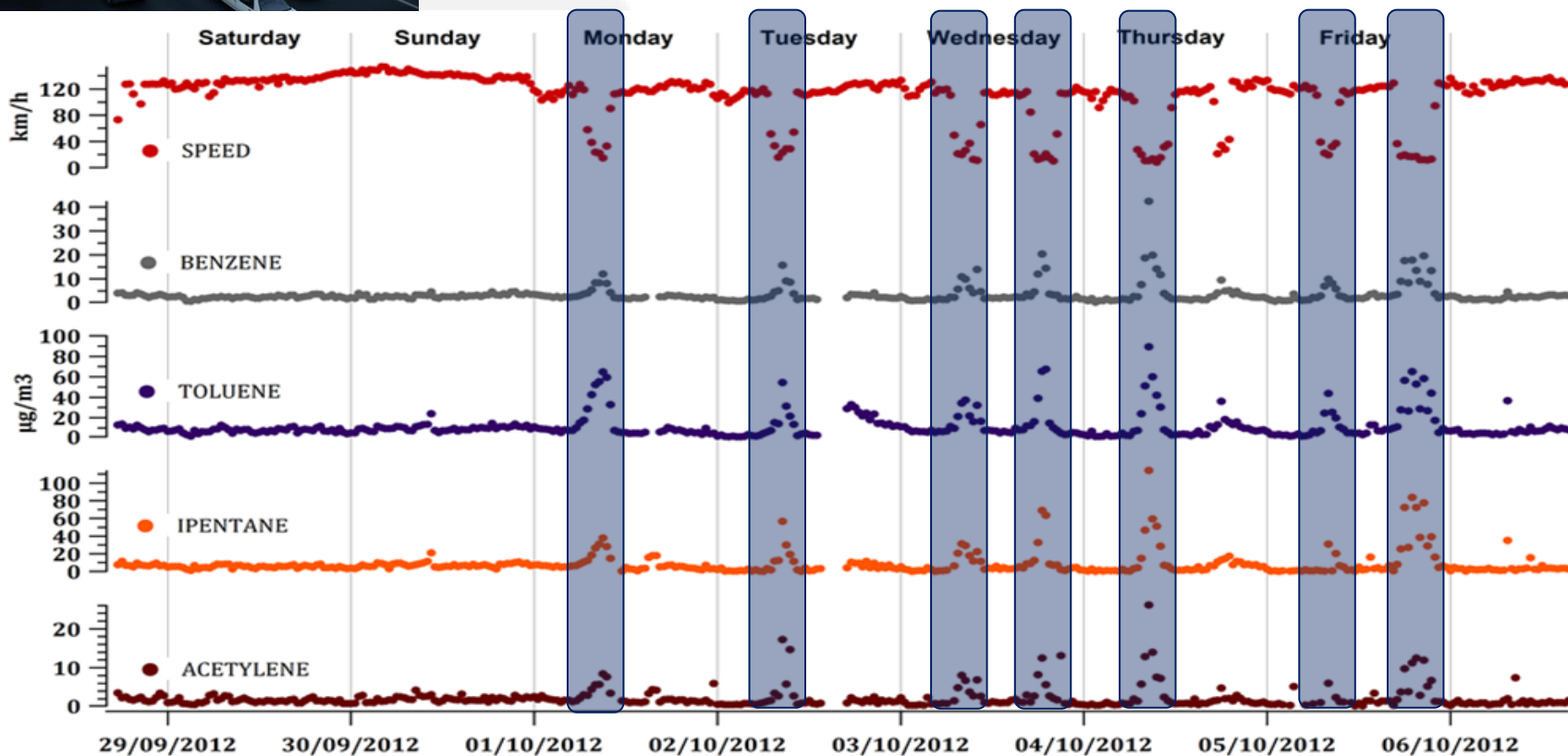
*1 an de mesures COVs en air ambiant  
2010*



# Expérience en tunnel autoroutier (09-10/2012)



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

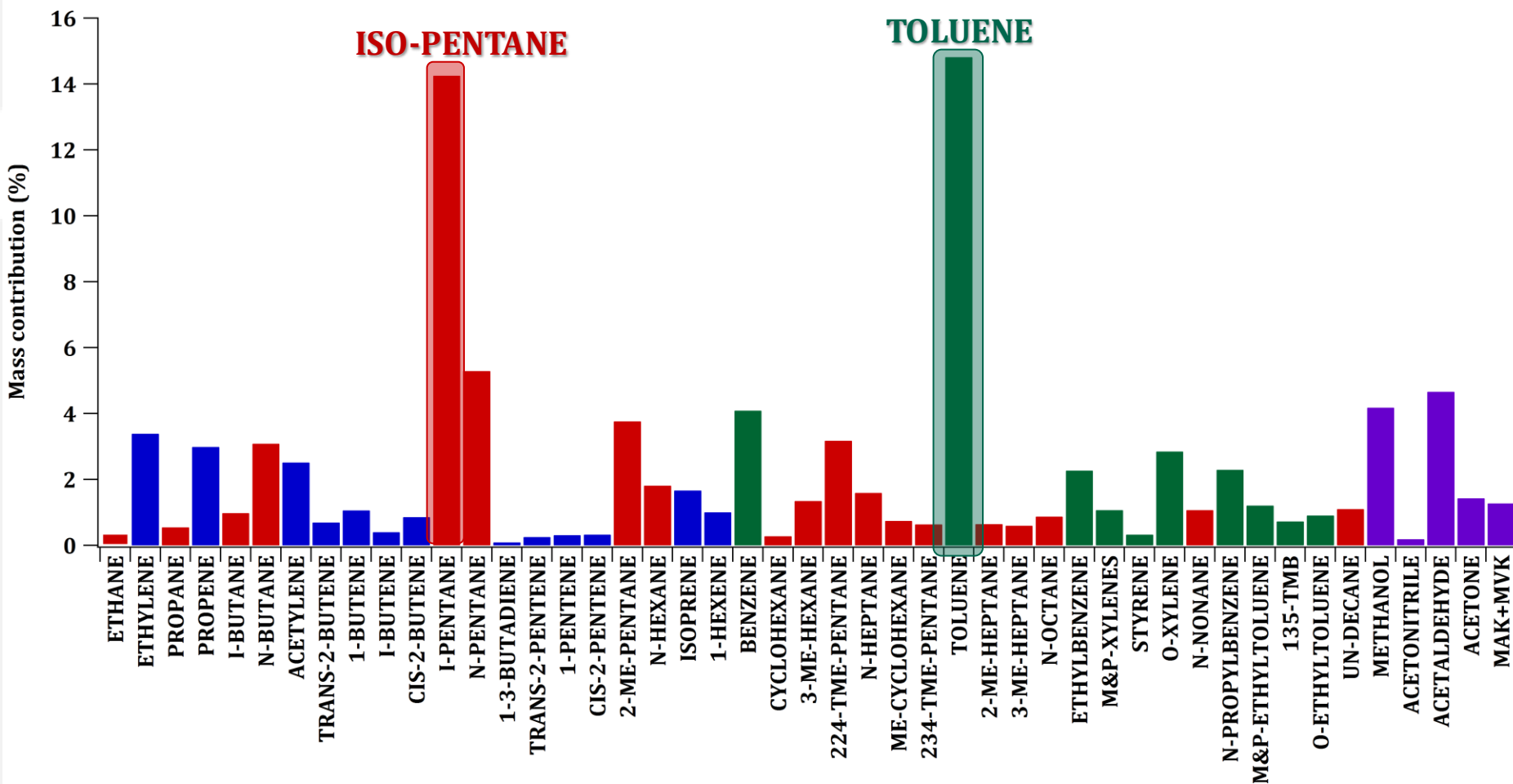


Pics en période de congestion



# 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

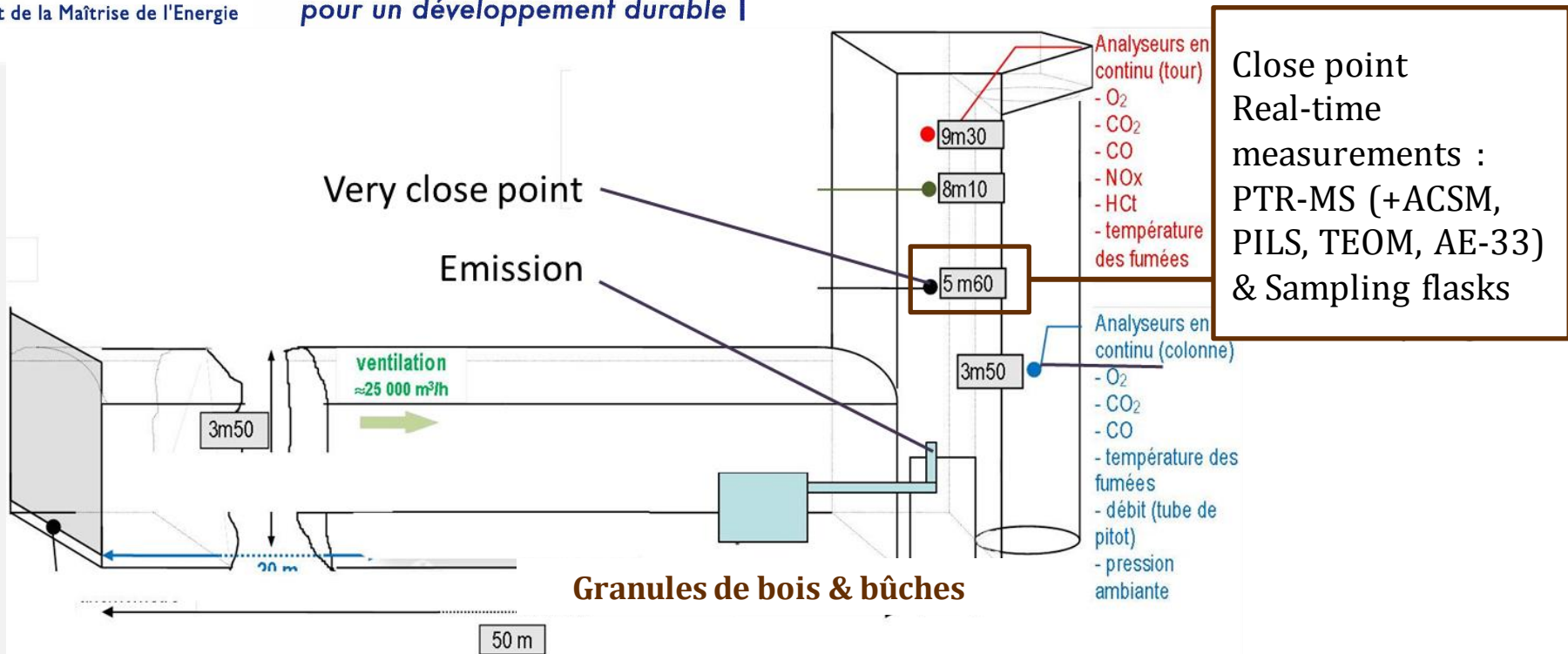


Agence de l'Environnement  
et de la Maîtrise de l'Énergie

INERIS

maîtriser le risque  
pour un développement durable

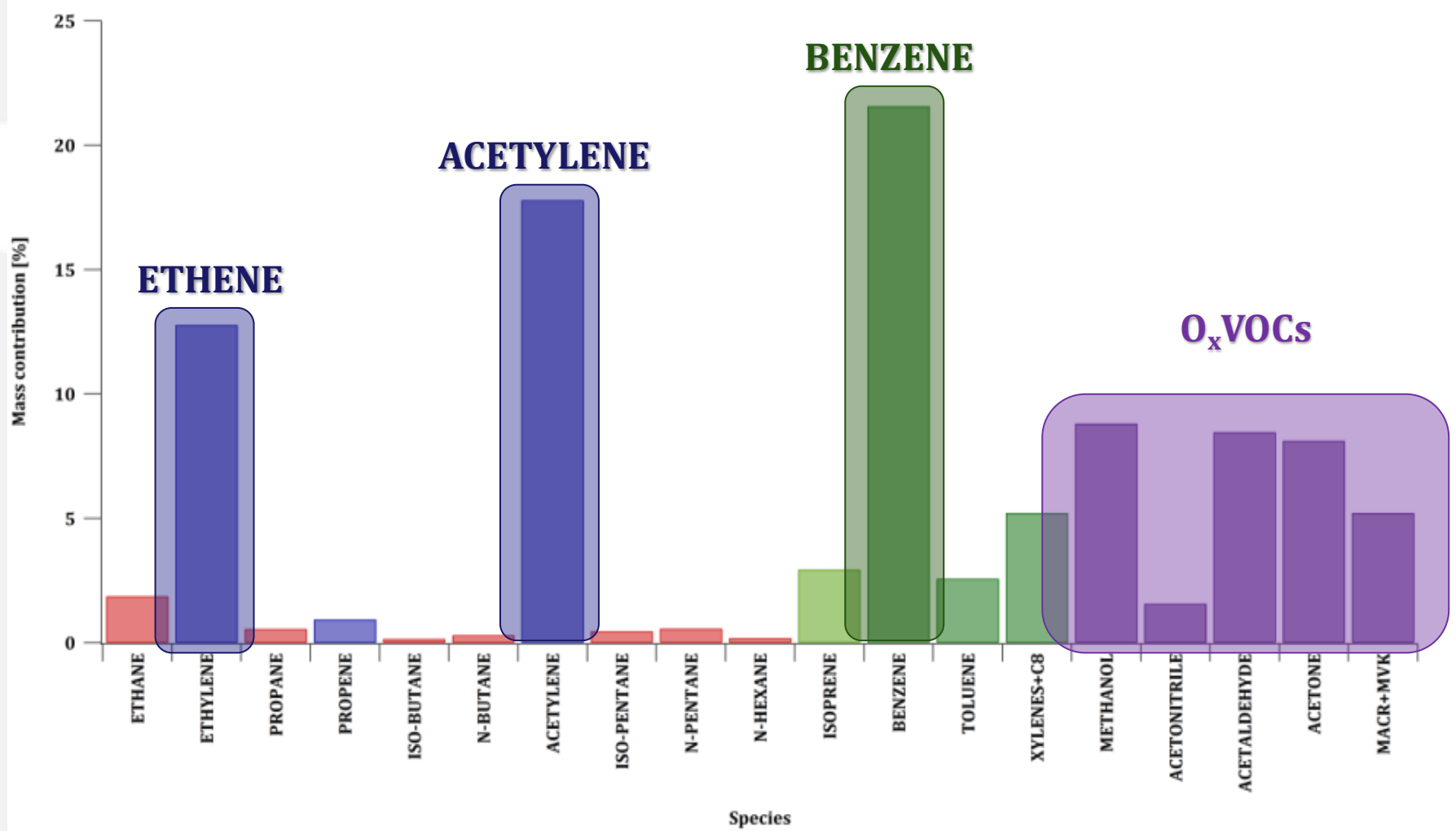
Installation réalisée à l'INERIS  
(Oise, Verneuil-en-Halatte)



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

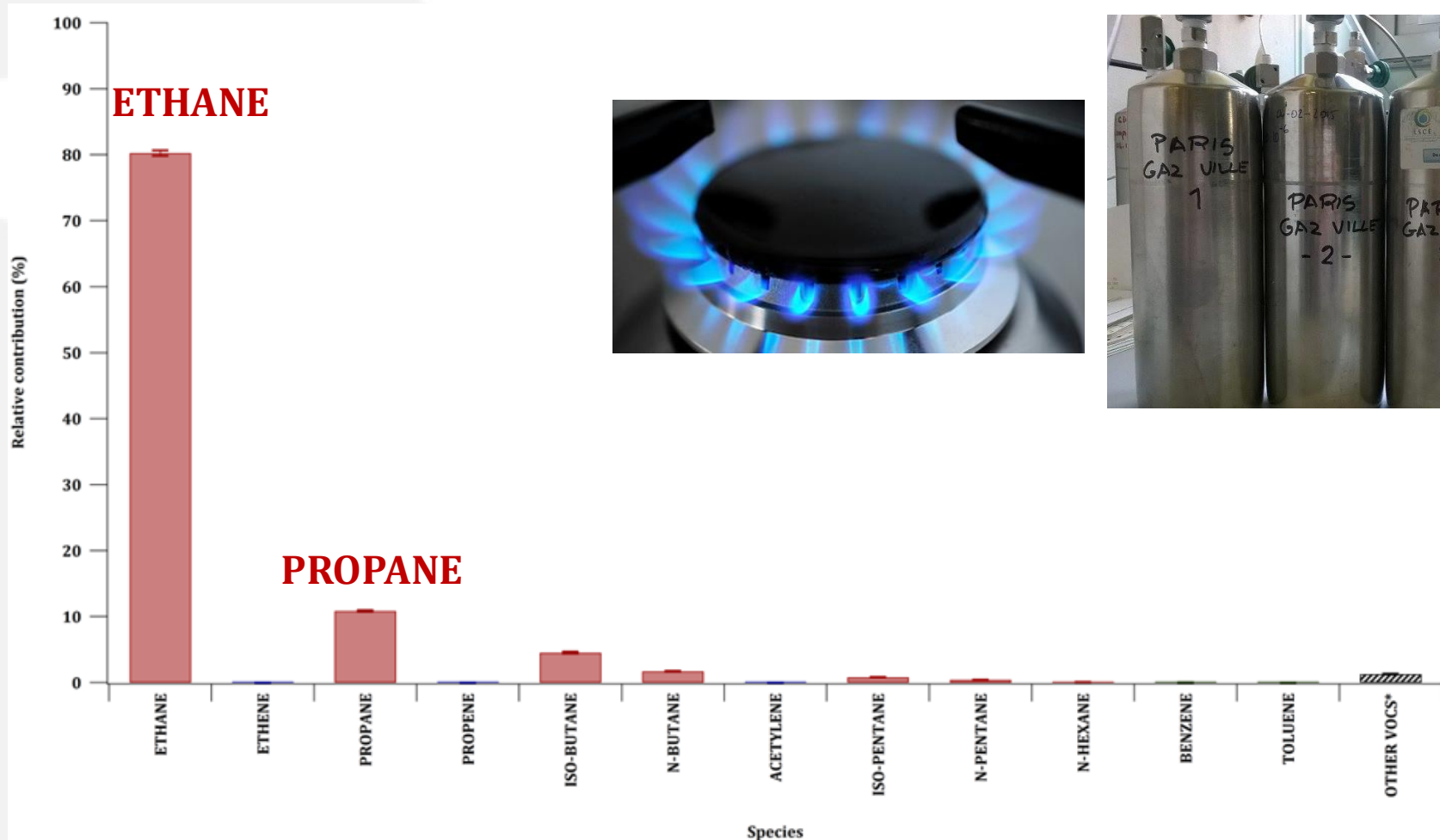


# Profil COV « Chauffage au Bois »



# 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



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



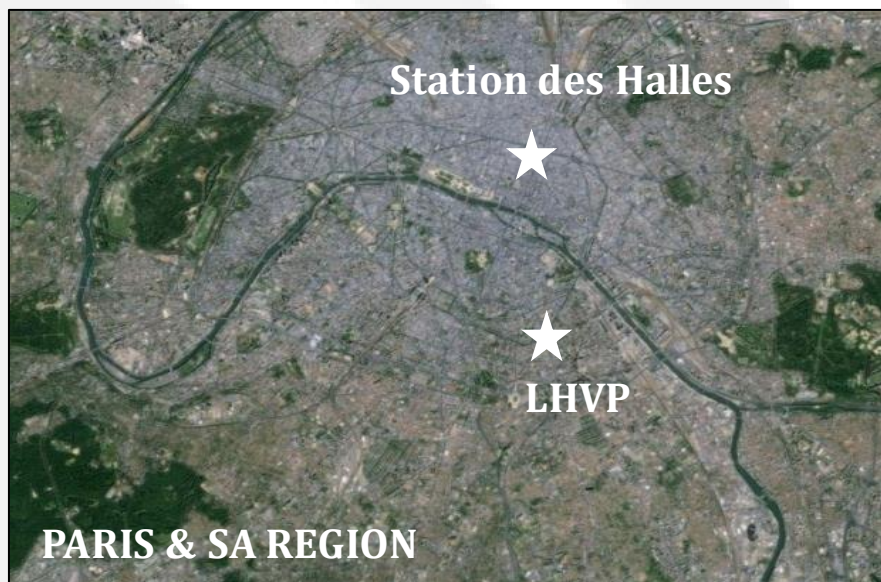
# Mesures en atmosphère urbaine (Paris, 2010)

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/NO<sub>2</sub>, 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

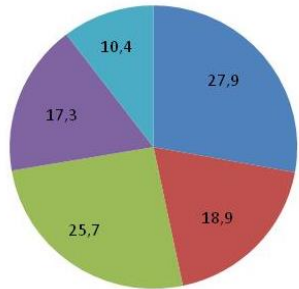
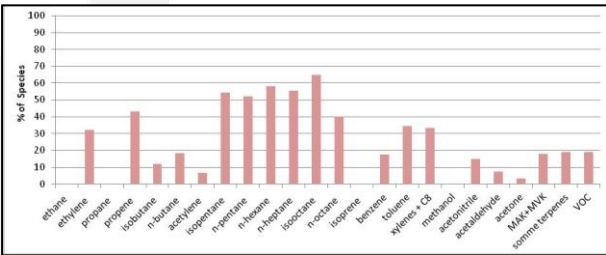
**ESPECES CHIMIQUES**  
m = 19 COVs

**MATRICE PROFILS DE SPECIATION**

**MATRICE CONTRIBUTIONS SOURCES**

MATRICE ENTREE

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		ethane	ethylene	propane	propene	isobutane	n-butane	acetylene	isopentane
2	24/03/2010 04:00	7,390	1,540	3,270	0,620	1,710	2,540	0,820	1,810
3	24/03/2010 05:00	6,430	1,660	3,310	0,610	1,760	2,690	1,050	1,890
4	24/03/2010 06:00	6,060	1,700	3,280	0,640	2,160	3,600	0,940	2,790
5	24/03/2010 07:00	5,540	1,700	3,420	0,660	2,440	4,390	0,860	3,040
6	24/03/2010 08:00	5,900	2,380	4,270	0,860	3,620	5,970	1,190	3,970
7	24/03/2010 09:00	5,670	3,440	6,080	1,250	5,450	9,050	1,520	6,010
8	24/03/2010 10:00	5,570	3,170	5,390	1,110	4,880	8,050	1,330	4,880
9	24/03/2010 11:00	5,080	2,790	4,350	0,910	3,200	5,880	1,120	4,090
10	24/03/2010 12:00	4,450	1,790	2,490	0,590	2,100	3,970	0,790	3,000
11	24/03/2010 13:00	4,960	2,030	2,170	0,730	1,970	3,690	0,820	3,480
12	24/03/2010 14:00	3,910	1,360	2,010	0,480	1,730	3,320	0,660	2,680
13	24/03/2010 15:00	4,360	1,620	2,850	0,610	2,170	4,390	0,760	3,460
14	24/03/2010 16:00	4,630	2,070	2,300	0,730	1,920	3,880	0,880	3,880
15	24/03/2010 17:00	3,240	1,210	2,200	0,570	2,110	3,690	0,770	2,870
16	24/03/2010 18:00	3,480	1,720	2,210	0,840	2,030	3,790	0,760	3,570
17	24/03/2010 19:00	3,660	1,910	1,820	0,860	1,860	3,550	0,920	3,830
18	24/03/2010 20:00	5,300	2,720	3,470	1,100	2,630	4,950	1,130	4,730
19	24/03/2010 21:00	4,110	2,080	2,620	0,830	1,780	3,500	0,910	2,960
20	24/03/2010 22:00	4,540	2,050	2,460	0,780	1,590	2,960	0,970	2,470

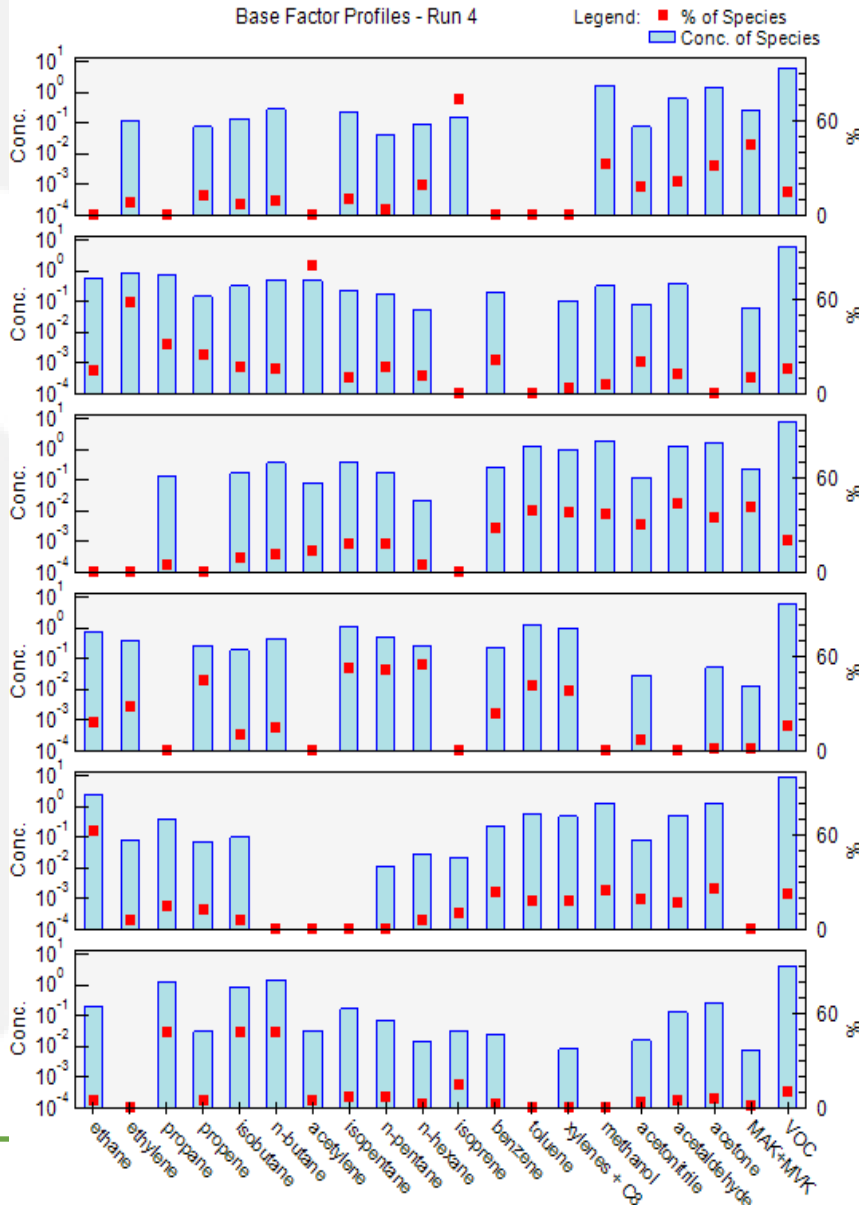


**DONNEES ADDITIONNELLES (TRACEURS)**  
CO, NO, NO<sub>2</sub>, BC, meteo ...

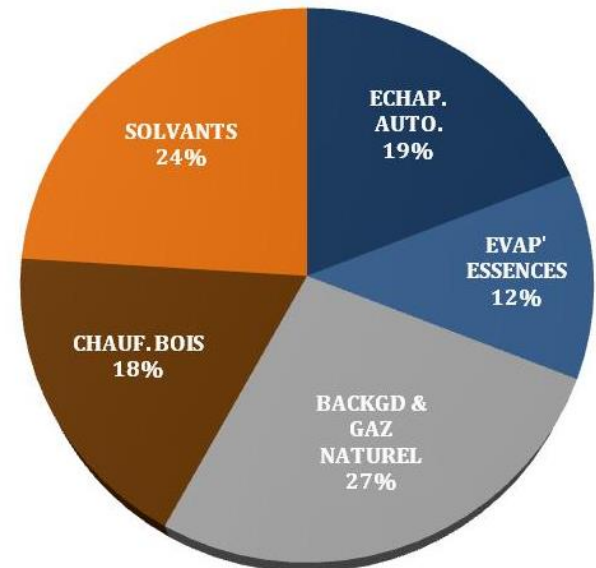
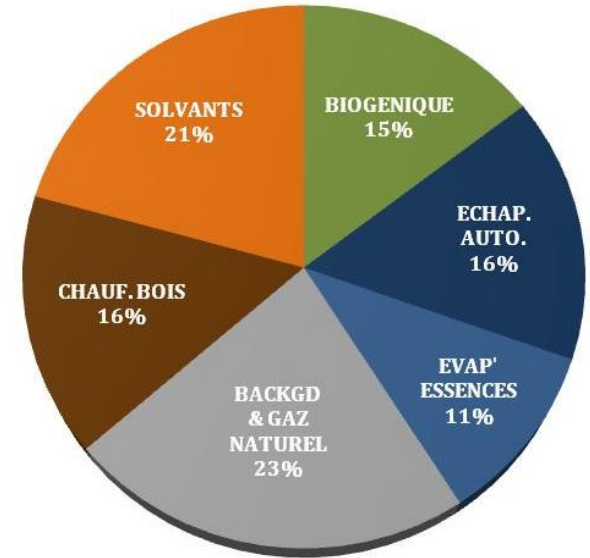
MATRICES SORTIE



# Sorties PMF (Profils & Contributions)



Matrice 'profils' (F)



Matrice 'contribution' (G)

**SOURCE BIOGENIQUE**  
+ qqes COVs légers

**CHAUFFAGE AU BOIS**

**UTILISATION DE SOLVANTS**

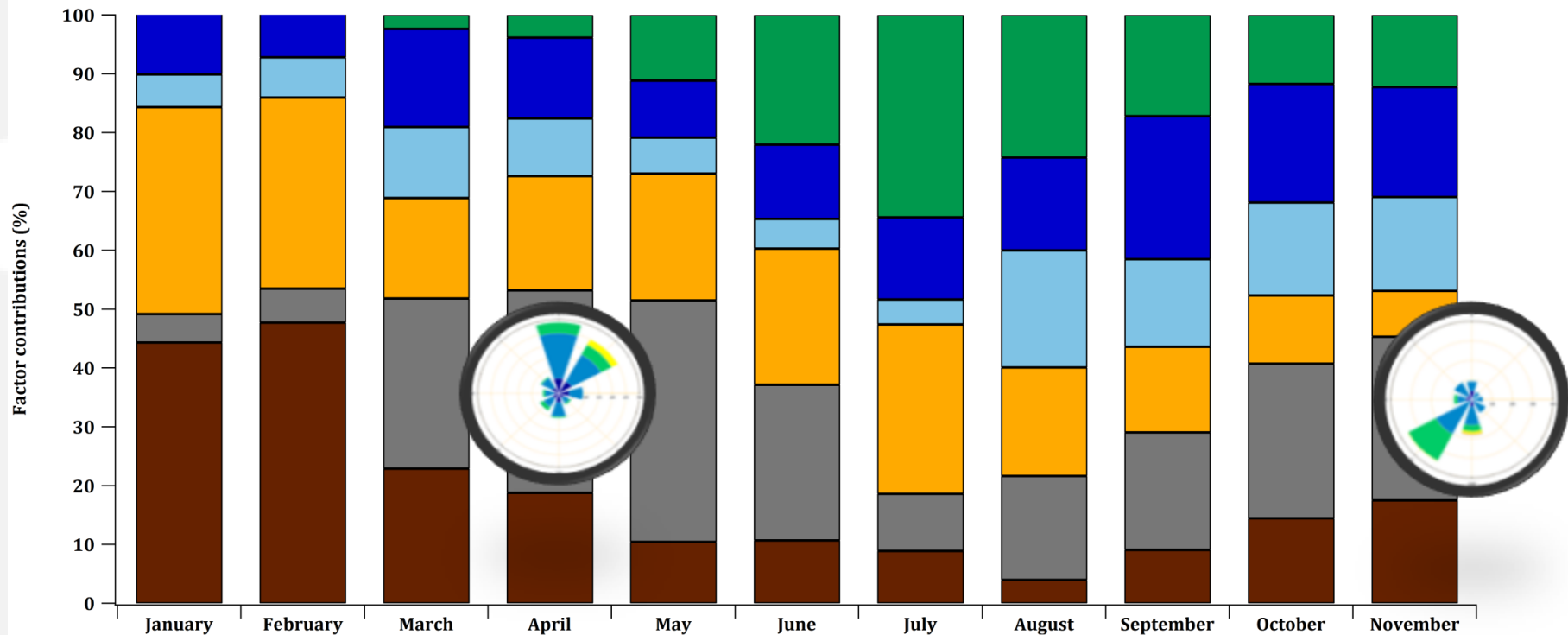
**ECHAPPEMENTS AUTOMOBILES**

**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)

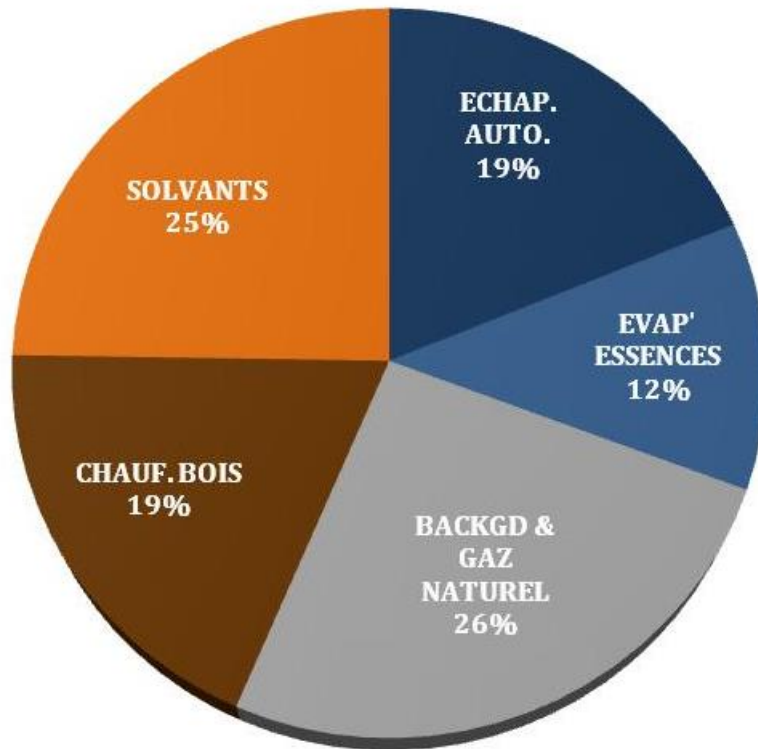




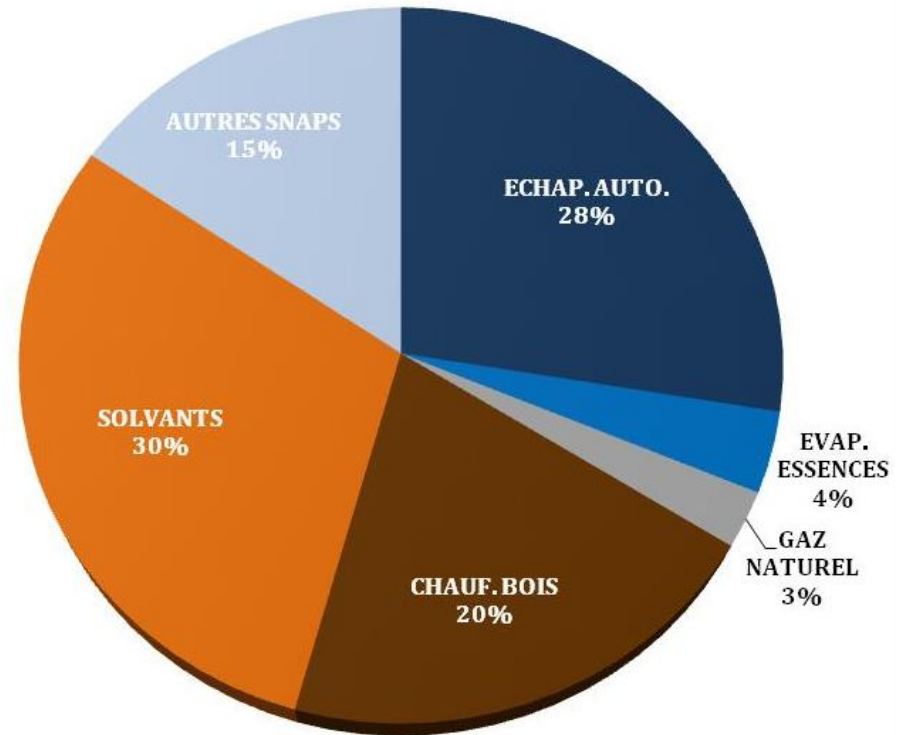
# Comparaison avec l'inventaire d'AIRPARIF

\* 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<sup>ère</sup> 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, CO<sub>2</sub>, 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, CO<sub>2</sub>, 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 ?**