

Évaluation des contributions des différentes sources aux teneurs en Composés Organiques Volatils en atmosphère urbaine par l'utilisation de deux modèles sources-récepteur (PMF et CMB)

Volatile organic compound source apportionment in urban areas using positive matrix factorization and chemical mass balance

Stéphane SAUVAGE*, **, Cécile GAIMOZ***,
Fabien TROUSSIER*, **, Valérie GROS***, Nadine LOCOGE*, **,

Résumé

L'application de modèles sources-récepteur aux mesures de composés organiques volatils est présentée au travers de deux cas d'études dans différents sites urbains français.

Le premier cas est une étude réalisée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Elle concerne l'analyse de données de mesures horaires de COV réalisées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) de février 2002 à décembre 2003 pour trois sites urbains français (Strasbourg, Marseille, Grenoble). Deux modèles sources-récepteur ont été mis en œuvre sur ce jeu de données.

Le modèle *Positive Matrix Factorization* (PMF) a permis de distinguer cinq facteurs communs aux trois sites qui ont pu être associés à des profils de sources connues : « échappement automobile », « évaporation essence », « fuites de gaz » et « biogénique » et « chauffage domestique ». La comparaison des contributions de sources modélisées par le PMF et le modèle *chemical mass balance* (le CMB) a montré une certaine cohérence notamment avec une contribution majoritaire attribuée à la source « échappement automobile » pour les trois sites. Toutefois, le CMB se limite à déterminer la contribution des profils de sources qui ont été au préalable donnés en entrée de modèle. Dans l'approche PMF, le nombre de sources est ajusté, ce qui a ainsi permis de discerner des profils de source supplémentaires et notamment l'apport de sources lointaines. Cela conduit à une surestimation de la source « échappement automobile » de 10 à 20 % suivant les sites lors de l'utilisation du modèle CMB.

Pour le deuxième cas d'étude, le modèle sources-récepteur PMF, a été appliqué sur un jeu de données composé de la mesure horaire (soit 453 échantillons) en

mai-juin 2007 à Paris de 21 COV comprenant des alcanes, des alcènes, des composés aromatiques, des composés oxygénés (acétone et méthanol) et azotés (acétonitrile). Ce modèle a permis d'extraire sept facteurs à l'origine des concentrations en COV, suggérant l'influence des sources suivantes : « échappements automobiles », « évaporation des essences », « industries lointaines », « fuite de gaz naturel », « source locale », « biogénique » et « combustion de bois ». La mesure des COV fonctionnalisés, tels que les composés oxygénés a permis de pointer l'influence d'une source additionnelle importante.

La détermination de la contribution des facteurs modélisés a montré la contribution majoritaire des sources de COV liées aux activités de trafic (39 %), ainsi que la contribution d'une source identifiée comme « industries lointaines » (35 %). En outre, l'étude des variations journalières de la contribution des sources a mis en évidence la forte dépendance de l'origine des masses d'air, dans la contribution de la source « industries lointaines ».

Les sources identifiées et leurs contributions « locales/régionales » ont été comparées aux données de l'inventaire local d'émissions (AIRPARIF, 2009) et des différences significatives entre les résultats des deux approches ont été trouvées notamment concernant le secteur « usage de solvants » fortement surestimé par l'inventaire.

Ce dernier résultat met donc en évidence l'importance de l'utilisation d'outils tels que les modèles sources-récepteur associés à des observations dans l'évaluation de la qualité de l'air, outils d'évaluation totalement indépendants et complémentaires des données d'inventaire.

Mots clés

Composés organiques volatils. Atmosphère urbaine. PMF.CMB. Inventaire d'émission.

* Université de Lille Nord de France – F-59000 – France.

** École des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement – 59508 Douai – France.

*** LSCE – Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement – Unité mixte CEA-CNRS-UVSQ – Gif-sur-Yvette – France.

Abstract

This paper presents two studies concerning VOCs source apportionment in several urban areas in France. The common approaches were based on the data analysis of extensive measurement datasets using source-receptor model.

In the first case, hourly concentrations of 31 Volatile Organic Compounds (VOC) were measured between 2001 and 2003 at three sites: Marseille, Grenoble and Strasbourg.

Positive matrix factorization (PMF) allowed the identification of five common sources for the three sites: vehicle exhaust, gasoline evaporation, gas leakage, biogenic and domestic heating for both winter and summer VOC datasets. Specific industrial source profiles were also identified for Marseille and Grenoble while a solvent use profile could be distinguished only for Strasbourg and Marseille.

Source contributions modelled by the PMF were then compared to the Chemical Mass Balance (CMB) results. Converging results from the different models indicated automobile exhaust source as the most important contribution (from 35.4 to 61.4% of the total contributions according to the season and the site) followed by evaporative sources whatever the measurement site. Nevertheless significant differences appeared between the three sites for the vehicle exhaust factor. Indeed, regarding its principle,

CMB is limited to evaluate source apportionment for sources previously and exhaustively defined. Consequently, remote source factor modelled by PMF and which could not be used as known profile in CMB analysis can explain the differences observed for vehicle exhaust contribution.

In a second study, a VOC data set measured in Paris in spring 2007, with hourly measurement of 21 VOC including alkanes, alkenes, aromatics, oxygenated and nitrile compounds, was analyzed using PMF model to identify source profiles and their contribution. Results were examined depending on the air mass origins in order to apportion local and regional influences. The comparison between results from the PMF simulation and the local emission inventory has shown some discrepancies which need to be further investigated.

These works showed that source receptor model is a complementary tool to evaluate emission inventories. Nevertheless these approach results depend on the input species, the number of data and measurement uncertainty. The choice of typical species as emission tracer is crucial to well identify source factors.

Keywords

Volatile organic compounds. Urban area. Positive matrix factorization. Chemical mass balance. Source apportionment. Emission inventory.

1. Introduction

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des composés clés dans la chimie atmosphérique compte tenu de leurs effets sur l'homme et l'écosystème mais également en tant que précurseurs de la formation de polluants secondaires comme l'ozone et les aérosols organiques secondaires. Ils comprennent un grand nombre d'espèces traceurs spécifiques de sources anthropiques ou biogéniques. La distribution des concentrations dans l'air ambiant résulte de la combinaison de trois principaux processus : (1) l'intensité des émissions de sources primaires, (2) les transformations photochimiques et (3) les processus de mélange. La mesure de ces espèces apparaît donc comme d'un grand intérêt pour une meilleure compréhension des relations entre les sources et les observations sur des sites récepteurs. Outre l'analyse des variations spatio-temporelles des concentrations, la mesure simultanée d'une même famille de composés permet d'examiner les relations inter-espèces par des approches bi-variées (étude de ratios) ou multi-variées (modèles sources-récepteur). Les ratios ou profils déterminés sont analysés comme signatures de sources, dont les contributions peuvent être confrontées aux inventaires d'émission.

Deux cas d'étude sont proposés dans cet article. Le premier, réalisé dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), porte sur l'analyse de données issues d'Associations Agréées de Surveillance de la Qualité

de l'Air (AASQA). Il s'agit de mesures horaires de composés organiques volatils dans plusieurs sites urbains en France (Strasbourg, Marseille, Grenoble) réalisées en continu de février 2002 à décembre 2003. L'étude a porté sur l'application des modèles CMB (*Chemical Mass Balance*) et PMF (*Positive Matrix Factorization*).

Le deuxième cas d'étude s'inscrit dans le cadre du projet français ANR-AEROCOV (2005-2008), pour lequel des mesures rapides (toutes les heures ou moins) de différents polluants atmosphériques gazeux (en particulier COV et COV oxygénés) et particulaires ont été réalisées dans le centre de Paris au printemps 2007. Le jeu de données de COV a certes été obtenu sur une période plus courte que les autres études présentées ici mais permet d'illustrer l'apport que peut représenter la mesure de COV fonctionnalisés dans l'approche modèle sources-récepteur.

Dans les deux cas, les objectifs des travaux ont été :

- d'identifier les sources de COV en zone urbaine ;
- d'évaluer la variabilité spatio-temporelle des contributions de différentes sources aux teneurs ambiantes en COV sur plusieurs sites urbains français ;
- de confronter ces contributions aux inventaires d'émission.

Après une description succincte de la méthodologie, les résultats des deux cas d'études sont présentés ci-après. Une discussion portera notamment sur l'analyse critique des modèles utilisés.

2. Matériel et méthode

2.1. Données acquises par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)

Comme indiqué précédemment, compte tenu de l'importance du rôle des COV dans la formation de l'ozone troposphérique, la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant [1] recommande la surveillance des principaux COV précurseurs d'ozone en établissant une liste de composés prioritaires constituée d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) de C2 à C9. Ces mesures ont pour principaux objectifs d'analyser toute évolution des précurseurs de l'ozone, de vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions, de contrôler la cohérence des inventaires des émissions et de contribuer à l'établissement de liens entre les sources d'émissions et les concentrations de polluants. Un autre objectif est de contribuer à une meilleure compréhension des processus de formation de l'ozone et de dispersion de ses précurseurs, ainsi qu'à l'application de modèles photochimiques.

C'est dans ce contexte réglementaire qu'a été mis en place en France un vaste programme national de mesure des COV et de développement de technique de mesure *ad hoc*, initié par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et le ministère en charge de l'Environnement, et coordonné par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

Le développement des techniques de mesure de COV spécifiques et en particulier de techniques permettant la mesure horaire de ces composés sans recours à un fluide cryogénique a eu pour conséquence la possibilité de mettre en œuvre cette mesure de façon fiable sur le terrain [2]. Ainsi, à partir de 2001, plusieurs chaînes analytiques ont été installées dans les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Elles sont basées sur la préconcentration des COV d'un échantillon d'air ambiant sur un piège rempli d'un mélange d'adsorbants, suivie d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle et détection FID. Ces AASQA ont ainsi assuré une surveillance d'une trentaine de COV précurseurs d'ozone avec un pas d'observation horaire sur quelques sites du territoire. Les travaux qui seront présentés ici reposent sur une surveillance assurée sur trois sites :

- Marseille (n = 8 468 observations) : site de mesure installé sur l'avenue du Prado. C'est une station de type urbain (station mesurant les taux de pollution urbaine largement influencés par les activités de la ville) ;
- Strasbourg (n = 13 460 observations) : site de mesure installé à Schiltigheim. Il s'agit d'une station de type périurbain permettant de caractériser les niveaux moyens en polluants en zone résidentielle ;
- Grenoble (n = 12 783 observations) : site de mesure installé à Champagnier. Cette station est de type rural sous influence industrielle.

La période d'observation sur laquelle ces travaux ont été menés s'étend de mars 2002 à décembre 2003 pour les sites de Strasbourg et Grenoble et de juin 2001 à décembre 2003 pour le site de Marseille soit pour tous les sites un jeu de données de plus d'une année d'observation.

2.2. Données issues d'une campagne de terrain dédiée

La campagne de terrain intensive, réalisée dans le cadre du projet ANR-AEROCOV, a eu lieu du 25 mai au 13 juin 2007. Le site de mesure était situé sur le toit du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP, 13^e arrondissement) en bordure du parc de Choisy et proche de la Place d'Italie. Ce site, qui n'est pas à proximité immédiate de toutes sources majeures de COV, est classé comme site urbain de fond par AIRPARIF, le réseau local de qualité de l'air.

Le parc instrumental était composé de plusieurs systèmes analytiques permettant de réaliser une spéciation fine d'une large gamme de COV. Deux analyseurs portables, des chromatographes en phase gazeuse couplés à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) en mode on-line, ont permis la mesure de nombreux hydrocarbures primaires, dont des alcanes, des alcènes, des alcynes et des composés aromatiques, avec une résolution temporelle de trente minutes.

En complément, la mesure de COV fonctionnalisés (oxygénés, azotés...) a été réalisée par PTR-MS (*Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry*) avec une résolution temporelle d'une minute. Ces mesures ont été prises en charge par le *Max Planck Institut* (Mayence, Allemagne).

3. Résultats et discussion

3.1. Évaluation des contributions de différentes sources aux teneurs ambiantes en HCNM sur trois sites urbains français (Marseille, Lille, Grenoble) pendant une durée de un an

3.1.1. Modélisation CMB

Le modèle *Chemical Mass Balance* (CMB) est un modèle sources-récepteur qui impose à l'utilisateur de fournir, en plus des concentrations mesurées pour les composés, les profils de composition de l'ensemble des sources. Il nécessite donc une bonne connaissance de l'aire d'étude et des sources susceptibles d'influencer les teneurs sur cette aire. Les données d'entrée du modèle seront donc :

- les profils des sources influençant le site récepteur : ils sont constitués des fractions massiques des différents composés mesurés pour une source considérée ;
- les mesures au site récepteur : les teneurs ambiantes en COV mesurées au site récepteur.

Les données de sortie du modèle sont les contributions de chaque source aux teneurs ambiantes mesurées.

Tableau 1.
Références bibliographiques
des profils de sources utilisés pour le CMB
et pour l'identification des facteurs modélisés par le PMF.
Source profile references used for CMB modelling
and for attribution of PMF modelled factors.

Type de source	Références bibliographiques
Échappements automobiles	[4]
Évaporation d'essence	[5] [6] [7] [8] [9]
Fuites de gaz	[10] [11]
Chauffage domestique	[10]
Source biotique	[12]
Usage de solvants	[6] [13] [14] [15] [8]
Imprimerie	[16]
Usine de production de polychloroprène	[3]
Usine de production d'acide aminé	[3]

Les profils communs utilisés pour les modélisations CMB proviennent de la bibliographie (Tableau 1). Pour une activité (source d'émission) donnée, la moyenne des profils disponibles est considérée lorsque ces profils sont relativement semblables. Les incertitudes alors associées à ces nouveaux profils sont définies comme étant les coefficients de variations (CV) de la fraction massique de chacune des espèces. À l'opposé lorsque les profils associés à une même source, sont très différents, il a été jugé plus judicieux de ne pas les fusionner (quatre profils différents pour la source « chauffage domestique » par exemple). Il existe donc plusieurs profils utilisables pour une même activité lors des modélisations. Au final, les profils des sources « échappement automobile », « évaporation d'essence », « fuites de gaz », « usage de solvants », « chauffage domestique » et « imprimerie » sont issus de la bibliographie [3].

Certains sites d'étude étant influencés par des activités industrielles, il a fallu établir des profils spécifiques. Ainsi, deux profils particuliers ont été établis à partir de données de concentrations mesurées sur le site industriel, à partir de teneurs ambiantes extrêmes mesurées et compte tenu des connaissances des procédés concernés.

3.1.2. Modélisation PMF

Le modèle *Positive Matrix Factorization* (PMF) est un modèle sources-récepteur basé sur le principe de la conservation de la masse pour relier de manière linéaire les concentrations mesurées sur le site récepteur aux contributions de facteurs comparables à des profils de sources, mais contrairement au CMB, sans connaissance *a priori* de ces profils. Cette approche requiert toutefois un nombre d'observations important pour converger vers une solution stable et significative.

Pour chaque site, les données d'entrée comprennent les concentrations des espèces mesurées (listées

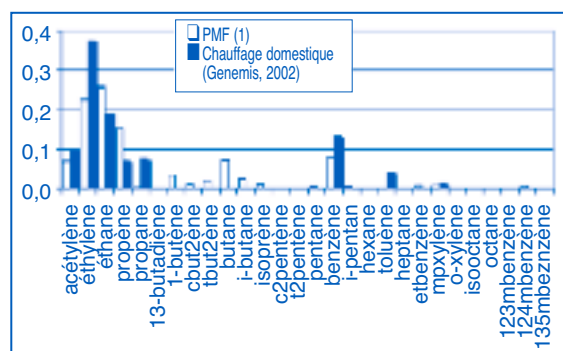


Figure 1.

Composition normalisée du facteur modélisé par le PMF pour les données hivernales de Grenoble ($F_{peak} = 0,0$).
Normalized source composition profile modelled by PMF for the winter data set of Grenoble ($F_{peak} = 0,0$).

Figure 1) pour l'ensemble des observations. Une matrice des incertitudes associées aux données est également requise. Sur la base de travaux de mise au point analytique [16] l'incertitude a été fixée à 10 % de la concentration mesurée pour l'ensemble des composés.

La difficulté dans le paramétrage du PMF est le choix du nombre de facteurs. Plusieurs essais sont donc nécessaires pour déterminer le nombre optimal sur la base de l'évolution d'indicateur de la qualité de sortie du modèle et de la significativité des profils obtenus. Dans l'analyse présentée ci-après le nombre optimal de facteurs est de 7.

Les profils obtenus, dont un exemple est présenté Figure 1, sont alors analysés en se rapprochant de profils connus de la littérature.

Pour les trois sites étudiés, les profils « échappement automobile », « évaporation essence », « fuites de gaz » et « biogénique » sont communément obtenus pour les données estivales et hivernales. Le profil « chauffage domestique » est identifiable assez nettement pour les données hivernales de Grenoble et Strasbourg. Le profil « usage de solvants » se distingue pour Strasbourg et Marseille mais n'est pas apparent pour Grenoble. Les profils restants sont spécifiques comme celui issu d'une activité industrielle de production de chloroprène pour Grenoble ou encore de production d'acide-amino pour Marseille. Les données de Strasbourg permettent de mettre en évidence une activité d'imprimerie avec l'usage de solvants particuliers.

Les contributions relatives de ces facteurs modélisés sont discutées dans la section suivante en comparaison avec les contributions modélisées par le CMB.

3.1.3. Comparaison des modélisations CMB et PMF et analyse critique

Le Tableau 1 présente l'ensemble des contributions évaluées par les modèles CMB et PMF sur les

trois sites d'étude et les incertitudes associées à ces contributions. L'incertitude associée à la contribution moyenne de chaque source est déterminée par l'écart type des contributions sur l'ensemble des observations.

L'application du modèle CMB a permis d'affirmer que, quel(le) que soit la saison ou le site de mesure, la source « échappement automobile » est toujours majoritaire (35,4 à 61,4 % des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution. La source « évaporation d'essence » est la deuxième source la plus importante : elle présente logiquement une contribution renforcée en été. *A contrario* et assez logiquement, la contribution de la source « chauffage domestique » n'est quantifiable que pendant la période hivernale. En dernier lieu, la contribution relative de la source biogénique reste limitée (entre 0,7 et 2,4 %) même en période estivale, ceci pouvant toutefois s'expliquer par le fait qu'un seul composé (isoprène) parmi les espèces mesurées est issu de sources biogéniques.

Lors de l'utilisation du modèle PMF, la plupart des résultats du modèle CMB ont été confirmés. Globalement, la majorité des facteurs modélisés par

le PMF a pu être associée à des sources connues. De manière comparable à ce qui a été évalué par la modélisation CMB, la part relative de la source « échappement automobile » s'est révélée être prépondérante (selon le site entre 30 et 37 % en période hivernale et entre 22 et 41 % en période estivale). La source « évaporation d'essence » est, elle aussi, significative mais avec une contribution limitée entre 8 et 19 %. Concernant la source « chauffage domestique », seules les modélisations effectuées sur les jeux de données du site de Grenoble ont permis de calculer une contribution qui a été évaluée à 11 %. En outre, le PMF permet de discerner davantage de profils de sources et notamment l'apport de sources lointaines. En effet, une part non négligeable (entre 15 et 20 %) des teneurs mesurées a été imputée aux masses d'air transportées sur de longues distances. Ces sources distantes ont pu être discernées sur les deux analyses saisonnières de Grenoble et de Strasbourg. Il semble donc que le caractère moins urbanisé de ces deux sites implique une plus forte influence des sources lointaines et une contribution relative moins forte pour la source « échappement automobile » que celle prédite par le modèle CMB.

Tableau 2.
Contributions relatives des profils de sources modélisées par le PMF et le CMB pour les données hivernales et estivales des sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble.
Relative contributions of source profiles modelled by PMF and CMB for winter and summer data sets of Marseille, Strasbourg and Grenoble.

Source	Marseille (été)		Strasbourg (été)		Grenoble (été)	
	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)
Échappement automobile	35,4 ± 7,6	38,6 ± 24,2	46,0 ± 7,0	22,5 ± 11,8	58,9 ± 6,5	40,9 ± 21,1
Évaporation d'essence	25,6 ± 4,9	7,9 ± 5,5	22,2 ± 5,0	14,3 ± 11,3	16,4 ± 7,3	14,6 ± 8,7
Fuites de gaz	9,2 ± 4,3	13,5 ± 8,3	16,6 ± 1,6	16,7 ± 10,1	15,9 ± 5,6	34,3* ± 20,1
Biotique	0,7 ± 0,7	6,2 ± 6,4	0,8 ± 0,5	2,7 ± 2,7	2,4 ± 2,6	5,7 ± 4,9
Production de chloroprène					6,4 ± 6,6	4,6 ± 6,1
Usage solvants	20,0 ± 4,3	20,7 ± 14,0	13,1 ± 2,5	7,5 ± 7,1		
Imprimerie/encre	2,1 ± 1,6		1,4 ± 5,2			
Usine d'acide aminé	6,9 ± 1,6	10,1 ± 6,5				
Source lointaine				15,5 ± 6,7		

Source	Marseille (hiver)		Strasbourg (hiver)		Grenoble (hiver)	
	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)
Échappement automobile	41,1 ± 2,5	36,9 ± 21,5	53,8 ± 6,9	30,2 ± 15,4	61,4 ± 7,5	32,9 ± 20,1
Évaporation d'essence	21,3 ± 3,8	18,9 ± 12,0	18,6 ± 4,4	9,7 ± 6,7	9,5 ± 1,0	19,8 ± 11,0
Fuites de gaz	14,6 ± 4,7	14,2 ± 9,5	18,7 ± 2,4	19,1 ± 11,0	17,4 ± 3,7	30,5* ± 22,1
Chauffage domestique	0,3 ± 1,2		3,3 ± 4,4		9,5 ± 4,8	11,1 ± 6,1
Production de chloroprène					2,1 ± 1,6	5,8 ± 9,6
Usage solvants	9,3 ± 1,7	20,4 ± 9,6	5,2 ± 0,9	8,3 ± 6,3		
Imprimerie/encre	3,8 ± 1,0		0,5 ± 1,9	8,5 ± 9,3		
Usine d'acide aminé	9,6 – 2,9	9,6 ± 7,6				
Usine de caoutchouc				3,4 ± 4,8		
Source lointaine				20,8 ± 13,0		

* Source lointaine confondue avec fuites de gaz.

À partir de l'ensemble des résultats obtenus sur les trois sites, l'adéquation entre les contributions calculées par les deux modèles est très variable selon les sources. Néanmoins le principe même du CMB a pour conséquence qu'il se limite à déterminer la contribution des profils de sources définis au préalable de manière exhaustive. Ainsi les sources « usage de solvants », « chauffage domestique », « fuite de gaz » et les sources d'origines industrielles possèdent, aux incertitudes près, pour les deux modèles, des valeurs de contribution cohérentes. À l'opposé, les contributions de la source « échappement automobile » présentent des écarts importants avec des contributions évaluées significativement plus fortes par le modèle CMB qu'avec le modèle PMF pour les sites de Grenoble et Strasbourg tandis que les valeurs de Marseille sont quasiment identiques lorsqu'elles sont calculées par le modèle CMB et le modèle PMF. Une des explications possibles peut être l'apport de sources lointaines. En effet, les deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) sont très influencés par l'apport des sources lointaines. À noter que des modélisations CMB ont été effectuées avec l'ajout d'un profil supplémentaire relatif aux sources lointaines. Les résultats ont montré une bonne adéquation entre les résultats du modèle CMB et du modèle PMF. Il est donc probable que la contribution calculée par le CMB pour la source « échappement automobile » soit surévaluée de 10 à 15 % pour le site de Strasbourg et de 15 à 20 % pour le site de Grenoble. Pour la source biotique, les deux modèles ont confirmé une contribution significative pour la période estivale de chaque site. Cependant, le fait que le profil associé à cette source inclut d'autres composés que l'isoprène dans le modèle PMF explique la surévaluation des contributions de cette source biotique par rapport au modèle CMB.

3.1.4. Limite associée à l'utilisation des modèles sources-récepteur sur un jeu de données de COV hydrocarbonés

L'utilisation des deux modèles CMB et PMF parallèlement sur des jeux de données équivalents s'est révélée être complémentaire. En effet, chacun de ces deux modèles possède des défauts qu'il est possible de corriger par l'utilisation de l'autre modèle. Par exemple, certains facteurs évalués par le PMF sont « parasités » par des composés majoritairement quantifiés. Ceci peut générer une déformation importante du facteur et aura pour conséquence une surévaluation de la contribution de la source associée à ce facteur. Pour ce genre de source, le modèle CMB calculera des contributions certainement plus proches de la réalité. À l'opposé, l'utilisation du modèle PMF permettra de s'assurer que toutes les sources majeures sont prises en compte lors des modélisations CMB. En outre le PMF permettra d'identifier ces sources. Compte tenu des explications avancées pour expliquer les différences observées, il conviendra de favoriser les résultats de l'un ou l'autre des modèles à partir de l'expérience acquise par l'utilisateur.

Néanmoins, les résultats des contributions quantifiées à partir des données issues des AASQA, sont assez proches selon les sites et en accord avec ce qui est habituellement évalué dans la littérature [17, 18] à ceci près que certains sites peuvent être soumis à des influences industrielles locales et que le modèle PMF permet de mettre en évidence l'apport de sources lointaines. Le profil « Fuite de gaz » contribuant significativement de manière surprenante est souvent associé au profil source lointaine. En effet, les espèces marquées pour ces profils sont similaires à savoir des espèces (éthane, propane) à longue durée de vie qui ont donc tendance à s'accumuler dans l'atmosphère [19].

Dans tous les cas, les résultats dépendent de la consistance de la base de données. D'une part, le nombre d'observations doit d'être important pour obtenir des résultats robustes pour le PMF. D'autre part, la diversité et la qualité des profils modélisés et leurs contributions dépendent fortement du choix des espèces mesurées.

Avec l'évolution des moyens analytiques, l'application de ces modèles sur une liste d'espèces plus larges, intégrant notamment davantage de traceurs spécifiques de sources (sources lointaines ou biogéniques) permet d'affiner l'identification la plus exhaustive possible des sources. Le cas d'étude suivant porte également sur des mesures en zone urbaine mais avec une liste d'espèces plus ciblées.

3.2. Évaluation des contributions de différentes sources aux teneurs ambiantes en COV lors d'une campagne d'un mois menée au printemps 2007 sur un site de Paris

Le modèle sources-récepteur PMF, a été appliqué sur un jeu de données composé de la mesure horaire (soit 453 échantillons) de 21 COV comprenant des alcanes, des alcènes, des composés aromatiques, des composés oxygénés (acétone et méthanol) et azotés (acétonitrile). Ce modèle a permis d'extraire sept facteurs à l'origine des concentrations en COV, dont leur composition est caractéristique de la signature des sources suivantes : « échappements automobiles », « évaporation des essences », « industries lointaines », « fuite de gaz naturel », « source locale », « biogénique » et « combustion de bois ».

La détermination de la contribution des facteurs modélisés a montré la contribution majoritaire aux concentrations en COV des sources liées aux activités de trafic (39 %), ainsi que par celle identifiée comme « industries lointaines » (35 %). En outre, l'étude des variations journalières de la contribution des sources a mis en évidence la forte dépendance de l'origine des masses d'air, dans la contribution de la source « industrie lointaine ».

Dans le cadre de l'étude de la variabilité temporelle des teneurs en COV il a en effet été mis en évidence l'impact de l'origine des masses d'air sur celles-ci. Ce résultat, basé sur l'analyse des rétro-trajectoires des masses d'air et sur la variabilité des

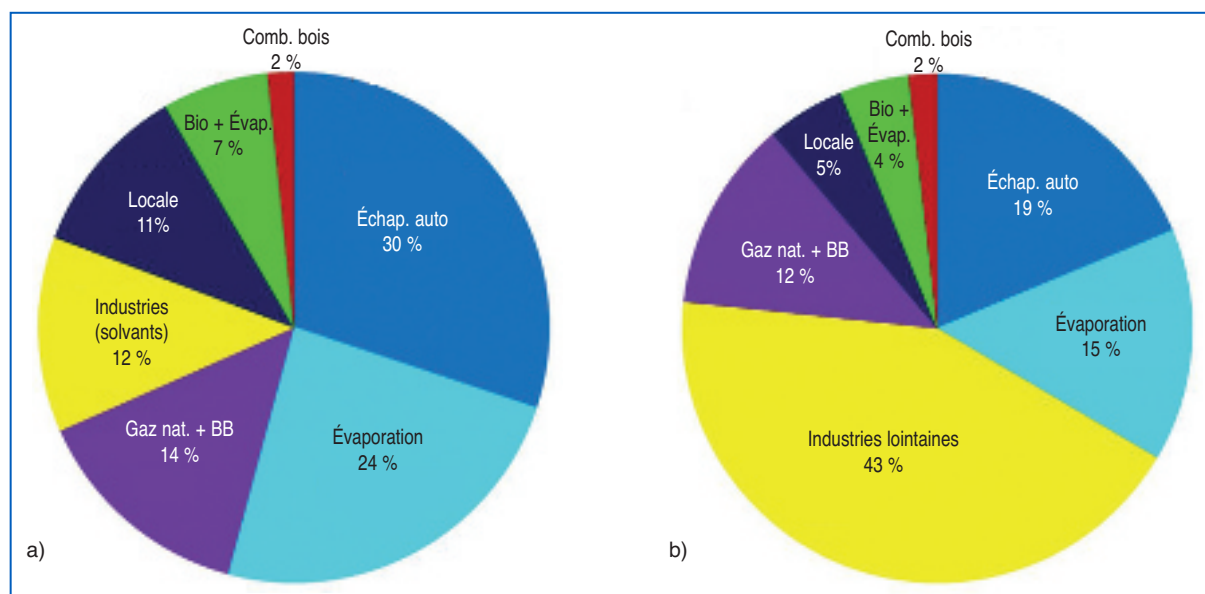


Figure 2.

Contribution relative des sources de COV modélisées,

- a) pour la période sous l'influence de masses d'air océaniques, où seule la pollution locale/régionale a été identifiée et b) pour la période sous l'influence de masses d'air continentales, où un apport continental important a été observé.

Relative contribution of modelled VOC sources

- a) during the period with oceanic air masses influence, where predominantly local/regional pollution was identified and b) during the period with continental air masses influence when an important continental contribution was observed.

composés, a en particulier révélé l'importance de la contribution des masses d'air originaires du Nord-Est du continent européen sur les teneurs des composés oxygénés (représentés ici par le méthanol et l'acétone). En revanche, les composés émis principalement par le trafic, même les composés à longue durée de vie tel que le CO, ne montraient pas de changement significatif en fonction de l'origine des masses d'air, suggérant l'origine locale/régionale de ces composés pendant la période d'étude.

La contribution des sources de COV a ainsi pu être évaluée en séparant les périodes sous l'influence de masses d'air océaniques et continentales (Figure 2).

Sous l'influence de masses d'air océaniques, la source industrielle correspond à une source mineure, contribuant à seulement 12 % des émissions de COV contre 54 % pour les émissions liées au trafic automobile, mettant en évidence que ce dernier domine l'empreinte des émissions locales/régionales des COV sur Paris.

Cependant, sous l'influence de masses d'air continentales, la source industrielle lointaine devient la source dominante, contribuant à 43 % des concentrations ambiantes de COV – contre 34 % pour les émissions liées au trafic.

Ce dernier résultat, tout à fait inédit, souligne l'importance de mesurer des espèces autres que les COV primaires classiques. En effet, la mesure des COV fonctionnalisés, tels que les composés oxygénés, qui actuellement ne font pas l'objet de mesures systématiques, ont permis dans le cadre de cette étude de pointer l'influence d'une source additionnelle

importante, laquelle n'aurait pas été identifiée avec uniquement la mesure des hydrocarbures non méthaniques.

Ainsi, il apparaît important de prendre en considération les limitations de cet outil, dont les résultats se trouvent être fortement dépendants des informations fournies en entrée du modèle. En effet à partir du modèle PMF ne peuvent être extraites que les sources dont les composés traceurs ont été intégrés aux données d'entrée. C'est pour cette raison que la source « pressing » identifiée sur Paris n'a pas été mise en évidence à partir de l'analyse PMF (le tétrachloroéthylène n'ayant pas été intégré aux données d'entrée car mesuré à plus faible résolution temporelle) mais à partir de l'analyse des variations temporelles de ce composé traceur.

Les sources identifiées et leurs contributions « locales/régionales » ont été comparées aux données de l'inventaire local d'émissions [20] et des différences significatives entre les résultats des deux approches ont été trouvées. En effet, tandis que l'inventaire assigne près de 50 % des émissions de COV au secteur lié à l'utilisation de solvant (26 % pour le secteur industriel et 22 % pour le secteur résidentiel et tertiaire), le trafic automobile ne correspondant alors qu'au deuxième secteur le plus émetteur de COV, l'inverse a été conclu dans l'étude combinant les données d'observations de terrain et les simulations à partir du modèle PMF. Il est à noter que les composés traceurs des sources liées à l'usage de solvants (principalement des composés aromatiques, tels que le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, et triméthylbenzène) contribuent aux données d'entrée

du modèle PMF. Ainsi, la différence entre les deux approches reflète les grandes incertitudes associées aux émissions du secteur lié à l'utilisation de solvant dans les inventaires d'émissions, incertitudes de l'ordre de 50 % voire beaucoup plus, du fait de la grande diversité des activités et des produits que celui-ci regroupe. De plus pour Paris, 95 % des émissions de solvant proviennent de sources dites « diffuses », augmentant fortement l'incertitude associée aux émissions de ce secteur.

Ce désaccord entre les données d'inventaires d'émissions et les résultats issus de l'analyse de la répartition des sources à partir de modèle sources-récepteur avait déjà été identifié par d'autres études réalisées en Europe [21, 22]. Selon les inventaires, les émissions liées à l'usage de solvant apparaissent comme la source dominante des émissions de COV, suivies par les émissions liées au trafic automobile, l'inverse étant conclu à partir de l'analyse établie par les modèles sources-récepteur. Cette incohérence entre les deux approches semble donc être un problème récurrent des inventaires d'émissions en ce qui concerne les émissions liées à l'usage de solvant.

Ce dernier résultat met donc en évidence l'importance de l'utilisation d'outils tels que les modèles sources-récepteur associés à des observations dans l'évaluation de la qualité de l'air, outils d'évaluation totalement indépendants et complémentaires des données d'inventaire.

4. Conclusion

La mise en œuvre des modèles sources-récepteur permet de quantifier la contribution des sources aux teneurs ambiantes en COV. Cette quantification, réalisée en considérant les concentrations globales en COV, nécessite la connaissance des profils d'émissions des différentes sources susceptibles d'influencer les teneurs sur l'aire d'étude. Ces profils sont indispensables pour l'application du CMB et très utiles dans l'identification des profils modélisés par le PMF.

Ces modèles conduisent à un bilan quantitatif général des contributions à moyen terme sur l'ensemble des sites équipés d'analyseurs de COV, permettant par ailleurs la confrontation des résultats et leur validation, mais aussi leur élargissement à d'autres sources en tenant compte des spécificités locales.

Les traitements de type sources-récepteur constituent une approche efficace pour la caractérisation des sources des composés organiques précurseurs de l'ozone. Ils permettent, d'une part, d'aboutir à une meilleure connaissance de la nature des sources (origine, composition) et, d'autre part, d'évaluer leurs principales caractéristiques d'évolution sur différentes bases d'espace et de temps, généralement pas accessibles au travers des inventaires d'émissions.

Les données d'inventaires d'émissions sont des données d'entrées cruciales pour les modèles déterministes de prévisions. L'élaboration des inventaires reste extrêmement difficile pour certaines familles de polluants comme les COV et en particulier pour les sources diffuses comme l'usage de solvants. L'application des modèles sources-récepteur constitue une approche complémentaire intéressante pour une analyse critique de ces inventaires.

Remerciements

- AIRPARIF, l'ASPA, ATMO PACA et ATMO Rhône-Alpes pour la fourniture de données.
- Le Ministère en charge de l'environnement et l'ADEME pour leur soutien dans le cadre du LCSQA.
- B. Bonsang, J. Sciare, R. Sarda-Estève et O. d'Argouges (LSCE, Gif-sur-Yvette, France) pour discussion.
- L'équipe de J. Williams (Max Planck Institut, Mayence, Allemagne) pour les mesures par PTR-MS.
- Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) pour leur soutien lors de la campagne.
- CNRS, CEA, ANR et la Région Ile-de-France pour leur soutien financier.

References

- [1] Directive n° 2002/3/CE du 12/02/02 relative à l'ozone dans l'air ambiant. *Journal officiel des Communautés européennes* 2002 ; L67/14-L67/30.
- [2] Badol C, Borbon A, Locoge N, Leonardis T, Galloo JC. An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2004 ; 378 (7) : 1815-27.
- [3] Troussier F. Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine. Université des Sciences et Technologies de Lille. PhD Thesis, École des Mines de Douai 2006 : 351.
- [4] Fontaine H, Galloo JC. Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulation and new data. Technical report, Department of Chemistry and Environment, École des Mines de Douai, Douai, France. Final report PRIMEQUAL-PREDIT 1999, March 2002.
- [5] Harley RA, Hanningan MP, Cass GR. Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere. *Environmental Science and Technology* 1992 ; 26 : 2395-408.
- [6] Scheff PA, Wadden RA. Receptor modeling of volatile organic compounds: 1. Emission inventory and validation. *Environmental Science and Technology* 1993 ; 27 (4) : 617-25.
- [7] Duffy BL, Nelson PF, Ye Y, Weeks IA. Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmospheric Environment* 1999 ; 33 (2) : 291-307.
- [8] Watson JG, Chow JC, Fujita EM. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 2001 ; 35 (9) : 1567.
- [9] Hellen H, Hakola H, Laurila T. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60 degrees N, 25 degrees E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. *Atmospheric Environment* 2003 ; 37 (11) : 1413-24.
- [10] GENEMIS Emission dataset, Institute for Energy Economics and rational use of energy, Stuttgart University.
- [11] Passant NR. Source inventories and control strategies for VOCs. Volatile organic compounds in the atmosphere. Ed. R.E. Hester & R.M. Harrison, 1995, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK : 51-58.
- [12] Simon V, Dumergues L, Ponche JL, Torres L. The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of The Total Environment* 2006 ; 372 (1) : 164-82.
- [13] Fujita E, Watson JG, Chow JC, Magliano KL. Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco Bay Area. *Atmospheric Environment* 1995 ; 29 (21) : 3019-35.
- [14] Scheff PA, Chung J, Wadden RA. Development of ozone-precursor relationships using VOC receptor modeling. *Atmospheric Environment* 1996 ; 30 : 3167-79.
- [15] Lawrimore JH, Aneja VP. A chemical mass balance analysis of nonmethane hydrocarbon emissions in North Carolina. *Chemosphere* 1997 ; 35 (11) : 2751-65.
- [16] Badol C. Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. Doctorat, École des Mines de Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005 : 270 p.
- [17] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 2004 ; 38 (25) : 4243-63.
- [18] Latella A, Stani G, Cobelli L, Duane M, Junninen H, Astorga C, Larsen BR. Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal Of Chromatography* 2005A ; 1071 (1-2) : 29-39.
- [19] Buzcu B, Fraser MP. Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 2006 ; 40 (13) : 2385-400.
- [20] AIRPARIF. Bilan 2008 des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en Ile-de-France (sur la base de données des références de l'année 2005), 2009.
- [21] Niedojadlo A, Becker KH, Kurtenbach R, Wiesen P. The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling. *Atmospheric Environment* 2007 ; 41 (33) : 7108-26.
- [22] Lanz VA, Hueglin C, Buchmann B, Hill M, Locher R, Staehelin J, Reimann S. Receptor modeling of C2-C7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993-1994 and 2005-2006. *Atmos. Chem. Phys.* 2008 ; 8 (9) : 2313-32.

