ARTICLES

Développement d'une méthodologie *sources-récepteurs* pour la caractérisation des sources des COV dans l'air ambiant

Developing a *source-receptor* methodology for the characterization of VOC sources in ambient air

Agnès BORBON*, Caroline BADOL**, Nadine LOCOGE**

Résumé

Depuis 2001, en France, une surveillance continue d'une trentaine d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM), principaux composés organiques volatils précurseurs de l'ozone, est conduite dans certaines grandes agglomérations. L'importance des données recueillies et leur exploitation doit permettre à terme d'établir un bilan qualitatif et quantitatif détaillé des sources d'hydrocarbures nécessaire à la mise en place des stratégies de régulation des émissions et à l'évaluation *a posteriori* des actions conduites. Ce travail a pour but de présenter les fondements et les apports d'une méthodologie originale dite *sources-récepteurs* dans la caractérisation des sources des HCNM au travers de différents cas d'étude. Il s'agit d'une approche statistique et diagnostique, adaptable et transposable en tout site, et qui intègre la dynamique spatio-temporelle des émissions. Les méthodes de recherche et d'identification des sources combinent des approches complémentaires descriptives ou plus complexes : 1) approche univariée au travers de l'analyse des séries chronologiques et des roses de concentrations, 2) approche bivariée au travers d'une analyse graphique des rapports et d'une caractérisation de la distribution des nuages de points pour une paire de composés donnée, 3) approches multivariées avec des analyses en composantes principales sur des bases de temps judicieusement choisies. Un modèle de régression linéaire simple permet finalement d'estimer les contributions des sources tant dans leur évolution temporelle que spatiale et leur hiérarchisation.

Abstract

Since 2001, in France, a continuous monitoring of about thirty ozone precursor non-methane hydrocarbons (NMHC) is led in some urban areas. The automated system for NMHC monitoring consists of subambient preconcentration on a cooled multisorbent trap followed by thermal desorption and bidimensional Gas Chromatography/Flame Ionisation Detection analysis.The great number of data collected and their exploitation should provide a qualitative and quantitative assessment of hydrocarbon sources. This should help in the definition of relevant strategies of emission regulation as stated by the European Directive relative to ozone in ambient air (2002/3/EC). The purpose of this work is to present the bases and the contributions of an original methodology known as *source-receptor* in the characterization of NMHC sources. It is a statistical and diagnostic approach, adaptable and transposable in all urban sites, which integrates the spatial and temporal dynamics of the emissions. The methods for source identification combine descriptive or more complex complementary approaches : 1) univariate approach through the analysis of NMHC time series and concentration roses, 2) bivariate approach through a Graphical Ratio Analysis and a characterization of scatterplot distributions of hydrocarbon pairs, 3) multivariate approach with Principal Component Analyses on various time basis. A linear regression model is finally developped to estimate the spatial and temporal source contributions. Apart from vehicle exhaust emissions, sources of interest are : combustion and fossil fuel-related activities, petrol and/or solvent evaporation, the double anthropogenic and biogenic origin of isoprene and other industrial activities depending on local parameters.

** Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) – Faculté des Sciences et Technologies, Université Paris XII – 61, avenue du général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex. Correspondance : borbon@lisa-univ-paris.fr*

*** Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, École des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul, 59508 Douai Cedex 8.*

Introduction

Les composés organiques volatils (COV) émis dans l'atmosphère sont des polluants de première importance compte tenu de l'impact sanitaire avéré de certains d'entre eux et de leur implication dans la formation de l'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires toxiques [1]. Les directives européennes relatives à l'ozone dans l'air ambiant, celle du 27 septembre 1996 suivie de celle, plus récente, du 12 février 2002, préconisent la surveillance des principaux COV précurseurs d'ozone en établissant une liste de composés prioritaires dont les majoritaires sont les hydrocarbures non méthaniques (HCNM) de C_2 à C_9. Une telle surveillance doit permettre de répondre à un double objectif :

- scientifique d'une part pour une meilleure compréhension des mécanismes conduisant à l'accroissement de l'ozone troposphérique en établissant les relations entre les émissions de COV et leurs effets « premiers » que sont les concentrations,
- politique d'autre part pour la définition de stratégies de réduction des émissions conduisant à une régulation des sources prépondérantes et à l'évaluation des effets des actions conduites.

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 techniques de mesure *ad hoc,* initié par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) et le ministère de l'Environnement, et coordonné par le Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA). Le développement analytique [2, 3] a concerné l'analyseur d'hydrocarbures commercialisé par la société Perkin Elmer. Cet analyseur est constitué d'une unité de préconcentration/thermodésorption (Turbomatrix) avec un piège multiadsorbants suivi d'un analyseur chromatographique bidimensionnel avec une détection par ionisation de flamme (FID) [4]. Depuis 2001, exception faite des analyseurs automatiques des composés aromatiques (BTEX), cinq Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) sont équipées de cet analyseur dont la réception technique garantissant les performances analytiques a été assurée par l'École des mines de Douai. Ces AASQA assurent une surveillance quasi continue de plus d'une trentaine d'HCNM sur quelques sites du territoire. Les traitements des données recueillies doivent permettre à moyen terme d'établir un bilan des sources par l'utilisation d'outils de traitement adaptés. Les outils dits *sources-récepteurs,* statistiques et diagnostiques, permettent d'y répondre en n'utilisant qu'un nombre limité de facteurs (qui ne sont autres que les concentrations en polluants mesurés au site récepteur).

L'objectif de cette étude est de proposer de tels outils et d'en présenter les fondements et les apports dans la caractérisation des sources des HCNM au travers de différents exemples d'application sur quatre sites instrumentés de typologie variée décrits dans le tableau 1. Ces outils ont l'avantage d'être adaptables et transposables à d'autres zones d'étude. Cette caractérisation spatiale et temporelle passe d'abord par une identification des sources puis par l'évaluation de leurs contributions relatives aux teneurs ambiantes observées. Une analyse critique des outils dédiés à cette caractérisation est également menée.

Identification des sources de COV

2.1. Outils univariés

2.1.1. Analyse temporelle : séries chronologiques

La distribution des composés gazeux atmosphériques dans la troposphère résulte de la combinaison entre les processus chimiques de formation ou de destruction et les processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés. Ainsi, les facteurs déterminant les distributions temporelles des COV sont : les changements dans l'intensité et la composition des sources d'émission, la convection et/ou l'advection des masses d'air au travers, par

Tableau 1.
Caractéristiques des stations de mesure des COV urbaines et rurales.
Characteristics of the urban and rural VOC measuring stations.

Type de station	Localisation	Année	Outil	Fréquence	Médiane/moyenne de la somme des 31 COV* en µg/m³
Urbain de proximité de trafic	Lille : Liberté 50°37'N-3°2'E	1997-1999	On-line Turbomatrix GC/FID	Horaire	**74,8 / 126**
Périurbain	Lille : Fives 50°37'N-3°2'E	1999-2001		Horaire	**34,7 / 49,5**
Urbain sous influence industrielle	Dunkerque 51°0'N-2°18'E	2002-2003		Horaire	**25,5 / 38,7**
Rural (réseau EMEP)	Col du Donon 48°30'N-7°8E	Depuis 1992	Off-line : canisters AutoTCT GC/FID	2 fois par semaine Prélèvement : 4 heures	**7,5 / 11,1**

* 1-butène, éthane, éthylène, acétylène, propane, propène, n-butane, i-butane, isoprène, trans-2-butène, cis-2-butène, 1,3-butadiène, 1-hexène, n-pentane, i-pentane, 1-pentène, cis-2-pentène, trans-2-pentène, éthylbenzène, n-hexane, n-heptane, n-octane, i-octane, benzène, toluène, m+p-xylènes, o-xylène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,2,3-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène.

exemple, des variations de la hauteur de la couche de mélange, les processus de destruction, majoritairement par le radical OH. Les profils de distribution des composés permettent donc de rendre compte, dans un premier temps, de l'action combinée de ces facteurs et, dans une certaine mesure, de l'empreinte des sources. L'analyse des distributions temporelles des HCNM est menée sur la base de la saison et de l'heure qui sont les échelles de temps de variation des émissions.

Profils saisonniers de variation

Une méthode descriptive simple et appliquée aux données de concentrations est la méthode des moyennes mobiles [5]. Étant donné l'ensemble des concentrations d'un composé i C_1, C_2, ..., C_n, n le nombre de jours de mesure, les moyennes mobiles d'ordre α et centrées sur le $(\alpha/2)^e$ jour du composé i sont obtenues par la suite des moyennes arithmétiques :

$$\frac{C_1 + C_2 + \ldots + C_{15}}{\alpha}, \frac{C_2 + C_3 + \ldots + C_{16}}{\alpha}, \ldots, \frac{C_{n-15} + C_{n-14} + \ldots + C_n}{\alpha}$$

Cette méthode permet de lisser la série en question en amortissant les petites variations entre les données et en ne gardant que la tendance générale. Le choix de la valeur de α dépend du nombre de données de la série temporelle examinée. Dans notre cas, les moyennes mobiles sont d'ordre 15 et centrées sur le 8e jour. À titre d'exemple, la figure 1, p. 492 présente les profils saisonniers de l'isoprène et de l'isopentane sur le site de Liberté et de l'éthylène sur les quatre sites [6, 7]. Trois types de profils sont observés :

1. un profil de variation cyclique marqué par des valeurs maximales de fin d'hiver (janvier-février) et des valeurs minimales de fin d'été (juillet-août) illustré par l'éthylène sur les sites urbain de Fives et rural du Donon. L'éthylène peut être considéré de manière générale en zones urbaine et périurbaine (hors influence industrielle) comme un produit de combustion [6]. L'éloignement croissant des sites par rapport aux sources d'émission induit la prise d'importance des processus dispersifs et photochimiques en été, notamment pour les composés les plus réactifs tels que l'éthylène, impliquant une baisse estivale des teneurs. De plus, le renforcement des émissions hivernales (par exemple le chauffage domestique) intensifie ces variations saisonnières ;

2. un profil de variation cyclique pour l'isoprène avec, à l'inverse du précédent, des maximums d'été non seulement sur le site de Liberté mais aussi sur les autres sites (non présentés ici). Des émissions biogéniques croissantes, dépendantes de la température, du niveau d'ensoleillement et de la densité foliaire [8], expliquent l'augmentation de ses teneurs en été ;

3. un profil de variation indépendant de la saison illustré par l'isopentane et l'éthylène sur le site urbain de Liberté et sur le site périurbain de Dunkerque. L'absence de variation saisonnière traduit la prise d'importance géographique ou saisonnière de certaines sources : industrielles à Dunkerque pour l'éthylène, n'étant elles-mêmes animées d'aucune évolution saisonnière, et déjà décrite dans la littérature sur un site de typologie identique [9]. Elle traduit aussi l'évaporation des essences ou des solvants en été pour l'isopentane, ce dernier étant un constituant majoritaire de la fraction organique volatile des essences [10]. Cette absence traduit aussi l'influence minime des processus de déplétion des COV lorsque les distances sources-récepteurs sont faibles ; c'est le cas, par exemple de l'éthylène à la station Liberté (Figure 1, p. 492).

Profils journaliers de variation

Pour l'étude des profils journaliers, la représentation graphique choisie est le diagramme en boîtes à moustaches. Cette représentation permet de réunir les principales caractéristiques d'une variable numérique en utilisant les quartiles. Pour un composé i, chaque boîte correspond à une heure de la journée.

Trois comportements types peuvent être identifiés au regard des variations horaires des teneurs ambiantes pour cinq composés (Figure 2, p. 493) :

1. un profil caractérisé par une double hausse intense des niveaux de concentrations le matin (07:00-09:00) et en fin d'après-midi (17:00-20:00) correspondant aux heures de pointe du trafic automobile, illustré par le benzène et l'isoprène en hiver sur le site de Liberté et par l'éthylène à Dunkerque. Cette courbe est caractéristique des composés pour lesquels le transport routier constitue la principale source d'émission. Dans le cas de Dunkerque, l'écart important moyenne/médiane, au-delà même du percentile 75, et combiné à la constance de l'espace interquartile (P25 à P75) traduit l'influence de fortes teneurs enregistrées à une faible fréquence et impliquant une variation de la moyenne sans que la médiane ne soit affectée. Ce comportement est celui des composés émis par certaines activités industrielles mais dont l'influence est limitée par des directions de vents dominants n'entraînant que rarement leurs panaches d'émission vers le site récepteur ;

2. un profil caractérisé par une hausse des concentrations aux premières heures de la journée, des minimums de concentrations en milieu d'après-midi (14:00-16:00), une hausse des concentrations en début de soirée et des niveaux nocturnes stables, illustré par l'éthane. Ce comportement peut être associé aux fuites de gaz naturel [11]. Ces dernières, dans l'hypothèse d'émissions constantes et diffuses sur une base de 24 heures aux latitudes moyennes [12], associées à la variation journalière de la hauteur de la couche de mélange, régissent la distribution des concentrations en éthane. En effet, l'augmentation de la hauteur de la couche de mélange au cours de la journée a pour effet une amélioration des processus de dilution entraînant cette baisse des teneurs enregistrée pour le milieu d'après-midi ;

3. un profil caractérisé pour l'isoprène par une première hausse des teneurs en début de matinée se poursuivant graduellement tout au long de la journée en été. Il s'explique par la dualité de ses deux sources : les émissions de gaz d'échappement automobile et la source biogénique [13].

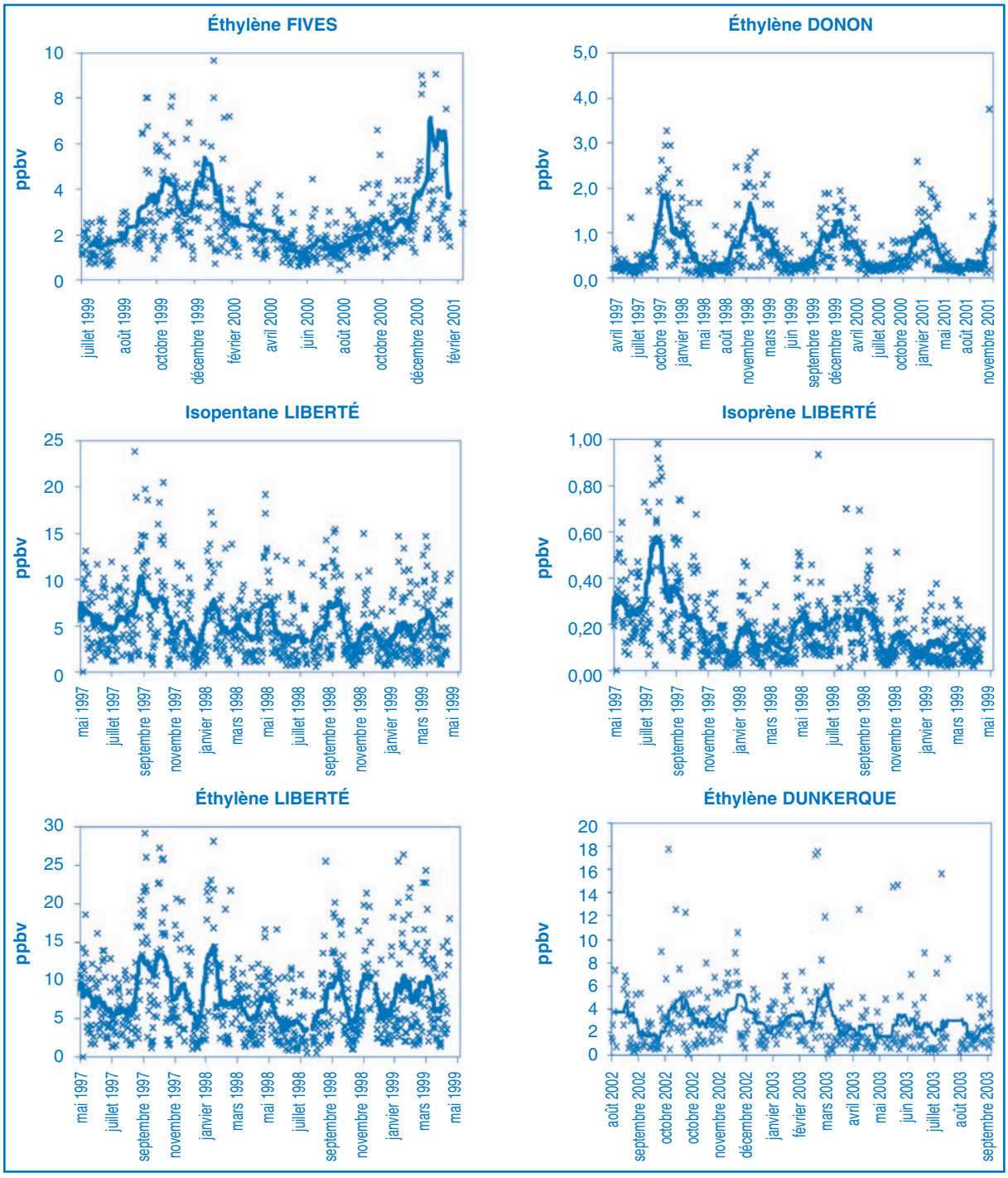


Figure 1.
Profils saisonniers de variation des teneurs en éthylène, isopentane et isoprène sur différents sites.
Seasonal profiles of ethylene, isopentane and isoprene concentrations at different sites.
(Sources : Borbon, 2002 [6], Badol, 2005 [7], École des mines de Douai)

Analyse spatiale : roses des polluants

La répartition géographique particulière des sources et, par exemple, des grandes sources ponctuelles (GSP) peut permettre une discrimination spatiale de l'origine des composés. Le site de Dunkerque est caractérisé par une implantation industrielle importante avec des GSP essentiellement concentrées dans un secteur ouest/nord-est par rapport au site de mesure et des sources urbaines dans un secteur est/sud-ouest [7]. Ainsi, l'analyse des concentrations suivant la direction du vent s'avère adaptée à l'exploitation d'un tel jeu de données. La rose de pollution est établie pour 36 directions de vents *d* représentées. La moyenne des teneurs horaires du composé considéré est calculée pour les directions de vents de *d–5°* à *d+4°* (les données relatives aux vitesses de vent inférieures à 1 $m.s^{-1}$ ont été exclues).

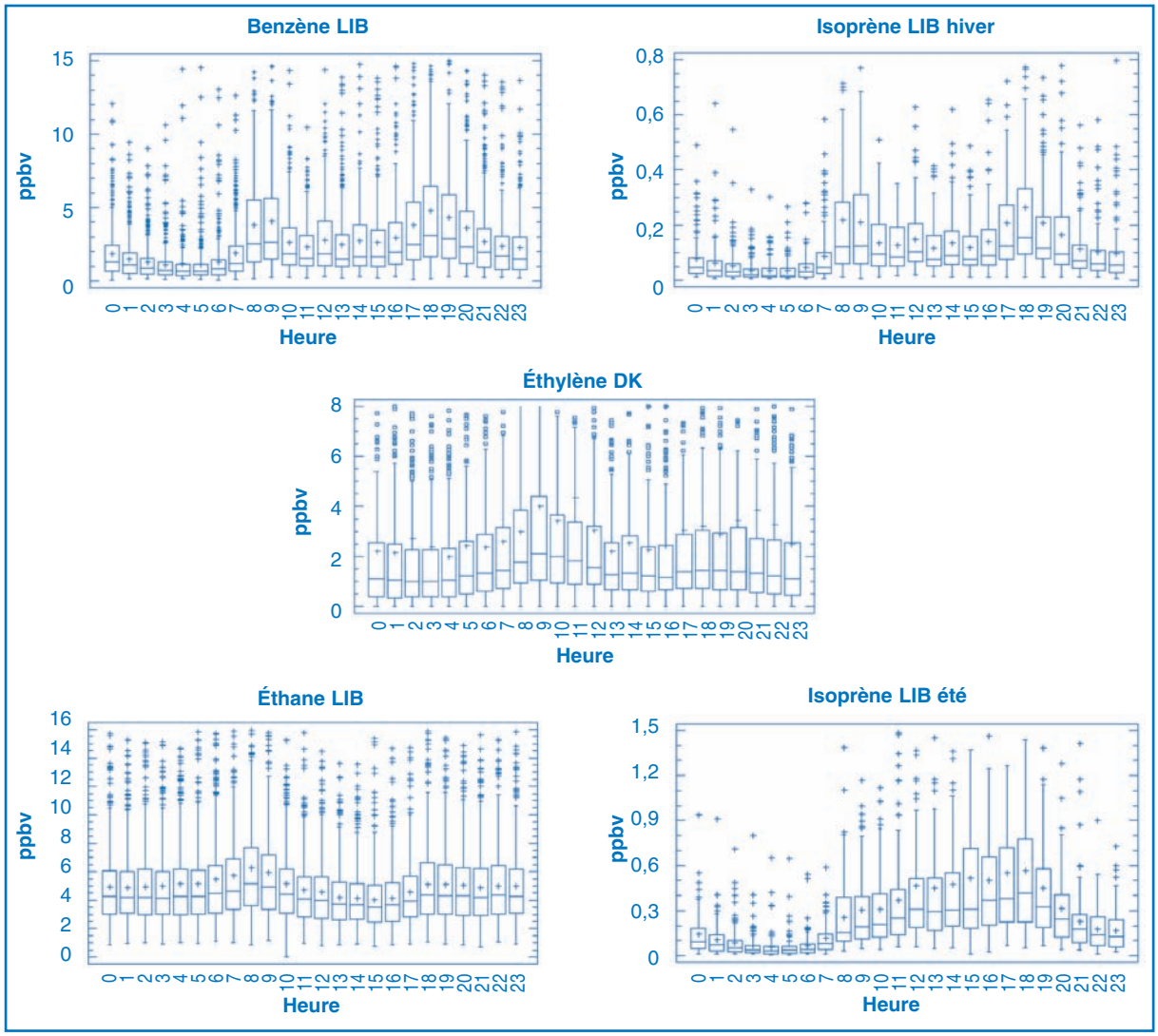


Figure 2.
Profils journaliers de variation des teneurs en benzène, éthane, isoprène et éthylène sur le site de Liberté (LIB) et Dunkerque (DK).
Diurnal profiles of benzene, ethane, isoprene and ethylene concentrations at Liberté (LIB) and Dunkerque (DK) stations.
Pour une boîte donnée, les limites supérieures et inférieures représentent respectivement les percentiles 75 et 25.
La croix matérialise la médiane. La barre horizontale intérieure représente la moyenne.
(Sources : Borbon, 2002 [6], Badol, 2005 [7]), École des mines de Douai)

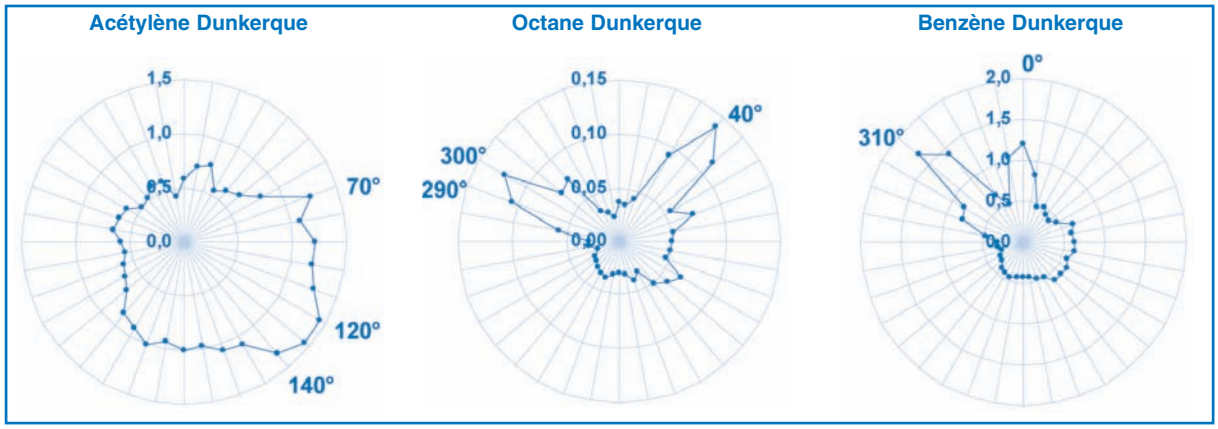


Figure 3.
Roses de pollution de quelques composés sur le site de Dunkerque (concentration moyenne par direction de vent, en ppb).
Wind pollution roses for some compounds at Dunkerque station (mean concentration per wind direction, in ppb).
(Source : Badol, École des mines de Douai, 2005 [7])

Au regard de la figure 3, deux types de roses de pollution se distinguent :

- **des roses de pollution relativement uniformes** avec une augmentation régulière des teneurs dans un secteur situé entre l'est et le sud-ouest. C'est le cas de l'acétylène et des COV provenant essentiellement de sources urbaines et, plus particulièrement, des émissions par le trafic, les grandes voies de circulation se situant dans la zone est/sud-ouest ;
- **des roses de pollution très contrastées** avec de fortes hausses des teneurs pour des directions de vent ciblées. C'est le cas du benzène et de l'octane et des composés présents dans les émissions industrielles. En effet, le croisement des directions de vent pour lesquelles des hausses sensibles des teneurs ont été observées avec les compositions des profils en COV des émissions pour l'ensemble des GSP inventoriées a permis de mettre en évidence, de manière univoque, l'origine industrielle de ces composés sur l'aire d'étude. La pointe observée pour le benzène à 0° correspond à la localisation géographique d'une activité dans le domaine de la métallurgie, et plus particulièrement, à la présence de fours à coke. Les deux pointes observées pour l'octane à 290-300° et à 40° coïncident avec le positionnement d'une raffinerie de pétrole (ou nord-ouest du site) et d'un stockage d'hydrocarbures (au nord-est du site).

Si l'utilisation d'outils univariés rend effectivement compte de l'action de la plupart des sources de COV, elle n'éclaire que partiellement sur leur variabilité temporelle et sur son incidence sur les distributions de l'ensemble des composés. En effet, les distributions des teneurs résultent non seulement de processus d'émission variables mais aussi de processus de destruction et de mélange, ces derniers pouvant masquer l'action des premiers, en particulier pour des distances sources-récepteurs importantes. Aussi, cette première approche peut elle être complétée par d'autres outils d'exploration qui permettront, dans une certaine mesure, de s'affranchir de tels processus.

Outils bivariés

Analyse graphique des rapports [6]

Calcul des rapports des teneurs ambiantes

L'étude de l'évolution des rapports des teneurs ambiantes permet d'indexer l'absence ou la présence de mouvements saisonniers dans la distribution des COV à des modifications d'intensité de leurs sources d'émission. En effet, le calcul des rapports élimine les différences provenant des processus de dilution dans l'hypothèse où le temps de transport sources-récepteurs est suffisamment court pour rendre les différences de réactivité entre les composés mineures. Cette hypothèse est vérifiée sur les sites urbains de Lille et de Dunkerque où les vitesses moyennes des vents, inférieures à 5 $m.s^{-1}$, et les distances des principales sources aux récepteurs, inférieures à la dizaine de km, conduisent à un temps de trajet sources-récepteurs de moins d'une heure ; ce temps est 2 fois inférieur au temps de vie atmosphérique du composé le plus réactif, l'isoprène (1,7 h). Par ailleurs, le choix du traceur doit se porter sur un composé faiblement réactif, d'origine unique et connue. Pour cette analyse, ce choix s'est tourné vers l'acétylène sur la base de ces considérations : 1) stabilité de l'acétylène au regard de sa chimie, en particulier avec le radical OH, 2) unicité de sa seule source significative d'émission que sont les gaz d'échappement automobile [14]. Les rapports des teneurs ambiantes COV_i/acétylène ont été comparés à ceux observés à l'émission de gaz d'échappement automobile dont la méthode de calcul est décrite ci-après.

Calcul des rapports à l'émission

Le calcul du rapport à l'émission considère le facteur d'émission (FE) du COV_i considéré (en mg/km) pour la motorisation j et la contribution (en pourcentage) f_j de cette motorisation au kilométrage annuel parcouru par l'ensemble du parc roulant.

$$\text{ratio} = \frac{\sum_j (FE_{(COV,\,j)} \times f_j)}{\sum_j (FE_{(acétylène,\,j)} \times f_j)}$$

Les données utilisées doivent être représentatives des émissions de COV dans les gaz d'échappement des véhicules circulant, au mieux, à l'échelle régionale ou, à défaut, en France avec une prise en compte des incertitudes associées. Les données utilisées ici sont les facteurs d'émission issus des travaux de Fontaine [15, 16], représentatifs des conditions moyennes de conduite en ville en France, la composition du parc du [17] et la proportion de véhicules catalysés issus des travaux de Flandrin [18]. Les contributions f_j de chaque motorisation, elles, sont variables d'une année à l'autre compte tenu de la dynamique d'évolution du parc automobile et doivent être réactualisées. À titre d'exemple, le tableau 2 reporte la composition du parc calculé pour Dunkerque.

Représentation graphique

Afin de permettre la comparaison des données, les teneurs ambiantes sont converties en µg/m^3 et le calcul des rapports est conduit sur les données moyennes journalières. Le calcul des incertitudes à partir des écarts types des rapports (σ_{cov}) fixe les limites inférieures et supérieures du rapport à l'émission :

$$\frac{\Delta \text{ rapport}}{\text{rapport}} = \frac{\sum_j (\sigma_{(COV,\,j)} \times f_j)}{\sum_j (FE_{(COV,\,j)} \times f_j)} + \frac{\sum_j (\sigma_{(acétylène,\,j)} \times f_j)}{\sum_j (FE_{(acétylène,\,j)} \times f_j)}$$

Dans les cas où la seule exploration visuelle des graphes ne permet pas de conclure sur les différences entre les rapports ambiants et à l'émission, le test unilatéral non paramétrique des signes (à un intervalle de confiance de 95 %) est appliqué. La figure 4 présente les évolutions saisonnières des rapports COVNM/acétylène pour plusieurs composés et pour différents sites.

Tableau 2.
Distribution estimée du parc roulant au 01-01-2003.
Estimated distribution of the running car fleet on 01-01-2003.

	Distribution du parc statique		Nombre de km moyen parcourus par an (milliers)**	Distribution du parc roulant		Répartition catalysé/non catalysés	
	Nombre de véhicules (milliers)*	%		Millions de km	%	Part des véhicules catalysés	Part des véhicules non catalysés
VP essence	17 575	51,3	10,9	191 567,5	39,5	22,8	14,6
VP diesel	11 356	33,2	18,3	207 814,8	42,8	19,5	23,8
VUL essence	1 178	3,4	8,4	9 895,2	2	1,2	0,7
VUL diesel	4 127	12,1	18,4	75 936,8	15,7	7,8	9,5
Total	*34 236*	*100*		*485 214,3*	*100*		

VP : véhicules particuliers ; VUL : véhicules utilitaires légers.
* Données du CCFA, 2004 [17].
** Répartition donnée par Flandrin, 2002 [18].

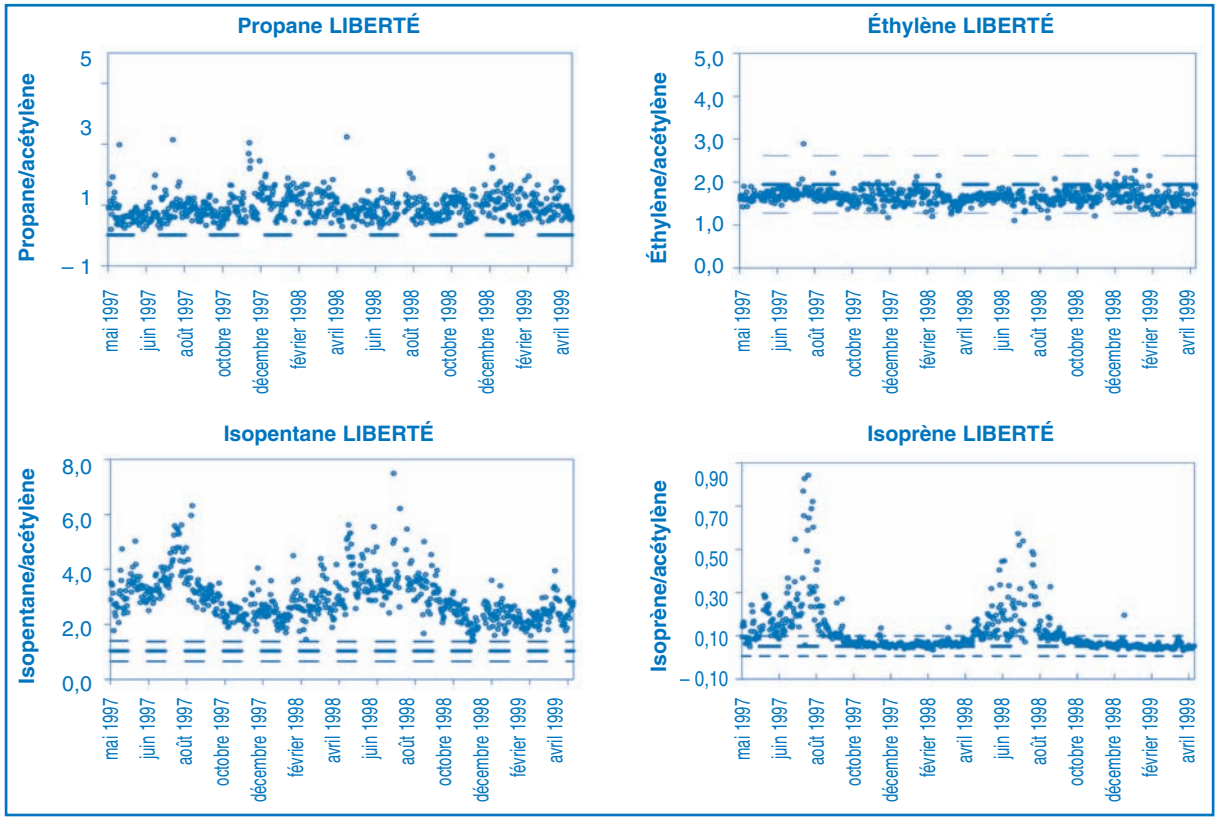


Figure 4.
Évolution saisonnière des rapports COVNM/acétylène.
Valeurs des rapports à l'émission :
propane 0,022 ± 0,005 ; éthylène 1,946 ± 0,667 ; isopentane 1,029 ± 0,373 ; isoprène 0,052 ± 0,046.
Seasonal variations of the NMVOC/acetylene ratios.
The values of the emission ratios are :
0,022 ± 0,005 for propane ; 1,946 ± 0,667 for ethylene ; 1,029 ± 0,373 for isopentane ; 0,052 ± 0,046 for isoprene.
(Source : Borbon, École des mines de Douai, 2002 [6])

Résultats et discussion

L'examen visuel des rapports révèle deux comportements caractérisés par :

- une constance des valeurs des rapports ambiants, significativement différentes ou équivalentes au rapport à l'émission ; c'est le cas, par exemple, du propane et de l'éthylène (Figure 4). L'absence de structure temporelle notable est indicatrice d'une stabilité saisonnière des émissions des composés en zone urbaine. L'équivalence entre les rapports ambiants et les rapports à l'émission pour l'éthylène indique que les émissions à l'échappement automobile constituent sa source majoritaire indépendamment de la saison sur le site considéré. À l'opposé, les valeurs significativement supérieures des rapports ambiants par rapport aux rapports à l'émission pour le propane impliquent la présence d'une source additionnelle prépondérante qui vient se superposer aux émissions des gaz d'échappement automobile que sont les fuites de gaz naturel (*voir* p. 491) ;

- une variabilité temporelle des valeurs des rapports ambiants, significativement différentes ou équivalentes au rapport à l'émission ; c'est le cas, par exemple, de l'isopentane et de l'isoprène (Figure 4). La présence de variations saisonnières est indicatrice d'une modification d'intensité des sources d'émission. Dans ces exemples, les rapports sont minimaux et constants d'octobre à avril et augmentent au début du printemps jusqu'à atteindre des maximums en août. Ces augmentations estivales sont le signe de l'apparition d'une source additionnelle l'été : les processus d'émission par évaporation des essences pour l'isopentane et les émissions biogéniques pour l'isoprène, déjà mises en évidence par l'analyse univariée de ses séries temporelles. Pour l'isopentane, d'une part, des rapports supérieurs au rapport à l'émission en hiver sont en faveur de l'existence d'une source évaporative même en hiver pour ce composé, ceci en dépit de températures plus faibles. Pour l'isoprène, d'autre part, l'adéquation de ses rapports ambiants avec ceux déduits des émissions des gaz d'échappement automobile en période hivernale indique que ces dernières constituent son unique source significative à cette période.

Distribution des nuages de points

L'analyse de la distribution des nuages de points pour une paire de composés donnée s'inspire de celle proposée par Derwent [12] à partir du tracé des concentrations d'un composé en fonction de celles d'un traceur. Ici, l'acétylène reste le composé traceur des émissions de gaz d'échappement automobile *(voir* p. 491). L'allure du nuage de points complétée d'une discrimination des concentrations en fonction des saisons ou des directions de vent renseignera alors sur la ou les origines communes de la paire de composés et sur leur variabilité spatiale et temporelle. À titre d'exemple, les graphiques des paires isoprène-acétylène, éthane-acétylène et benzène-acétylène sont présentés sur la figure 5.

Sur le site rural du Donon, l'isoprène est caractérisé par une distribution uniforme en hiver de par sa seule source liée à l'échappement automobile [12], et une distribution multiforme en été liée à l'apparition de la source biogénique. À l'opposé, l'éthane est caractérisé par un nuage de points diffus quelle que soit la saison indiquant la présence d'une source « fuite de gaz naturel » (*voir* p. 491).

Sur le site de Dunkerque, l'analyse des roses de polluants a révélé la sensibilité du jeu de données aux directions du vent. Les nuages de dispersion du benzène présentent une double orientation selon deux directions de vent principales, celle provenant de la zone urbaine de 30° à 280° et celle de la zone industrielle de 280° à 279°. Pour la première, le nuage tend vers une allure uniforme révélant sa composante « émissions d'échappement automobile ». Pour la seconde, le nuage est plus diffus avec des rapports benzène/acétylène supérieurs et variables révélant la composante « émissions industrielles ».

L'analyse des nuages de points aura, par la voie des régressions linéaires, un prolongement dans l'analyse quantitative des données.

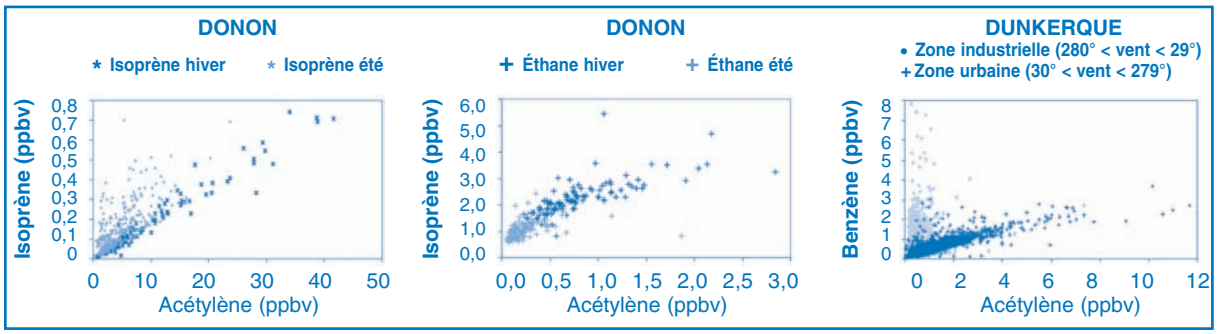


Figure 5.
Distribution du nuage de points de quelques HCNM en fonction de l'acétylène.
Scatterplots of some NMHC *vs* acetylene concentrations.

Outils multivariés :
analyses en composantes principales (ACP)

L'ACP est un outil multivarié pertinent et efficace pour examiner la structure d'un jeu de données. Son but est de mettre en évidence les associations entre des données mesurées (ou variables) généralement corrélées. L'ACP utilise les corrélations entre les variables en exprimant la plus grande part de leur variance totale par un nombre réduit de facteurs indépendants (ou composantes principales, CP) qui ne sont autres que des combinaisons linéaires des variables initiales. Les solutions d'une ACP ne sont pas uniques. Si les logiciels de traitement statistiques sur le marché permettent de réaliser des ACP, les résultats dépendront avant tout des données d'entrée et de leur mise en forme, qui pourra être guidée par leur analyse descriptive comme décrite dans les paragraphes précédents. Pour les fondements mathématiques de l'ACP, le lecteur se référera aux écrits de Hopke [19], pour le travail pré- et post-analyse aux écrits de Sirois [20]. La figure 6 formalise les principales étapes de la démarche.

Les données utilisées pour la recherche de sources par ACP se présenteront donc sous la forme d'un tableau à deux entrées :

- *les variables* qui regroupent les concentrations des polluants gazeux et les paramètres météorologiques. En effet, certains facteurs météorologiques ont une influence directe ou indirecte sur les variations des niveaux d'émission des sources. D'autres, comme la direction du vent, peuvent renseigner sur l'origine géographique d'une source et constituent ainsi une aide à l'interprétation des résultats ;
- *les observations* qui sont les valeurs relevées pour chacune des variables à Δt, pas de temps choisi pour la modélisation. L'exclusion des tranches horaires de pointe du trafic permet de s'affranchir dans une certaine mesure de l'effet dominant des variations des émissions de la circulation automobile qui pourraient masquer l'action d'autres sources.

La figure 7 présente quelques résultats d'ACP conduites sur les données de Lille et du Donon.

L'ACP conduite sur les données estivales de Liberté identifie une CP1, corrélée avec l'ensemble des hydrocarbures qui ont des facteurs d'émissions à l'échappement automobile élevés [15] ; la CP1 révèle leur origine principale liée au trafic automobile en été. Si l'isoprène est corrélé de manière significative à CP1 en été (r = 0,66), il s'associe à une composante additionnelle CP4 avec les variables température et

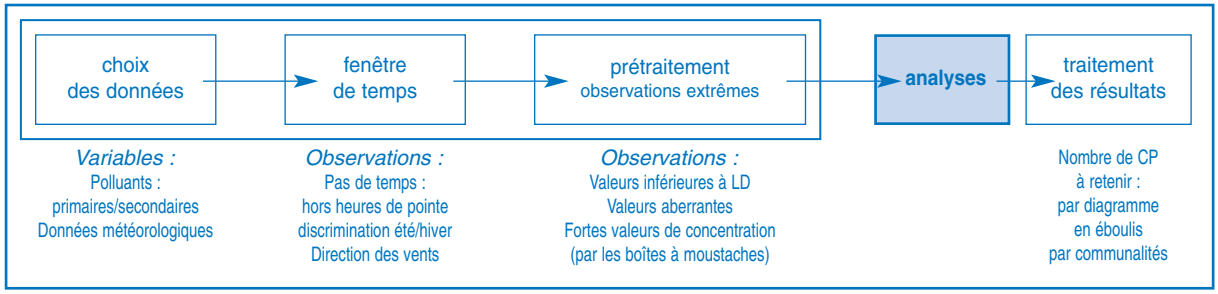
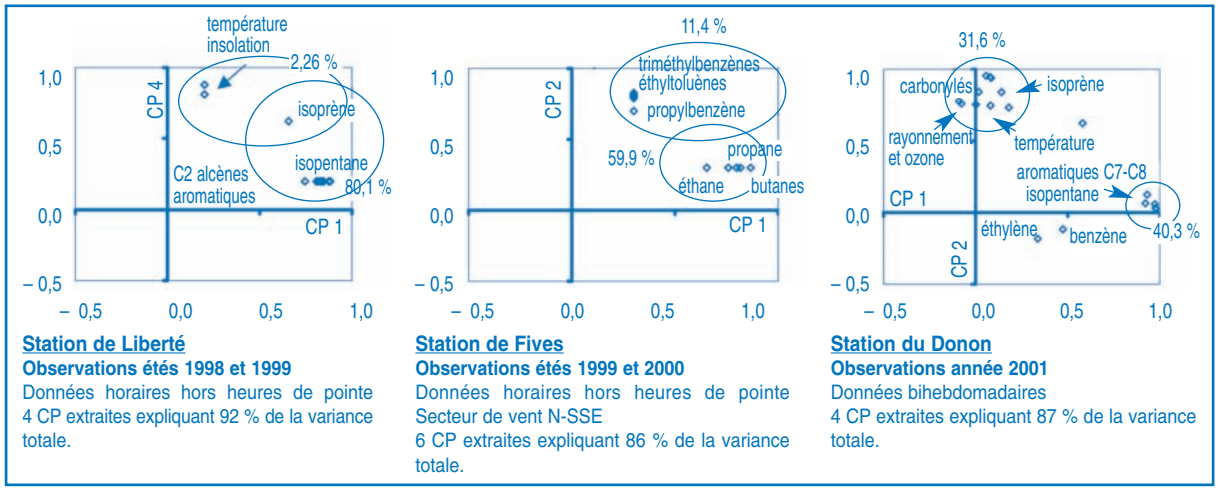


Figure 6.
Les principales étapes d'une analyse en composantes principales.
The main steps of a principal component analysis.



Station de Liberté
Observations étés 1998 et 1999
Données horaires hors heures de pointe
4 CP extraites expliquant 92 % de la variance totale.

Station de Fives
Observations étés 1999 et 2000
Données horaires hors heures de pointe
Secteur de vent N-SSE
6 CP extraites expliquant 86 % de la variance totale.

Station du Donon
Observations année 2001
Données bihebdomadaires
4 CP extraites expliquant 87 % de la variance totale.

Figure 7.
ACP sur différents sites : représentation bidimensionnelle des corrélations des variables en fonction des CP retenues.
PCA results at different sites : bidimensional representation of the correlations between variables and principal components (PC).

insolation. CP1 et CP4 mettent en évidence la double origine de l'isoprène en été : une contribution anthropique associée à une contribution biogénique dépendant des paramètres température et insolation. Sur Fives, la CP1 isole cette fois la fraction paraffinique et oléfinique légère. Elle illustre le comportement des composés associés aux sources surfaciques, dans notre cas essentiellement dominées par les fuites de gaz naturel. La CP2 met en évidence l'association des composés aromatiques lourds, à l'exception du benzène et du toluène. Cette deuxième composante révèle la contribution des émissions par évaporation des solvants en relation avec les activités industrielles environnantes au site. Au Donon, la CP1 est également corrélée aux composés qui ont, comme sur Liberté, le trafic comme source d'émission commune mais seulement les hydrocarbures à partir de C5 (isopentane et composés aromatiques à l'exception du benzène). Ces derniers présentent des gammes de réactivité avec OH intermédiaires ou importantes impliquant leur destruction plus rapide au cours de leur transport depuis les zones sources urbaines. Si la CP2 met de nouveau en évidence l'origine biogénique de l'isoprène, dépendante de la température et de l'ensoleillement, elle montre clairement l'association entre des composés primaires mais aussi secondaires comme l'ozone et les composés carbonylés, également mesurés au Donon. Cette relation résulte de l'addition de plusieurs effets corrélés à l'augmentation de la température et de l'ensoleillement : 1) des émissions de composés biogéniques (isoprène) accrues, composés très réactifs, 2) des cinétiques de réaction plus importantes conduisant à la formation de produits de dégradation secondaires carbonylés comme la méthylvinylcétone, 3) une formation de radicaux OH favorisée, conditions favorables à des concentrations en ozone élevées. Finalement, si les ACP conduites sur les données urbaines révèlent préférentiellement des associations de composés d'origine commune, les ACP en site de fond mettent également en lumière l'action de la chimie atmosphérique au cours du transport des espèces depuis les zones sources.

Contributions des sources de COV

La démarche s'appuie sur la connaissance du rapport à l'émission de gaz d'échappement automobile des composés vis-à-vis d'un traceur de l'échappement automobile, les écarts des rapports des teneurs ambiantes au rapport à l'émission (*voir* p. 496) ayant mis en évidence la contribution d'une ou de plusieurs sources additionnelles se superposant à la combustion automobile. Quantifier cet écart revient à estimer la contribution de la (des) source(s) additionnelle(s).

Principe : modèle de régression linéaire et incertitudes associées [21]

L'analyse de régression simple est un outil qui permet d'étudier et de mesurer la relation mathématique existant entre deux variables, une variable explicative (X) et une variable expliquée (Y), généralement par la méthode des moindres carrés. Cette relation est de la forme :

$$Y = \beta_0 + \beta_1.X + \varepsilon$$

où β_0 et β_1, constantes, sont les paramètres à estimer ; β_0 est l'ordonnée à l'origine et β_1 la pente de la droite d'ajustement ou de régression ; ε est un terme d'erreur que l'on cherche à minimiser.

On peut alors, par extrapolation, prévoir les valeurs estimées de Y à partir de X, étant entendu que les conditions demeurent identiques. Par analogie, le développement d'une analyse de régression entre les teneurs ambiantes d'hiver en COV (variable Y) et celles d'un traceur des émissions de gaz d'échappement automobile (variable X) permet d'estimer le rapport à l'émission représenté par l'estimateur de la pente de la droite d'ajustement β_1. L'estimateur de β_1 est ensuite appliqué aux concentrations du traceur afin de calculer les concentrations en COV liées aux gaz d'échappement. Enfin, la contribution en pourcentage des sources impliquées est calculée par comparaison des concentrations modélisées aux concentrations mesurées ; la contribution des sources additionnelles sera donc le complément à 100 % de la contribution de la source de gaz d'échappement automobile. Au préalable, deux prérequis se doivent d'être vérifiés :

1. variations de l'estimateur de β_1, rapport à l'émission : l'application de l'estimateur de β_1 aux concentrations du traceur choisi suppose que le rapport à l'émission de gaz d'échappement automobile est constant quelle que soit la saison ;

2. représentativité de l'estimateur de β_1, rapport à l'émission : les estimateurs des pentes, considérés comme représentatifs du rapport à l'émission, supposent qu'il n'y a pas d'autres sources que les émissions à l'échappement automobile participant aux concentrations des composés dans la fenêtre de temps retenue pour la modélisation. La réduction de la fenêtre de temps aux jours ouvrés de la semaine, en hiver, et dans la tranche horaire 07:00-09:00, période de pointe matinale du trafic, permet d'une part d'y répondre. D'autre part, l'élargissement de l'application à d'autres traceurs des émissions de gaz d'échappement automobile permet d'estimer l'écart des contributions par une double prise en compte des réactivités différentielles des composés au regard de la photochimie et de leurs autres sources potentielles se superposant aux transports. L'éthylène, le propène et le 1,3-butadiène sont par exemple apparus comme des traceurs potentiels des émissions à l'échappement automobile et ont été retenus sur les sites de Lille.

Finalement, les contributions des sources peuvent être calculées sur une base saisonnière et journalière. Pour la première, l'estimateur de β_1 est appliqué aux teneurs moyennes journalières des composés. Pour la seconde, l'estimateur de β_1 est appliqué aux teneurs horaires des composés.

Contributions estimées

Contribution temporelle

Sur une base saisonnière (Figure 8)

La figure 8 reporte un exemple de l'évolution temporelle de la fraction évaporative des pentènes.

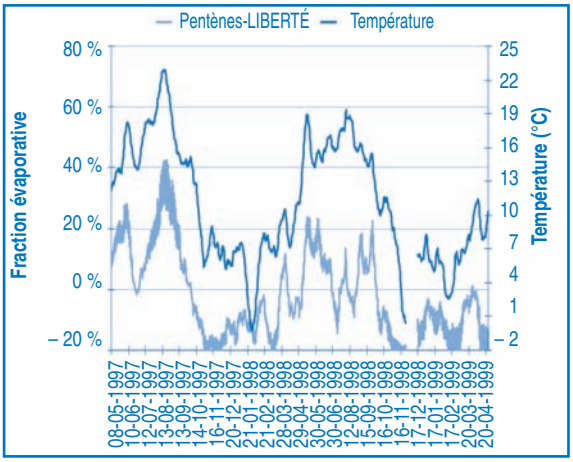


Figure 8.
Profils saisonniers de température et des moyennes mobiles d'ordre 15 de la fraction évaporative des pentènes sur l'agglomération de Lille. La partie grisée correspond à l'amplitude de cette contribution fournie par l'écart type.
Seasonal profiles of the 15-day moving averages of the pentene evaporative fraction and temperature in Lille. The grey part corresponds to the upper and lower limits of the contribution as given by the standard deviation.
(Source : Borbon, École des mines de Douai, 2002 [6])

Celle-ci devient significative dès le mois de mai et présente des maximums d'été (20 à 40 % des teneurs expliquées). Une relation statistiquement significative avec la température (coefficient de corrélation de 0,64) a été relevée. Les émissions par évaporation des essences ou liées à l'usage de solvants interviennent principalement entre mai et novembre et leur contribution est maximale en août (de 30 à 50 % des teneurs). Elles déterminent les distributions de la fraction organique en C_5-C_9. De manière générale, si l'application des modèles de régression a montré que les émissions de gaz d'échappement automobile dominaient les distributions des teneurs en HCNM dont celles en isoprène en hiver [12], au-delà, elles ne constituent plus la seule source significative de HCNM, particulièrement en été. D'autres contributions ont pu être mises en évidence au travers du comportement de certains composés ou groupes de composés [21]. Par exemple, les sources suspectées pour l'éthane et le propane peuvent être de nature très diverse : fuites de gaz naturel, combustion non automobile, transport advectif, responsable des contributions dites *de fond,* à hauteur de 50 % aux teneurs ambiantes des composés présentant des temps de résidence atmosphériques importants.

Sur une base horaire (Figure 9)

Les courbes horaires présentent les teneurs ambiantes effectivement mesurées et les teneurs modélisées attribuées aux émissions de gaz d'échappe-

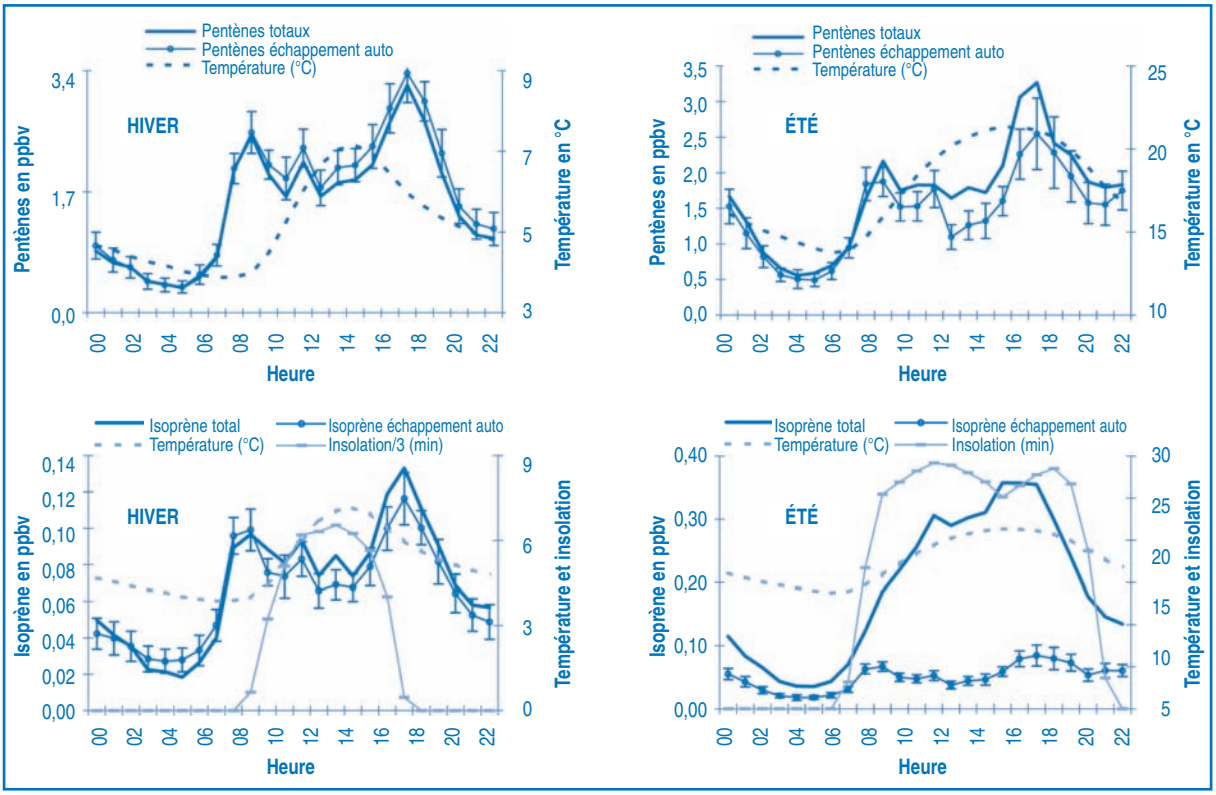


Figure 9.
Profils horaires des concentrations en 1-pentène et isoprène mesurées et modélisées pour la part des gaz d'échappement automobile.
Hourly profiles of the modelled and measured concentrations of 1-pentene and isoprene due to automobile exhaust.
(Source : Borbon, École des mines de Douai, 2002 [6])

ment automobile. Les courbes horaires d'hiver des pentènes et de l'isoprène se superposent. Par conséquent, les émissions de gaz d'échappement automobile constituent la source majeure des pentènes et de l'isoprène en hiver, indépendamment du site, expliquant près de 100 % de leurs teneurs, comme le laissaient attendre les interprétations des analyses bivariées.

En été, pour les pentènes, les émissions par évaporation des essences, matérialisées sur le graphe par l'écart entre les deux courbes horaires, sont significatives dès 10:00 et augmentent graduellement. À partir de 13:00, elles représentent le tiers des teneurs. Leur contribution nocturne reste significative jusque 23:00. Pour l'isoprène, parallèlement à la hausse de la température et de l'insolation, la fraction biogénique croît jusqu'en milieu de journée qui correspond aux heures des températures maximales et à un plateau d'insolation. Les émissions biogéniques expliquent plus de 80 % des niveaux en isoprène en milieu de journée. Une fraction nocturne significative d'isoprène biogénique persiste, ce qui semble indiquer une composante diurne résiduelle.

Contribution spatiale

Sur le site de Dunkerque, pour les composés ayant une origine industrielle tel que le benzène et l'octane, la fraction hors combustion automobile est spatialement très variable (Figure 10).

Cette fraction oscille entre 0 et 20 % pour les directions de vent correspondant aux zones urbaines (70° à 270°) pour le benzène et pour l'octane en période hivernale. Pour ces directions, la source de combustion automobile explique donc la quasi-totalité des teneurs ambiantes mesurées. En revanche, la fraction hors combustion automobile pour les directions 0° et 320° est supérieure à 60 % pour les deux composés et atteint 60 % dans le secteur 40°-60° pour l'octane. Cette fraction est attribuée aux sources industrielles implantées dans ces secteurs *(voir* p. 492). Les valeurs des fractions hors combustion automobile peuvent être également caractérisées selon la saison ; c'est le cas, par exemple, de l'octane (Figure 10). En été, une fraction hors combustion automobile significative apparaît sous les vents dominants de la zone urbaine (70° à 270°), variant entre 30 et 70 %. Elle peut correspondre à l'évaporation des carburants. Une augmentation estivale de la fraction hors combustion automobile est également observée pour les vents provenant de la zone industrielle située entre 30° et 50°, majoritairement constituée d'activités de stockages d'hydrocarbures susceptibles d'être volatilisés sous l'effet de la température. À l'opposé, pour des directions de vent correspondant à la zone industrielle de 300° à 320°, aucune différence saisonnière n'apparaît. Les procédés industriels mis en jeu (craquage et raffinage d'hydrocarbures) et les émissions associées sont indépendants de la saison.

Conclusion

Les traitements de type *sources-récepteurs* constituent une approche efficace pour la caractérisation des sources des composés organiques précurseurs de l'ozone. Ces traitements permettent d'aboutir, d'une part, 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, ces dernières n'étant généralement pas accessibles au travers des inventaires d'émissions. Enfin, le développement d'un modèle de régression simple original permet d'accéder aux participations quantitatives des sources. Les traitements mis en œuvre dans cette étude combinent des outils complémentaires descriptifs (séries chronologiques, roses de pollution) ou plus complexes (analyse graphique des rapports, analyses en composantes principales) qui sont aujourd'hui opérationnels, modulables et transposables à d'autres aires d'étude. À l'heure de la surveillance accrue et étendue des précurseurs de l'ozone en France, cette

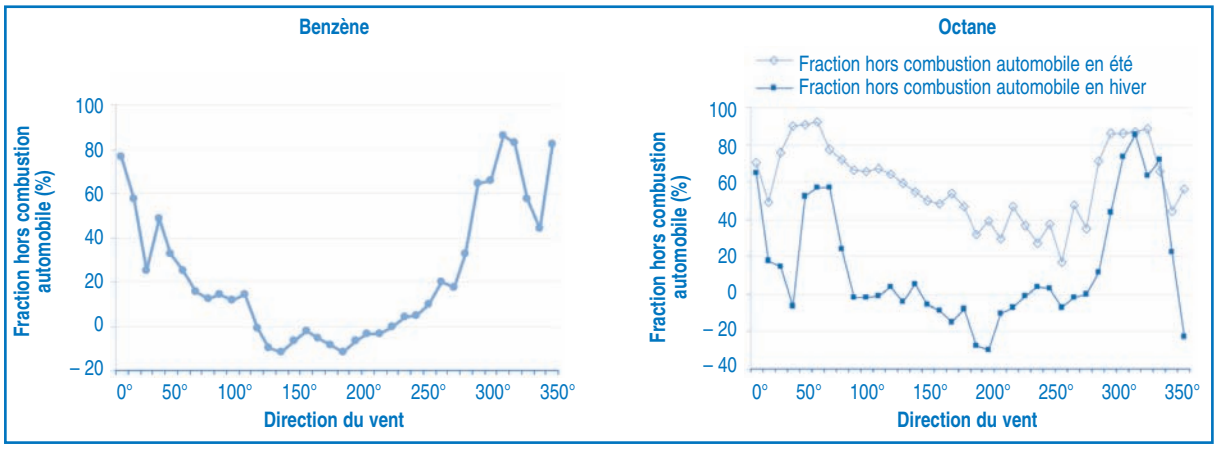


Figure 10.
Évolution de la fraction hors combustion automobile du benzène et de l'octane en fonction de la direction du vent à Dunkerque.
Variation of the non-automobile combustion fraction of benzene and octane as a function of wind direction in Dunkerque.

dernière caractéristique apparaît comme très importante. En effet, un bilan quantitatif général des contributions peut être obtenu à moyen terme sur l'ensemble des sites instrumentés 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. Si la prédominance des émissions de gaz d'échappement automobile est confirmée, une connaissance approfondie des sources, ciblée sur la seule connaissance de la source transport, n'est aujourd'hui plus adaptée pour la mise en place de politiques de régulation.

Généralement, l'évaluation des quantités effectivement émises par les sources reste l'apanage des exercices d'inventaire. L'approche développée ici permet de déterminer les contributions des différentes sources à l'origine des teneurs ambiantes, qu'il est possible de confronter aux résultats de ces inventaires. Ceci montre l'utilité de la mise en œuvre d'approches multiples mais complémentaires dans le souci d'une meilleure compréhension des implications des sources dans les mécanismes photochimiques et d'orientation des politiques de contrôle des émissions vers la régulation des sources prépondérantes.

Mots clés

Zone urbaine. Hydrocarbures non méthaniques. Évolutions temporelles. Rapports de concentrations. Roses de pollution. Analyses en composantes principales (ACP). Contributions des sources.

Keywords

Urban area. Non-methane hydrocarbons. Temporal evolution. Concentration ratios. Pollution roses. Principal Component Analyses (PCA). Source contributions.

Références

1. Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN Jr. Tropospheric air pollution : ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 1997 ; 276 : 1045-52.
2. Locoge N, Galloo JC, Guillermo R. Analyse des composés organiques volatils en réseau. Rapport n° 2, novembre 1994, Convention ADEME n° 262 0050 : 124 p.
3. Badol C, Borbon A, Locoge N, Galloo JC. An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air : development, implementation and data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2004 ; 378 : 1815-24.
4. Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, Guillermo R. Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. *Analusis Magazine* 1998 ; 26 : 38-43.
5. Mc Berthouex P, Brown LC. Statistics for environmental engineers. Ed. CRC Press Inc., Lewis Publishers, Boca Raton, USA 1994 : 335 p.
6. Borbon A. Le comportement des Hydrocarbures Non-Méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, École des Mines de Douai, 2002 : 264 p.
7. Badol C. Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, École des mines de Douai 2005 : 270 p.
8. Guenther AB, Zimmerman PR, Harley PC. Isoprene and monoterpenes emission rate variability : model evaluations and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research* 1993 ; 98 : 12609-17.
9. Cheng L, Fu L, Angle RP, Sandhu HS. Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmos Environ* 1997 ; 31 : 239-46.
10. Hellen H, Hakola H, Laurila T. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. *Atmos Environ* 2003 ; 37 : 1413-24.
11. Passant NR. Speciation of the UK emissions of non-methane volatile organic compounds. NAEI (NAtional Emission Inventory), rapport AEAT/ENV/R/0545, février 2002.
12. Derwent RG, Davies TJ, Delaney M, Dollard GJ, Field RA, Dumitrean P, Nason PD, Jones, BMR, Pepler SA. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2-C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 297-312.
13. Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, Guillermo R. An investigation into the traffic related fraction of isoprene at an urban location. *Atmos Environ* 2001 ; 35 : 3749-60.

14. Mayrsohn H, Crabtree JH. Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons. *Atmos Environ* 1976 ; 10 : 137-43.
15. Fontaine H. Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite. Thèse, Université de Technologies de Compiègne 2000 : 273 p.
16. Fontaine H, Galloo JC. Facteurs d'émission des composés organiques volatils à l'échappement des véhicules légers : incertitudes, influences des formulations essences et nouvelles données. Rapport final, PRIMEQUAL-PRÉDIT, Département Chimie et Environnement, Douai, mars 2002.
17. CCFA, Comité des Constructeurs Français d'Automobiles, www.ccfa.fr, rubrique : faits et chiffres/France/l'usage de l'automobile.
18. Flandrin Y. Mesure des émissions automobiles de composés organiques volatils et de dérivés carbonylés, application à la modélisation eulérienne de la pollution atmosphérique. Thèse, Université des Sciences et Techniques de Lille 2002 : 203 p.
19. Hopke PK. An introduction to receptor modeling. Receptor modeling for air quality management. Hopke PK (ed). Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam 1991 : 1-10.
20. Sirois A. Principal Component Analysis and other dimensionality reduction techniques : a short overview. Atmospheric Environment Service, Québec, septembre 1998 : 128 p.
21. Borbon A, Fontaine H, Locoge N, Veillerot M, Galloo JC. Developing receptor-oriented methods for Non-Methane Hydrocarbon characterization in urban air. Part II : Source apportionment. *Atmos Environ* 2003 ; 37 (29) : 4065-76.