Estimation des émissions surfaciques du biogaz dans une installation de stockage des déchets non dangereux

Nadine Allam

▶ **To cite this version:**

Nadine Allam. Estimation des émissions surfaciques du biogaz dans une installation de stockage des déchets non dangereux. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2015. Français. NNT : 2015EMNA0187 . tel-01148512

HAL Id: tel-01148512

https://theses.hal.science/tel-01148512

Submitted on 4 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Nadine ALLAM

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : *SPIGA*
Discipline : *Génie des procédés*
Spécialité : *Génie des procédés et d'environnement*
Unité de recherche : ***GEPEA UMR CNRS 6144***

Soutenue le ***30/01/2015***
Thèse N° 2015 EMNA 0187

Estimation des émissions surfaciques du biogaz dans une installation de stockage des déchets non dangereux

JURY

Rapporteurs :	**Frédéric COULON**, Professeur, Cranfield University, United Kingdom
	Georges LOGNAY, Professeur, Université de Liège, Belgique
Examinateurs :	**Eric HUMLER,** Directeur de la recherche, Ecole des Mines de Nantes
	Isabelle ZDANEVICH, Ingénieur de recherche, INERIS
	Marie VERRIELE, Enseignant-Chercheur, Ecole des Mines de Douai
Invité(s) :	**Alain Rospars**, Ingénieur environnement, Séché Environnement
Directeur de Thèse :	**Laurence LE-COQ**, Professeur, Ecole des Mines de Nantes
Co-directeur de Thèse :	**Nadine LOCOGE**, Professeur, Ecole des Mines de Douai
Co-directeur de Thèse :	**Mireille BATTON-HUBERT**, Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Remerciements

Pour tout le succès de ma vie, pour tous les moments où tu étais le seul présent avec moi, pour tout ce que tu m'as offert: la famille, les amis, la vie et l'espoir, pour toi Dieu mon premier Merci !

Dans un premier temps, je remercie les rapporteurs de ma thèse Monsieur *Frédéric Coulon* et Monsieur *Georges Lognay* pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Egalement, je remercie Monsieur *Eric Humler* et Madame *Isabelle Zdanevich* pour leur participation au jury de thèse et pour leur disponibilité et leur présence.

J'adresse tous mes remerciements au groupe 'Séché Environnement' qui finance cette thèse et plus précisément le site de Changé, La Mayenne sur lequel cette étude a été réalisée. Je remercie Monsieur *Alain Rospars*, responsable environnement Séché éco-industries, qui a toujours participé aux réunions d'avancement de thèse et qui a suivi et guidé ce travail. Je remercie aussi Monsieur *Philippe Ruat*, directeur des laboratoires Séché éco-industries, pour son temps et sa participation aux réunions d'avancement.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice/encadrant de thèse Madame *Laurence Le-Coq*, professeur à l'Ecole des Mines de Nantes, pour son encadrement, ses conseils, ses corrections et son temps. Elle était toujours présente pour répondre à mes questions, pour discuter, pour proposer ses idées et pour m'aider à trouver des solutions. Merci de diriger ma thèse dans le bon chemin !

Je remercie également mes co-directrices/encadrant, Madame *Nadine Locoge* professeur à l'Ecole des Mines de Douai qui était toujours présente pour m'aider surtout dans la partie chimie analytique et la métrologie, pour discuter des problèmes rencontrés, pour donner des consignes et guider mon travail, Madame *Mireille Batton-Hubert* professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour toutes les facilitées qu'elle m'a proposées sur la partie modélisation, pour ces aides et ces remarques. Je vous remercie pour vos corrections et votre encadrement qui m'ont aidé à améliorer mes connaissances dans différents domaines.

Je remercie Madame *Marie Verriele*, Enseignant-Chercheur à l'école des Mines de Douai, qui était toujours disponible pour échanger autour des idées et des solutions. Elle m'a accompagné depuis le début dans les réunions, les campagnes de mesure et la rédaction. Merci pour le temps que tu m'as consacré et pour ton aide.

Au niveau administratif, je remercie les personnelles de l'Ecole des Mines de Nantes qui ont été présents pour nous aider. Je remercie Madame *Michelle Dauvé*, Madame *Silvie Le Goff* et Madame *Delphine Turlier*. Egalement, je remercie l'école doctorale SPIGA et le laboratoire GEPEA.

Puisque j'ai travaillé entre trois écoles des Mines, je souhaite remercier séparément chaque équipe. Je commence par l'équipe du département DSEE de l'école des Mines de Nantes, là où j'ai passé la majorité de mon temps. Je remercie *Katell Chaillou* ingénieur de recherche à l'école qui m'a aidé et accompagné dans les campagnes de mesure terrain et qui était dans le jury de ma CST. Je remercie également le groupe des techniciens du département et plus précisément *Eric Chevrel* qui m'a accompagné dans quelques campagnes de mesure terrain et *François Xavier-Blanchet* qui était toujours présent pour répondre et résoudre nos problèmes informatiques. Je remercie beaucoup *Dominique Briand* secrétaire au département DSEE pour tout le temps qu'elle a passé avec moi et son efficacité surtout dans les ordres de mission suite à mes nombreux déplacements. Un grand Merci pour les doctorants et les stagiaires qui ont passé par le département pendant ces trois ans, Merci pour les pauses café, les discussions, les sorties et la jolie ambiance : Charlotte, Elias, Nadia, Laura, Kevin et Jad, Agustina, Mona, Maxime, Luisa, Noelia, Djihad, Charlène, Frédérique, Victor, Sary, Emna, Radwan, Thibaut, Ivan, José, Ali, Mohamad, Clément, Vincent……. Merci aussi à l'équipe Sodexo pour les délicieux plats, café et la jolie ambiance.

A l'école des Mines de Saint-Etienne, je remercie le département DEMO pour leur aide. Merci à Espérant, Mickael et Tatiana qui m'ont aidé par leur stage réalisé en parallèle avec ma thèse. Merci à Ali et Carine pour leur amitié!

Suite à mes nombreux déplacements à Douai, j'ai eu l'occasion de rencontrer des personnes au département SAGE que je souhaite remercier maintenant à la fin de ma thèse pour la jolie ambiance et pour leurs participations aux présentations d'avancement de ma thèse. Merci pour

Thierry Leonardis, *Vincent Gagnon* et *Laurence Depelchin* qui m'ont aidé dans la partie analytique au laboratoire et les campagnes de mesure sur terrain. Pour tous les doctorants et les stagiaires que j'ai rencontrés et avec qui j'ai partagé des jolis moments. Merci à Malak, Thérèse et Antoine!

D'autre part et loin de l'ambiance d'étude, je remercie affectueusement tout mes amis en France qui m'ont accompagné et m'ont soutenu et avec qui je garde toujours de beaux souvenirs. C'est grâce à vous aussi qu'on ne se sent pas seul. Merci pour toutes nos discussions, nos sorties et bien sure nos soirées : tous les membres de l'association Libanaise Anadyl, Perla, Peter, Jacob, Ali (tous les Ali !), Nader, Mohamad, Jaafar, Georges, Joanna, ….

Au niveau international, je commence à remercier ma famille au Liban, ALLAM family, pour tout leur soutient et tout leur amour. Je remercie également mes amis au Liban : Nour, Batoul, Nadine, Achraf, Amanda, Assala, ….

Pour ma famille en Roumanie un grand Merci ! Silviu, Laura, Andra, Cristina, Marta, Elena, Rodica, Alex, …. Pour ma grande mère qui a toujours été avec nous, qui a prié pour nous ! Carmen ma tante, ma sœur, ma mère et mon amie Merci pour tout !

Merci pour Rémy, mon amour, qui m'a accompagné pendant toute la période de thèse, qui m'a aidé et qui a même essayé de travailler avec moi parfois pour me dépanner☺. Merci pour les jolis moments et pour ton soutient et bien sure Merci de m'avoir pas mal supporté surtout quand j'étais insupportable !

A mes sœurs Diana et Karmen toutes mes remerciements! Les plus jolis souvenirs sont avec vous, merci pour votre soutient et vos aides pour votre amour et vos conseils ! Mon frère Karim, Merci pour nous tous de t'avoir aidé ☺ Merci pour toi de nous avoir accompagné et nous aidé quand il le fallait, mais tu pourras faire mieux et tu le feras un jour !

A mes parents, mes précieux, c'est pour vous que j'offre mon travail et ma réussite ! Pas de mots pour vous remercier, c'est Dieu que je remercie parce que vous êtes mes parents ! C'est grâce à vous que je suis là, vos encouragements, vos soutiens, vos mots et votre grand amour !

Résumé en Français

Les ISDND produisent du biogaz par fermentation des déchets organiques. Le biogaz principalement composé de CH_4 et CO_2 représente un enjeu environnemental majeur. Cette étude propose un outil d'estimation des émissions surfaciques de biogaz d'une ISDND par modélisation de la dispersion atmosphérique d'un gaz traceur, en l'occurrence, le méthane.

Les dynamiques spatiales et temporelles des concentrations en CH_4 et en COV ont été suivies sur et dans l'entourage de l'ISDND d'étude (Séché Environnement) en fonction des conditions météorologiques. Les résultats montrent des faibles teneurs atmosphériques en COV et en CH_4 sur le site d'étude validant une faible émission de ces espèces. Les COV mesurés sont émis par différentes sources dont la contribution est plus importante que celle de l'ISDND et aucun COV ne constitue un traceur de biogaz émis par le site. En revanche, l'ISDND apparait comme source principale du CH_4 détecté.

Deux méthodes sont proposées pour estimer les émissions surfaciques de méthane en utilisant un modèle de dispersion atmosphérique Gaussien ADMS, validé par comparaison des teneurs atmosphériques de méthane mesurées et modélisées et leur dynamique temporelle. La première méthode repose sur une approche inverse et la deuxième est une approche statistique par régression. Les émissions de CH_4 sont estimées pour la période d'exposition de la diode laser aux émissions du site pour 4 scénarios météorologiques types identifiés par une classification hiérarchique. Les résultats valident l'influence des paramètres météorologiques, surtout de la stabilité de l'atmosphère, sur la dispersion atmosphérique et les émissions surfaciques en méthane.

Mots clés : ISDND, biogaz, méthane, COV, échantillonnage passif, mesure on-line, modélisation, dispersion atmosphérique, scénario météorologique, approche inverse.

Abstract

Landfill sites produce biogas by degradation of biodegradable organic matter. Biogas mainly composed of CH_4 and CO_2 represents a major environmental challenge. This study propose a method to estimate biogas surface emissions in landfill sites using atmospheric dispersion modeling of a tracer gas, in this case, methane.

The spatial and temporal dynamics of CH_4 and VOC concentrations have been followed on the studied landfill site (Séché Environnement) for several weather conditions. Measurement results show low atmospheric VOC and CH_4 concentrations on the studied landfill site which validates low emissions of these compounds. Detected VOC are emitted by different sources, excluding the landfill site. The contribution of these sources on VOC concentrations is more important than that of the landfill site and no VOC could be identified as tracer of biogas emitted by landfill site. However, CH_4 is emitted by the landfill site, its principal source.

Two methods are proposed to estimate methane surface emissions using a Gaussian atmospheric dispersion model ADMS. Gaussian model is validated by comparison of the temporal dynamics and atmospheric concentrations of methane measured on the site and those modeled. The first method is based on an inverse approach and the second one is a statistical regression approach. CH_4 emissions are estimated for the exposure period of the laser diode to the site emissions and for 4 weather scenarios identified by a hierarchical classification. Results validate the influence of meteorological parameters, especially the stability of the atmosphere, on the atmospheric dispersion and methane surface emissions.

Keywords: landfill, biogas, methane, VOC, passive sampling, on-line measurement, atmospheric dispersion modeling, weather scenario, inverse approach.

Production scientifique

Publication

- **TALANTA** : soumission en juin 2014
  Allam N., Verriele M., Depelchin. L., Le Coq L., Locoge N. *Improvement in 8h-Sampling Rate Assessment Considering Meteorological Parameters Variability for Biogas VOC Passive Measurements in the Surroundings of a French Landfill*

Articles et communications orales

- **Sardinia 2013** *:* Article et présentation orale
  Allam N., Verriele M., Chaillou K., Rospars A., Batton Hubert M., Locoge N., Le Coq L., *Methodology to calculate methane surface emission in a landfill site*. Sardinia 2013, 14th international waste management and landfill symposium, Santa Margherita du Pula, Italy. 30 september-4 october 2013.

- **SFGP 2013:** Article et présentation orale
  Allam N., Verriele M., Chaillou K., Rospars A., Batton Hubert M., Locoge N., Le Coq L. *Introduction to estimate biogas surface emission in a landfill site: Measurement of VOC concentrations and direct modeling of methane plum*. SFGP 2013. Lyon, France. 8-10 octobre 2013.

Table des matières

Remerciements **3**

Résumé en Français **8**

Abstract **9**

Production scientifique **10**

Table des matières **11**

Liste des Tableaux **17**

Liste des Figures **19**

Liste des annexes **23**

Nomenclature et abréviations **24**

I. Chapitre 1 : Contexte et problématique **41**

1. Les installations de stockage des déchets non dangereux 43

1.1. Fonctionnement des ISDND **43**

1.2. Le biogaz : un mélange gazeux de méthane, de dioxyde de carbone et des composés organiques volatils **45**

1.3. Captage du biogaz dans les ISDND **47**

2. Mesure des concentrations atmosphériques de méthane et des COV 48

2.1. Techniques de mesure des concentrations atmosphériques en méthane et en COV 49

2.1.1. Mesure des concentrations par prélèvement ponctuel instantané 49

2.1.2. Mesure des concentrations par prélèvement cumulatif 52

2.1.3. Techniques de mesure résolue dans le temps des concentrations atmosphériques en COV et en méthane 58

2.2. Concentrations en méthane et en COV dans et autour des ISDND **63**

3. Techniques et méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane dans les ISDND 68
3.1. Techniques de mesure directe : tunnels de vent et chambre à flux 68
3.2. Modèle de bilan de masse 71
3.2.1. Estimation du méthane émis 72
3.2.2. Calcul du méthane capté 74
3.2.3. Estimation du méthane migré 74
3.2.4. Estimation du méthane oxydé 74
3.2.5. Estimation du méthane stocké 75
3.3. Détection optique à distance-cartographie radiale du panache (ORS-RPM) 76
3.3.1. Cartographie radiale horizontale du panache (HRPM) 76
3.3.2. Cartographie radiale verticale du panache (VRPM) 77
3.4. Méthodes de mesure du panache (gaz traceur) 78
3.5. Technique d'occultation du flux solaire (SOF) 80
3.6. Emissions surfaciques du méthane dans des ISDND 81
4. Présentation de l'étude et de la démarche adoptée 82
4.1. Problématique et objectif 82
4.2. Démarche scientifique adoptée 83
II. Chapitre 2 : Stratégie de caractérisation des teneurs en méthane et en COV au voisinage d'une ISDND. 89
1. Le site d'étude 'Séché Environnement' 89
1.1. La configuration du site (Séché environnement, 2011) 89
1.2. Le fonctionnement du site 91
2. Stratégie générale d'échantillonnage 92
2.1. Campagnes de mesure résolue dans le temps 92
2.2. Campagnes de mesure spatiale 94
3. Méthodologie de mesure des COV sur site 98
3.1. Mesure résolue dans le temps (on-line) des COV de 6 à 12 atomes de carbone dans l'atmosphère du site 98
3.2. Mesure des COV par échantillonnage passif pour un temps court (mesure spatiale) 99

3.2.1. Présentation des échantillonneurs 99
3.2.2. Analyse en différé des composés prélevés 100
3.3. Développement et qualification en laboratoire de la mesure des COV sur un court pas de temps dans des conditions d'exposition standards et extrêmes 104
3.3.1. Dispositif dédié à la détermination des débits d'échantillonnage 105
3.3.2. Débits d'échantillonnage standards et limites de détection 107
3.3.3. Influence des paramètres d'exposition sur les débits d'échantillonnage des COV 109
3.3.4. Calcul d'incertitude sur la concentration mesurées à l'aide d'échantillonneurs passifs 114
4. Méthodologie de mesure du méthane dans l'atmosphère du site 119
4.1. Mesure résolue dans le temps (on-line) du méthane sur le site 119
4.1.1. Diode Laser 119
4.1.2. Analyseur automatique HC51M 120
4.2. Développement d'une méthode originale d'échantillonnage passif du méthane sur le site (mesure spatiale) 121
5. Conclusion 124
III. Chapitre 3 : Conditions de dispersion atmosphérique des polluants et leurs modélisations 129
1. Paramètres influents sur l'émission surfacique d'un milieu poreux vers l'atmosphère 130
2. Physique de la dispersion atmosphérique des polluants 132
2.1. Le vent 133
2.2. La température et l'ensoleillement 133
2.3. Le gradient vertical de température 133
2.4. La pression 137
2.5. Les précipitations et l'humidité 137
2.6. La rugosité et le revêtement du sol 138
2.7. La topographie 138
2.8. Conclusion 138
3. Modélisation directe de la dispersion atmosphérique 139

3.1. Les modèles de dispersion atmosphérique 140
3.1.1. Les modèles Lagrangiens 140
3.1.2. Les modèles Eulériens 142
3.1.3. Les modèles Gaussiens 142
3.1.4. Choix du modèle 144
3.2. Le modèle gaussien ADMS 145

4. Détermination des scénarios météorologiques par la méthode de classification hiérarchique 147
4.1. Méthode de classification hiérarchique 147
4.1.1. Calcul de la distance entre deux éléments 148
4.1.2. Stratégies d'agrégation 148
4.1.3. Choix de la méthode de classification 150
4.2. Choix des individus et des variables 151
4.3. Résultats de détermination des scénarios météorologiques 152

5. Conclusion 156

IV. Chapitre 4 : Etude de la dynamique temporelle et la répartition spatiale des concentrations en méthane et COV en fonction des conditions environnementales 161

1. Etude de la dynamique temporelle des concentrations en COV et en méthane 162
1.1. Dynamique temporelle des concentrations en COV et en méthane mesurées à 'La Guichardière' en juin 2013 en fonction des conditions de vent 162
1.1.1. Conditions météorologiques correspondant à la campagne estivale 2013 ... 162
1.1.2. Description du jeu de données des concentrations en COV 164
1.1.3. Description du jeu de données des concentrations en méthane 175
1.1.4. Identification des COV traceurs du méthane 179
1.1.5. Conclusion 182
1.2. Analyse de la dynamique temporelle et de l'effet des conditions météorologiques sur les concentrations en méthane mesurées par la diode laser .. 183
1.2.1. Analyse des concentrations en méthane en fonction des conditions de vent 184
1.2.2. Analyse des concentrations en méthane en fonction des scénarios météorologiques 188

1.2.3. Conclusion 192

2. Mesures spatiales du méthane et des COV dans l'atmosphère du site 193

2.1. Résultats et analyse des concentrations spatiales en COV mesurées par des échantillonneurs Radiello le 30 mai 2013 193

2.2. Résultats et analyse des concentrations spatiales en méthane mesurées par échantillonnage passif pour deux séries horaires le 2 juillet 2013 196

3. Conclusion 199

V. Chapitre 5 : Méthodes d'estimation des émissions surfaciques de méthane par modélisation 203

1. Validation du modèle de dispersion Gaussien 203

1.1. Validation spatiale du modèle gaussien direct 206

1.2. Validation du modèle gaussien par les mesures temporelles continues de méthane à l'aide de la diode laser 209

1.3. Conclusion 213

2. Approche inverse pour l'estimation des émissions surfaciques du méthane 214

2.1. Principe et implémentation de l'approche inverse 214

2.2. Validation de l'approche inverse pour estimer les débits d'émission 218

2.3. Validation de l'approche inverse pour les différents scénarios météorologiques 220

2.4. Etude de la robustesse de l'approche inverse - Estimation des émissions surfaciques en méthane pour des concentrations atmosphériques extrêmes 223

2.5. Vers une estimation annuelle des émissions surfaciques du méthane 226

3. Estimation des flux d'émission du méthane par régression 228

4. Discussion et conclusion 236

VI. Conclusion générale et perspectives 243

Bibliographie 250

Annexe 270

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Concentrations atmosphériques en méthane mentionnées dans la littérature pour plusieurs sites d'étude et en utilisant différentes techniques de mesure 64
Tableau 2 : Concentrations en COV mentionnées dans la littérature dans plusieurs sites d'étude et en utilisant différentes techniques de mesure 66
Tableau 3 : Concentrations volumiques des gaz majeurs présents dans le biogaz capté par Séché du Changé (Séché environnement, 2011) 92
Tableau 4 : Liste des 10 COV retenus pour cette étude 97
Tableau 5: Quelques exemples des masses des blancs (ng) pour différents COV 102
Tableau 6 : Exemple de quelques coefficients de réponse du FID déterminés par étalonnage liquide associés au coefficient de détermination 103
Tableau 7: Composition des trois bouteilles d'étalon utilisées pour la détermination des débits d'échantillonnage dans la chambre d'exposition 107
Tableau 8: Débit d'échantillonnage standard (ml.min $^{-1}$) et limites de détection pour 8 heures d'échantillonnage ($\mu g.m^{-3}$) en utilisant les deux corps diffusifs épais et fin 109
Tableau 9 : Plan d'expérience des 8 conditions d'exposition à deux niveaux et les débits d'échantillonnage moyens en mL.min^{-1} associés aux écarts-type et les facteurs d'effet de chaque paramètre d'exposition (mL.min^{-1}) 110
Tableau 10 : les débits d'échantillonnage (mL.min^{-1}) et l'écart-type (n=8) des COV détectés en utilisant le corps diffusif jaune épais 111
Tableau 11 : Détermination des classes de Pasquill en fonction de la vitesse du vent et du rayonnement solaire pendant la journée et de la vitesse du vent et du gradient vertical de la température pendant la nuit. 137
Tableau 12 : Paramètres caractéristiques des 5 scénarios météorologiques identifiés par la classification hiérarchique 152
Tableau 13 : Concentrations (ppb) moyennes, médianes, minimales et maximales des COV mesurées à 'La Guichardière' durant la campagne estivale 2013 avec l'occurrence (%) des mesures inférieures à la limite de détection 165
Tableau 14 : Comparaison des concentrations (ppb) moyennes mesurées durant la campagne estivale 2013 à 'La Guichardière' avec des concentrations données dans la littérature dans une ISDND et en zones urbaines et rurales. 167

Tableau 15 : Matrice de corrélation de quelques COV mesurés à ‘La Guichardière’ durant la campagne estivale 2013 169
Tableau 16 : Concentrations (ppb) des COV pour les 9 points d’échantillonnage avec les moyennes des trois parties : amont, site et aval 194
Tableau 17 : Comparaison des concentrations moyennes mesurées sur le site le 30 mai avec des autres valeurs données dans la littérature pour plusieurs ISDND. 196
Tableau 18 : Concentrations en méthane modélisées pour trois heures consécutives 207
Tableau 19 : Comparaison des flux surfaciques F_1 et F_2 calculés par l’approche inverse et ceux utilisés dans la modélisation directe pour une valeur de concentration en méthane donnée . 218
Tableau 20 : Influence du flux d’émission du site ‘Mezerolles’ sur les concentrations en méthane estimées au niveau de la diode laser par modélisation directe. 219
Tableau 21 : Sélection d’heures caractéristiques représentatives des 4 scénarios météorologiques pour lesquelles la direction du vent NNE et NE 221
Tableau 22 : Validation de l’approche inverse pour l’estimation du flux surfacique pour chaque scénario météorologique, $|\Delta C|$ écart absolu entre les concentrations modélisées et celles mesurées 221
Tableau 23 : Conditions météo caractéristiques d’heures choisies représentatives des 4 scénarios et de concentrations extrêmes mesurées par la diode laser 224
Tableau 24 : Flux d’émission moyens et enveloppe estimés pour les 4 scénarios météorologiques pour deux concentrations atmosphériques en méthane mesurées par la diode. 225
Tableau 25 : Caractéristiques météorologiques d’une heure réelle représentative de chaque scénario météorologique 233
Tableau 26 : Coefficients de linéarité K calculés pour chaque scénario pour les 11 points choisis sur le trajet optique de la diode laser pour un flux d’émission fixe de 1,00 $.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$ et les coefficients moyens de chaque scénario 234
Tableau 27 : Flux surfaciques moyens pour chaque scénario météorologiques calculés par la méthode régressive comparés aux flux surfaciques en méthane calculés par approche inverse pour des concentrations extrêmes (Tableau 24) 235

Liste des Figures

Figure 1: Les différentes parties d'une installation de stockage des déchets non dangereux (Séché Environnement, France) 45
Figure 2 : Sources principales des COV dans l'atmosphère (Le Cloirec, 1998) 47
Figure 3: Remplissage d'un sac de prélèvement par dépression (Desauziers, 2009)..... 50
Figure 4 : Ampoules d'échantillonnage en verre (Desauziers, 2009) 51
Figure 5 : Principe du tube actif (Desauviers V., 2009)..... 55
Figure 6 : Principe du prélèvement passif et schémas d'un préleveur Radiello..... 56
Figure 7: Représentation d'un analyseur OP-TDLAS (Bruce et al. EPA)..... 61
Figure 8: Principe de mesure par une chambre à flux : deux types de chambre à flux (Durif et al., 2011)..... 69
Figure 9: Modélisation d'un tunnel de vent en deux dimensions pour estimer les circulations aérauliques (Riesenney, 2008) 70
Figure 10 : la localisation d'un OP-HRPM et des neufs miroirs de réflexion placés en forme radiale tout au long de la surface (Thorneloe , 2007)..... 77
Figure 11: Configuration VRPM pour cartographier les flux d'émission (Bruce et al. EPA) . 78
Figure 12 : Schéma expliquant la démarche générale adoptée dans la thèse 84
Figure 13 : Carte du site montrant les trois centres de stockage de déchets (Séché Environnement, 2011)..... 90
Figure 14 : Les positions de l'analyseur automatique HCNM et C6C12 et la diode laser sur le site 'Séché environnement' 94
Figure 15 : Distribution des positions des préleveurs Radiello sur le site en fonction de la direction du vent pour la campagne du 30 mai 2013 95
Figure 16 : Distribution des positions des préleveurs passifs du méthane sur le site en fonction de la direction du vent pour la campagne de mesure de 2 juillet 2013, 7h-10h 96
Figure 17 : Distribution des positions des préleveurs passifs du méthane sur le site en fonction de la direction du vent pour la campagne de mesure de 2 juillet 2013, 10h-13h. 97
Figure 18: les deux corps diffusifs : fin (blanc) et épais (jaune)..... 100
Figure 19 : Les différentes parties de la chambre d'exposition 106
Figure 20 : Variation du débit d'échantillonnage de quelques COV en utilisant le corps diffusif épais pour différentes conditions de température et de vitesse d'air relativement au débit calculé pour des conditions standards 112

Figure 21: Diagramme des causes et des effets des sources d'incertitude de la concentration des COV déterminée par échantillonnage passif. 115
Figure 22: Incertitude relative globale pour les COV mesurés par les échantillonneurs Radiello (u(C)/C) (%) due aux incertitudes liées à la masse échantillonnée (u(m-mb)), durée d'échantillonnage (u(t), toujours inférieur à 0,01%) et le débit d'échantillonnage ($u(D_{éch})$) 118
Figure 23 : Schémas du fonctionnement de l'analyseur on-line HC51M 121
Figure 24 : Principaux paramètres influençant le flux d'émission surfacique du biogaz produit dans le sous-sol 132
Figure 25: Différents types de gradients thermiques et qualité de l'air associée : 1 : gradient normal : température descendante avec l'altitude, 2 : inversion thermique nocturne, 3 : inversion thermique diurne de vallée (Riesenmey, 2008) 134
Figure 26: Mouvement normal et en inversion thermique des polluants (Riesenmey, 2008) 135
Figure 27: Plusieurs exemples de comportement du panache selon le gradient de température et de vitesse du vent (Bolduc et Lateb, 2008) 135
Figure 28 : Traitement des données et approche de la modélisation directe de dispersion atmosphérique 140
Figure 29 : Dendrogramme représentant les classes identifiées par la classification hiérarchique avec la distance entre les individus en utilisant la méthode de Ward et la distance Euclidienne au carré 153
Figure 30 : Nuage des points 2D montrant la répartition des individus de la classification hiérarchique des 5 classes sur les classes de Pasquill et de la température 153
Figure 31 : Distribution des vitesses de vent sur les différents scénarios météorologiques 154
Figure 32 : Distribution des températures sur les différents scénarios météorologiques 155
Figure 33 : Distribution nuit et jour pour les différents scénarios météorologiques 155
Figure 34 : (a) Différents secteurs d'influence du site 'Séché Environnement' sur le site de mesure en fonction des directions du vent et (b) rose des vents pour la période de mesure 28 mai - 2 juillet 2013 163
Figure 35 : Profils temporels des concentrations des COV (ppb) représentatifs mesurés sur le site de 'La Guichardière' du 28 mai au 2 juillet 2013 171
Figure 36 : Roses de pollution (ppb) de plusieurs COV majoritaires susceptibles d'être un traceur du méthane 172
Figure 37 : Profil temporel du méthane (ppm) mesuré sur le site de 'La Guichardière' du 28 mai au 2 juillet 2013 176

Figure 38 : Rose de pollution du méthane (ppm) mesuré sur le site de ‘La Guichardière’ du 28 mai au 2 juillet 2013 en fonction des scénarios météorologiques 178
Figure 39 : Graphique de corrélation : [CH4] vs. [COV] 180
Figure 40 : Rose de pollution des pics 47 et 68 qui correspondent à deux composés légers susceptibles d’être des traceurs du méthane 181
Figure 41 : Graphique de corrélation : [CH4] vs. [COV] pour les deux pics 47 et 68 182
Figure 42 : Profil temporel du méthane pour des concentrations mesurées par la diode laser entre le 3 avril et le 21 mai 2013, et, entre le 7 juillet et le 6 septembre 2013. 185
Figure 43 : Rose de pollution du méthane mesuré par la diode laser entre mi février 2013 et juin 2014. 187
Figure 44 : Profil temporel du méthane pour des concentrations mesurées par la diode laser entre 3 avril et 21 mai 2013, et, entre 7 juillet et 6 septembre 2013 en fonction des scénarios météorologiques. 189
Figure 45 : Rose de pollution du méthane pour chaque scénario météorologique pour les données 2013-2014 191
Figure 46 : Répartition spatiale des concentrations en méthane passif mesurées pour le premier créneau horaire 7h-10h 197
Figure 47 : Répartition spatiale des concentrations en méthane passif mesurées pour le premier créneau horaire 10h-13h 198
Figure 48 : Deux panaches de dispersion atmosphérique de méthane tracés par ADMS pour les mêmes débits d’émission et dans deux conditions météorologiques différentes 205
Figure 49 : Comparaison des concentrations moyennes trihoraires en méthane mesurées par échantillonnage passif et modélisées par ADMS pour le 2 juillet 2013 : (a) entre 7h et 10h et (b) entre 10h et 13h 207
Figure 50 : Validation du modèle direct pour deux séries (a) et (b) de 5 jours chacune et analyse des écarts en fonction des scénarios météorologiques et des conditions de vent 211
Figure 51 : Schémas du principe de l’approche inverse développée 215
Figure 52 : Implémentation du code R de l’approche inverse pour estimer les émissions surfaciques à partir des concentrations atmosphériques mesurées par la diode. 217
Figure 53 : Schéma explicatif de la méthode de calcul direct du flux d’émission surfacique du méthane en utilisant le coefficient de linéarité K spécifique pour une condition météorologique et un point de mesure 230

Figure 54 : Schéma explicatif de la méthode de calcul direct du flux d’émission surfacique du méthane en utilisant le coefficient de linéarité K à appliquer dans cette étude..... 231

Liste des annexes

Annexe 1 : Calcul d'incertitude des concentrations en COV mesurées par échantillonnage passif 270
Annexe 2 : Topographie du site et représentation géométriques des deux ISDND 284
Annexe 3 : Test d'influence de plusieurs paramètres météorologiques et de la topographie sur le panache de dispersion du méthane 285
Annexe 4: Tableau de corrélation des COV 291
Annexe 5: Panache de méthane avec deux sources et une seule source 294

Nomenclature et abréviations

Notation des composés

CO_2	Dioxyde de carbone
CH_4	Méthane
N_2O	Protoxyde d'azote
HFC	Hydrofluorocarbures
PFC	Perfluocarbures
SF6	Hexafluorure de soufre
IsP	Isopentane
THF	Tetrahydrofurane
CyH	Cyclohexane
To	Toluène
pXy	p-Xylène
nDe	n-Décane
TMB	Trimethylbenzène
2MP	2-méthylpentane
3MP	3-méthylpentane
Hex	Hexane
TMP	Trimethylpentane
Hep	Heptane
No	Nonane
Bz	Benzène
m,pX	m,p-Xylène
oX	o-Xylène
α-P	Alpha-pinène
β-P	Beta-pinène

Abréviations

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADMS	Atmospheric Dispersion Modeling System
AERMOD	Aerodynamic Modeling System
AMS	American Meteorological Society
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène
C1	Centre de déchets dangereux
CERC	Cambridge Environmental Research Centre
CLA	Couche Limite Atmosphérique
Co	ISNDN en exploitation ‘Cousinière’
Codema	COopérative de DEshydratation de la MAyenne
COV	Composés Organiques Volatils
COVT	Composés Organiques Volatils Totaux
CSD	Centre de Stockage des Déchets
CSR	Récupération des Combustibles Solides
CV	Coefficient de Variation

DCO	Demande Chimique en Oxygène
DD	Déchets Dangereux
DND	Déchets Non Dangereux
E	Est
EEN	Est-Est-Nord
ENS	Equations de Navier-Stockes
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Détection par Ionisation de Flamme
FTIR	Détecteur InfraRouge à Transformé de Fourier
GC	Chromatographie en phase Gazeuse
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GPS	Global Positioning System
HCNM	HydroCarbures Non Méthaniques
HCT	HydroCarbures Totaux
HRPM	Cartographie Radiale Horizontale du Panache
ICPE	Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
IPCC	Intergovenmental Panel on Climate Change
IR	Infra-Rouge
ISDD	Installation de stockage des

	Déchets Dangereux
ISDND	Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux
LD	Limite de Détection
Li	Bassins de traitement des Lixiviats
LMO	Longueur de Monin Obukhov (LMO)
LNE	Laboratoire National de métrologie et d'Essais
MNT	Modèle Numérique du Terrain
MS	Spectrométrie Massique
Mz	l'ISDND fermée 'Mezerolles'
NE	Nord-Est
NNE	Nord-Nord-Est
NPL	National Physical Laboratory
NRMRL	The National Risk Management Research Laboratory
ONERC	L'Observatoire National sur les Effets de Changement Climatique
OP-FTIR	Optical Path- détecteur InfraRouge à Transformé de Fourier
OPS	Open Path Spectroscopy
OP-TDLAS	Optical Path-Tunable Diode LASer
ORS-RPM	Détection Optique à distance-Cartographie Radiale du

	Panache
Pas	Classes de Pasquill
PRG	Potentiel de Réchauffement Global
RDM	Régulateur de Débit Massique
SOF	Technique d'Occultation du Flux solaire
TDS	ThermoDéSorbeur
TGAP	Taxe Générale sur les Activités Polluantes
UPE	Unité de Production d'Electricité
UV	Ultra Violet
VRPM	Cartographie Radiale Verticale du Panache

Nomenclature	**Signification**	**Unité**
(t)	Unité de temps	
(ε)	Erreur quadratique	
$\overline{\theta_v}$	Température potentielle (K)	°K
$C_{méthane\ ,bruit\ de\ fond}$	Concentrations du bruit de fond du méthane	Ppm
$C_{méthane}$	Concentration du méthane	Ppm
$C_{traceur\ ,bruit\ de\ fond}$	Concentration du bruit de fond du gaz traceur	Ppm
$C_{traceur}$	Concentration du gaz traceur	Ppm
Q_{CH_4}	Production annuelle de méthane à l'année de calcul	$m^3.an^{-1}$ ou m^3/ t de déchets
$\widehat{X}h$	Concentration en méthane modélisée sur le trajet	ppm

	optique de la diode laser	
ΔP	Différence de pression entre la surface superficielle et celle du sous-sol	hPa
A	Aire de pic	
A_b	Aire de pic pour l'analyse d'un blanc	
A_i	Coefficient de normalisation qui est facteur de la masse de déchet acceptée à l'année i	
C	Concentration	$\mu g.m^{-3}$
C	Concentration de la solution	$Mol.L^{-1}$
C_a	Concentration atmosphérique	Ppm ou $\mu g.m^{-3}$
C_e	Concentration en entrée par flux surfacique	(%)
C_p	Capacité thermique massique de l'air	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_s	Concentration sous sol	Ppm
C_{so}	La concentration en sortie par flux surfacique	%
D	Débit du mélange sortant des bouteilles d'étalon	$ml.min^{-1}$
d (x, y)	Distance entre deux éléments	
$D_{méthane}$	Débit du méthane à estimer	$g.s^{-1}$
$D_{traceur}$	Débit du gaz traceur libéré	$g.s^{-1}$
D_{Cous}	Débit de 'Cousinière'	$g\ CH_4.s^{-1}$
$D_{éch}$	Débit d'échantillonnage passif	$cm^3.min^{-1}$
D_{Mez}	Débit de 'Mezerolles'	$g\ CH_4.s^{-1}$
E	Coefficient d'absorbance	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$
F	Flux d'émission surfacique	$g.m^{-2}.s^{-1}$
F_{th}	Flux d'émission théorique	$g.m^{-2}.s^{-1}$

F_{Cous}	Flux d'émission de 'Cousinière'	$g.m^{-2}.s^{-1}$
F_{Mez}	Flux d'émission de 'Mezerolles'	$g.m^{-2}.s^{-1}$
F_{surf}	Flux surfacique	$m^3.m^{-2}.h^{-1}$
G	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
H	Humidité absolue	g d'eau.m^{-3}
H	Flux d'énergie reçu	$W.m^{-2}$
H	Heure	
HR	Humidité relative	%
I	Intensité du rayonnement incident	Candela (cd)
I_0	Intensité initiale de la lumière émise	Candela (cd)
K	Facteur k de réponse du FID	(unité d'air)/ (unité de masse)
Ḱ	Coefficient de génération de méthane	an^{-1}
K_{iA}	Constante de linéarité spécifique pour la condition météorologique i et la position A	(unité de concentration)/(unité de flux surfacique)
L	Epaisseur de la cuve	(cm)
L_o	Potentiel de CH_4 des déchets	$m^3.Mg^{-1}$ ou m^3. (tonnes de déchets)$^{-1}$
M	Masse adsorbée	Ng
M	La masse molaire	
m_b	Masse du blanc	Ng
M_i	Masse de déchet accepté l'année i	Mg
N	Nombre de carbone de l'alcane de référence	
P_a	Pression atmosphérique	hPa

p_i	Fraction de déchet à constante de dégradation $\acute{K}_i$	
P_s	Pression sol	hPa
Q	Débit injecté dans la chambre	$m^3.h^{-1}$
Q_s	Débit massique	unité de masse $.s^{-1}$
R^2	Facteur de régression	
R_B	Nombre de Richardson	
S	Surface du sol couverte par le tunnel	m^2
S	Constante de Von-Karman	
T	Durée d'échantillonnage	Minutes
T	Température	°C ou °K
T_a	Température atmosphérique	°C
t_{ij}	l'âge de la section j de déchet accepté l'année i	
T_L	Temps lagrangien	
T_s	Température sol	°C
U	Incertitude	%
U	Vitesse d'air	$m.s^{-1}$
u*	Vitesse de frottement	$m.s^{-1}$
V	Vitesse de vent	$m.s^{-1}$
VA	Vitesse de l'air dans la chambre atmosphérique	$m.s^{-1}$
X	Année de mise en décharge des déchets	
X_h	Concentration en méthane (ppm) mesurée sur le trajet optique de la diode pour l'heure h	Ppm
Z	Hauteur de la couche limite	M
Z	Hauteur du mélange	M
ΔC	Ecart entre les concentrations	ppm

	modélisées et celles mesurées	
P	Masse volumique de l'air	$Kg.m^{-3}$
Σ	Ecart-type	
σ_u	Ecarts-type de fluctuation de vitesse	$m.s^{-1}$
σ_y et σ_z	Paramètres du panache de propagation	M
ζ	Taux de recouvrement analytique	%

Introduction Générale

L'effet de serre est un effet naturel qui permet à la terre d'être une planète habitable. Il est influencé par les teneurs de certains gaz dans l'atmosphère, dits gaz à effet de serre (GES), dont les principaux sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF_6). En effet, les GES captent une partie des rayonnements solaires renvoyée par la terre vers l'espace et causent une accumulation de chaleur dans les basses couches atmosphériques conduisant à une augmentation de la température atmosphérique. Ils servent à conserver l'équilibre thermique de la terre avec une température moyenne globale estimée à 15°C au lieu de -18°C sans l'effet de serre. Le potentiel de réchauffement global (PRG) des GES est exprimé en équivalent CO_2. Les PRG définis par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat GIEC datent de 1995 et sont utilisés aussi par le protocole de Kyoto, ils évoluent de 1 pour le CO_2, de 21 pour le CH_4 (estimée à 28 en 2013), de 310 pour le N_2O, de 23 900 pour le SF_6, fluctuent selon les molécules et l'année considérées pour les HFC (valeur pondérée de 5 341 en 1990, 6 970 en 1993, 1 887 en 2012) et selon les molécules considérées PFC (valeur pondérée de 7 317 en 1990, 7 508 en 1994 et 7 299 en 2012)

Contrairement aux polluants atmosphériques, les GES ne sont pas directement dangereux pour la santé humaine mais influent sur le climat de la planète. L'équilibre thermique de la terre est perturbé par l'augmentation des concentrations en GES, produits par les activités humaines : transports, bâtiments, agriculture et industrie, qui conduisent à un réchauffement terrestre et à un dérèglement climatique difficilement maitrisable. Au cours du XX^{ième} siècle, la température globale de la terre a augmenté de 0,74°C contre 0,9°C en France. Les contributions des différents gaz à effet de serre au réchauffement global en France métropolitaine pour l'année 2012 sont de 70% pour le CO_2, 12 % pour le CH_4, 14% pour le N_2O et 4% pour les autres GES (Citepa 2014). L'observatoire national sur les effets de changement climatique (ONERC) estime le coût économique des conséquences du changement climatique en France, à l'horizon de 2050, à plusieurs milliards d'euros par an auquel il faut ajouter le coût humain. Un des enjeux du XXI^{ième} siècle concerne donc la réduction des émissions des gaz à effet de serre (ONERC, 2009).

Dans ce contexte et dans le cadre du protocole de Kyoto, la France s'est engagée à diviser par 4 ses émissions de GES d'ici 2050 (« facteur 4 » de la loi POPE 2005) et réalise annuellement l'inventaire des ces émissions directes des GES. Parmi les activités industrielles concernées,

les installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND) réalisent un bilan GES annuel.

Les ISDND produisent du biogaz, principalement constitué de méthane (65%) et de dioxyde de carbone (35%), deux gaz à effet de serre. Le biogaz contient également d'autres composés tels que les composés soufrés et d'autres composés organiques volatils (COV). La contribution globale des ISDND aux émissions des GES à l'atmosphère est estimée à 3-5% par UNEP (2010). Le composé majoritaire présent dans le biogaz est le méthane, la contribution des ISDND à l'émission globale du méthane est estimée à 9% (Tate et al., 2012), d'où la contribution des ISDND au changement climatique (Ristzkowski et al., 2007).

Les ISDND, comme la majorité des sources d'émission des gaz à effet de serre et plus précisément de méthane (champs du riz, terres naturelles humides et fermes d'élevage de ruminants) sont des sources surfaciques instationnaires. Ces sources sont difficilement dimensionnables et leurs émissions sont toujours estimées car contrairement à une source d'émission ponctuelle bien définie, une mesure directe n'est pas envisageable. Une des problématiques les plus importantes dans les émissions des gaz à effet de serre est la méthode de mesure et d'estimation des flux d'émission surfaciques avec le moins d'erreur possible et en prenant en compte l'influence des paramètres météorologiques de l'atmosphère.

Cette thèse financée par 'Séché Environnement' a pour objectif de proposer une méthodologie générale qui permet d'estimer les émissions surfaciques annuelles du biogaz à l'atmosphère, produit par l'ISDND, à partir des mesures des concentrations atmosphériques en méthane. La méthodologie se base sur l'utilisation d'une modélisation de dispersion directe couplée à une approche inverse à partir des concentrations en méthane mesurées dans l'atmosphère. Appliquée sur le site de 'Séché Environnement' de Changé, elle sera utilisée pour estimer un débit d'émission annuel moyen.

La thèse a été réalisée au sein de trois laboratoires de recherche : le laboratoire GEPEA de l'Ecole des Mines de Nantes, le département Science de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Ecole des Mines de Douai et le département de Décision en Entreprise : Modélisation, Optimisation (DEMO) à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Le premier chapitre de ce rapport décrit brièvement les ISDND : leur fonctionnement et la production de biogaz. Les différentes techniques et méthodes de mesure des concentrations atmosphériques en méthane et en COV sont détaillées. La mesure des COV est corollaire à

l'objectif d'identifier un/des traceur(s) du méthane émis par l'ISDND ce qui permettra d'accéder à la répartition spatiale des concentrations atmosphériques en méthane (difficilement mesurables) à partir de celles des COV traceurs. Différentes techniques de mesure directe et des méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane dans une ISDND, mentionnées dans la littérature, sont présentées. Enfin, la problématique, l'objectif de cette étude et la démarche suivie sont mentionnés.

Dans le deuxième chapitre, le site d'étude est présenté de manière détaillée. Les différentes campagnes de mesure réalisées et les appareils et techniques de mesure des teneurs atmosphériques en méthane et en COV associées à leur localisation sur le site d'étude sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres météorologiques sur l'émission et la dispersion atmosphérique des polluants. De plus, plusieurs modèles de dispersion atmosphérique, capables de prévoir la concentration atmosphérique des différents polluants pour une source d'émission connue et dans différentes conditions météorologiques, sont proposés et un modèle type gaussien a été retenu pour cette étude. Afin de réduire la diversité des situations météorologiques rencontrées sur le site et de focaliser l'analyse sur les situations les plus fréquentes et les plus représentatives du site d'étude, une méthode statistique de détermination des scénarios météorologiques représentatifs du site est proposée.

Le quatrième chapitre présente les principaux résultats obtenus concernant les concentrations atmosphériques en méthane et en COV mesurées en fonction des conditions météorologiques et de leur localisation sur le site. L'influence des différentes sources d'émission présentes sur et autour du site et leur contribution à l'émission du méthane et des COV mesurées sont discutées et l'identification d'un/des COV traceur(s) potentiel(s) du méthane émis par l'ISDND est discuté.

Dans le chapitre 5, le modèle de dispersion atmosphérique choisi pour cette étude est validé en utilisant les concentrations atmosphériques en méthane mesurées sur le site. Ensuite, deux méthodes d'estimation du débit d'émission surfacique du méthane, en utilisant le modèle de dispersion direct, sont proposées et appliquées sur le site de 'Séché Environnement' de Changé.

Premier Chapitre

Contexte et problématique

I. Chapitre 1 : Contexte et problématique

Les activités humaines et l'augmentation de la population conduisent à une production énorme de déchets dans le monde qui dépasse les 3 milliards de tonnes par an. Ces déchets peuvent être classés selon leurs sources et leurs impacts en différentes catégories :

- Les déchets dangereux sont les déchets qui contiennent des éléments toxiques ou dangereux et présentent donc un risque pour l'environnement et la santé humaine. L'identification des déchets dangereux se base sur les 15 propriétés de danger citées dans l'annexe I de l'article R.541-8 du Code de l'environnement (explosif, nocif, cancérigène, mutagène, …). Les déchets dangereux sont de nature organique, minérale ou gazeuse (solvants, acides, …) et possèdent comme sources principales les entreprises industrielles, les activités de soin et de ménage. Ces déchets sont principalement stockés dans des installations équipées, incinérés pour certains types ou traités physiquement et chimiquement ;
- Les déchets inertes sont des solides minéraux non biodégradables et ne subissent pas de transformations physiques et chimiques. Ils ne constituent aucun risque pour l'atmosphère ou la santé humaine : pierres, briques, céramiques, bétons armés et non armés, terres non polluée. Ils sont stockés dans des installations de stockage appropriées ;
- Les déchets non dangereux ou les déchets ménagers et assimilés qui regroupent tous déchets de ménage, de l'assainissement collectif, les déchets industriels banals … Ces déchets ne présentent aucune des 15 propriétés de danger citées dans l'annexe I de l'article R.541-8 mais subissent plusieurs types de transformations et de réactions physiques, chimiques et biologiques et produisent du biogaz et des lixiviats. Ils sont traités par tri/collecte et incinération ou stockés dans des installations de stockage des déchets non dangereux ISDND.

La production des déchets en France pour l'année 2010 est estimée par l'ADEME à 355 millions de tonnes dont la majeure partie provient de la construction. Cette production continue à croître au rythme de 1% par an. Parmi ces déchets, 15 millions de tonnes de matériaux ont été recyclés et utilisés ; 13,8 millions de tonnes de déchets non dangereux non minéraux ont été incinérés avec récupération d'énergie et 45,5 millions de tonnes de déchets

ont été envoyés vers les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés dont 19,6 millions de tonnes sont envoyés dans les installations de stockage (2010).

La production des déchets ménagers et assimilés est d'environ 590 kg/habitant pour l'année 2011. Un projet de plan national de prévention des déchets 2014-2020 propose comme objectif de diminuer de 7% la quantité des déchets ménagers et assimilés produite par habitant entre 2010 et 2020.

Le travail proposé dans cette étude s'intéresse aux déchets non dangereux stockés dans des ISDND. Dans les ISDND, le stockage des déchets ménagers et assimilés en sous sol produit du biogaz contenant des gaz à effet de serre (méthane et dioxyde de carbone). Le biogaz ayant un pouvoir calorifique important est récupéré à l'aide d'un réseau de captage et valorisé pour la production d'énergies thermique et électrique. Des émissions diffuses au niveau des réseaux de captage et à travers les couvertures finales ou provisoires qui couvrent les déchets ainsi que les variations de pression entre le massif de déchet et le réseau de captage entraînent une capture partielle du biogaz et des fuites de biogaz du site d'exploitation qu'il est nécessaire de quantifier.

Dans ce chapitre, les installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND) et la production du biogaz sont brièvement décrites dans la première partie.

Dans la deuxième partie, les différentes techniques de mesure des concentrations atmosphériques en méthane et en COV (présents dans le biogaz) sont présentées. Enfin, quelques teneurs atmosphériques en COV et en méthane mesurées dans les ISDND et leurs entourages dans des travaux mentionnés dans la littérature sont détaillées.

Ensuite, les techniques et méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane dans une ISDND sont détaillées. Les résultats de quelques travaux d'estimation des flux surfaciques en méthane sur des ISDND réalisés par différents auteurs en utilisant différentes méthodes sont aussi présentés.

Enfin, la dernière partie présente la problématique et l'objectif de la thèse avec la démarche scientifique adoptée.

1. Les installations de stockage des déchets non dangereux

Les ISDND sont des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation préfectorale. La réglementation européenne et sa transposition française encadre de manière très stricte les ISDND afin de limiter au maximum leurs impacts sur l'environnement. L'autorisation d'exploitation doit prendre en compte les impacts et les dangers de cette installation sur l'environnement et sur les caractéristiques du sol. Ces installations constituent une solution pour le traitement des déchets non dangereux (DND) dans le monde étant moins coûteuse que les autres techniques de traitement des déchets (Lancer et al., 2012). En France, les ISDND restent une solution importante pour le traitement des déchets ménagers et des déchets banals des entreprises avec environ 304 installations (ADEME, 2006).

Les ISDND reçoivent les déchets ultimes, ceux-ci sont déposés dans une alvéole équipée par une géomembrane et une couche d'argile de 1 à 2 mètres d'épaisseur pour protéger le sol des contaminations (lixiviats) et ils sont ensuite couverts par une couche protectrice afin de limiter les problèmes d'émission des gaz et des particules et de mieux maitriser les réactions de dégradation. En effet, les déchets sont constitués de matières organiques qui après leur stockage se transforment facilement en composés solubles et gazeux. Une ISDND peut être assimilée à un réacteur bio-physico-chimique donnant lieu à des réactions et à des évolutions complexes qui aboutissent à la transformation des déchets et à la production du biogaz et des lixiviats par fermentation des matières organiques. Le biogaz produit est récupéré par un réseau de captage construit dans l'alvéole sur différentes hauteurs de déchets pour être ensuite valorisé par la production d'énergie sur le site. De plus, des drains sont installés au fond de l'alvéole pour récupérer les lixiviats (jus des déchets) produits vers les bassins de traitement.

1.1. Fonctionnement des ISDND

Les conditions et les étapes détaillées de traitement des déchets, biogaz et lixiviats dans une ISDND varient d'une installation à une autre mais le fonctionnement général est le même pour toutes les ISDND et peut être représenté par les étapes suivantes (Riesenney, 2008; Reinhart et Townsend, 1997):

- Les déchets arrivants sur le site sont pesés et vérifiés pour s'assurer de leurs quantités et leurs types, puis stockés dans des alvéoles équipées pour protéger le sol dont les

dimensions sont définies par l'arrêté préfectoral d'autorisation. Les déchets qui sont acceptés pour être stockés dans une ISDND sont tous les déchets non dangereux et non inertes comme les matières plastiques (PVC, PE, polystyrène, …), bois non traités, déchets de construction et de démolition en mélange avec des déchets non minéraux et ne contenant pas de substances dangereuses, plâtre, films plastiques, métaux ... ;

- Les lixiviats sont collectés par des réseaux de captage, installés au fond de l'alvéole avant le dépôt des déchets, et traités dans des bassins spécifiques par plusieurs procédures : bioréacteur à membrane, membrane de filtration, … Les lixiviats doivent être traités afin que l'effluent résultant respecte les critères de rejet.

- Un réseau de captage du biogaz produit est construit avant de poser les déchets et au fur et à mesure du stockage. Ensuite, le gaz capté est soit brulé dans une torchère , ou, traité avant la valorisation énergétique en moteur, chaudière ou turbine (énergie électrique ou cogénération) ;

- A l'arrêt de l'activité de l'alvéole, cette dernière est couverte d'une couche de sol argileux (couverture finale) pour limiter les émissions de biogaz à l'atmosphère ou les infiltrations d'eau dans les déchets.

La Figure 1 présente une ISDND et ses différents parties : les déchets, le réseau de captage et les bassins de traitement des lixiviats, le réseau de captage du biogaz, les couvertures de protection du sol et de l'atmosphère (source : Séché Environnement).

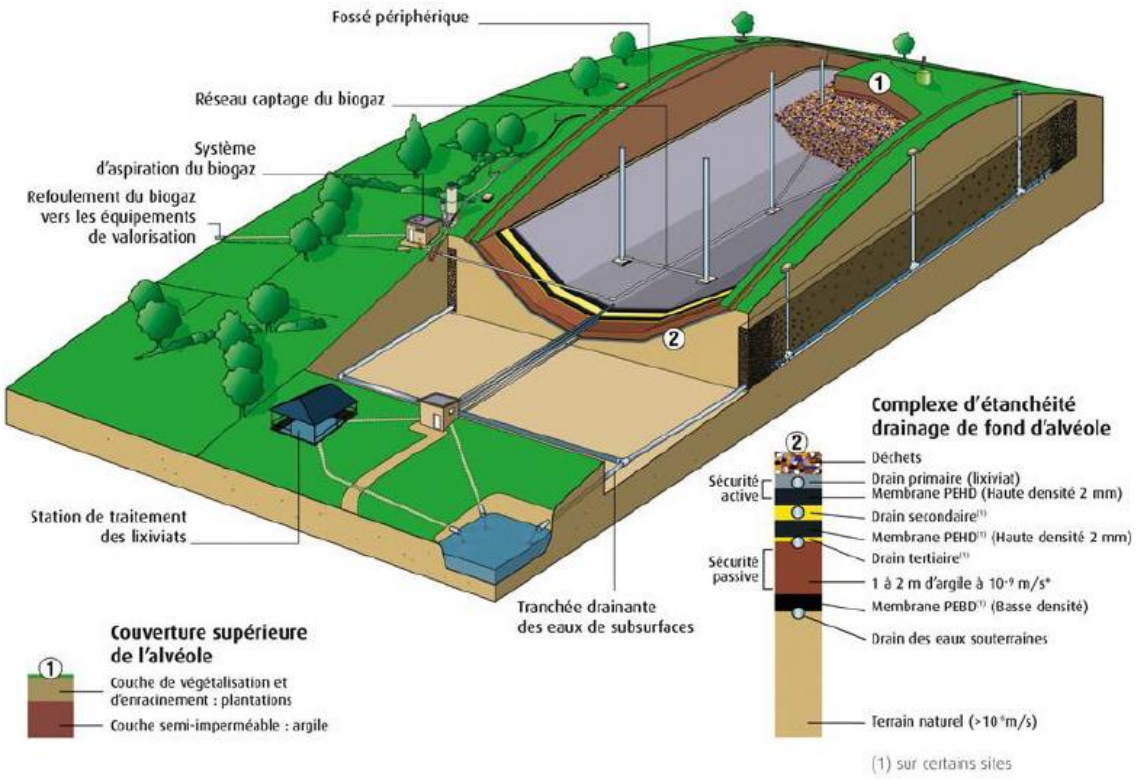


Figure 1: Les différentes parties d'une installation de stockage des déchets non dangereux (Séché Environnement, France)

1.2. Le biogaz : un mélange gazeux de méthane, de dioxyde de carbone et des composés organiques volatils

Le biogaz est produit par une digestion anaérobie ou fermentation méthanique qui transforme la matière organique en biogaz grâce à un écosystème microbien complexe qui fonctionne en absence d'oxygène : la méthanisation. La méthanisation est l'ensemble des réactions conduisant à l'oxydation des déchets organiques et à la production d'une source d'énergie alternative : le biogaz.

Dans les ISDND, on peut distinguer deux phases de formation du biogaz (Jaffrin et al., 2003) :

- La phase aérobie : les déchets frais contenant de l'oxygène subissent une fermentation aérobie par une combinaison des bactéries, des champignons et des levures pour produire du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

- La phase anaérobie : après la consommation totale de l'oxygène par la fermentation aérobie, les déchets subissent plusieurs étapes de transformations anaérobies.

  Au début, la matière organique est hydrolysée par des bactéries spécifiques et produit des acides gras volatils, des alcools, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Ensuite, des bactéries acétogènes transforment les composés résultants de la première étape en acide acétique, hydrogène et dioxyde de carbone. D'autres classes de bactéries méthanogènes transforment l'acide acétique en méthane, puis des atomes d'hydrogène et du dioxyde de carbone en méthane. A la fin, le mélange composé du méthane, dioxyde de carbone, hydrogène et azote forme le biogaz. Ce biogaz contient aussi d'autres composés organiques volatils comme les composés soufrés, les alcanes, les aromatiques, les acides gras … etc.

Dans des conditions stabilisées, les deux principaux constituants du biogaz provenant de la décomposition des déchets ménagers sont le méthane (CH_4) (60-65 % en volume) et le dioxyde de carbone (CO_2) (35-40 %) (Soupios et al., 2005 , et, Xydis et al., 2013). Le ratio volumique de CH_4 et de CO_2 est estimé à $\frac{CH_4}{CO_2} \approx$ 1,2 à 1,5. La composition exacte de biogaz varie avec la composition des déchets, leur âge, et, les conditions de stockage et de captage dans l'installation de stockage.

Le méthane est un composé de la famille des alcanes, il est le seul hydrocarbure qui peut être obtenu par un procédé naturel (Dumazet, 2009). Il est considéré comme le troisième gaz à effet de serre. Il absorbe le rayonnement infrarouge ce qui conduit à augmenter le réchauffement de la terre, sa contribution à ce réchauffement est estimée à 18%. La concentration moyenne du méthane dans l'air est de 1,7 ppm équivalent à 1,1 $mg.m^{-3}$ (soit 1ppm volumique de méthane = 0,65 $mg.m^{-3}$) (Roger et al., 1999). Sa durée de vie dans l'atmosphère est estimée à 12 ans, il est consommé par une réaction avec le radical $OH^{\bullet}$.

Les sources connues les plus importantes de méthane sont : les terres naturelles humides (27%), les combustibles fossiles liées au gaz naturel, aux mines de charbon et à l'industrie du charbon (18%), les ruminants (18%), les champs de riz (11%), la combustion de biomasse (10%), les ISDND (9%), les termites (4%) et l'océan (3%) (Tate et al., 2012).

Les COV ou les composés organiques volatils sont des composés qui possèdent au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Ils se trouvent à l'état gazeux ou vapeur dans l'atmosphère pour des conditions normales de température et de pression. Le méthane est

généralement exclu des COV puisque ses sources sont différentes (agriculture et naturelle) et ses teneurs sont plus importantes dans l'atmosphère, elles sont de l'ordre de quelques ppm alors que celles des COV varient de quelques ppt à quelques ppb. Les principales familles de COV sont les hydrocarbures aliphatiques (heptane, hexane, pentane, …), les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, …), les alcools (éthanol, méthanol, …), les cétones (acétone, cyclohexanone, …), les acides carboxyliques, les esters (acétate d'éthyle, …), les composés chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène, …), etc. (Soltys 1998, et, Le Cloirec 1998). La Figure 2 présente les sources principales de COV dans l'atmosphère dont les centres de stockage des déchets solides.

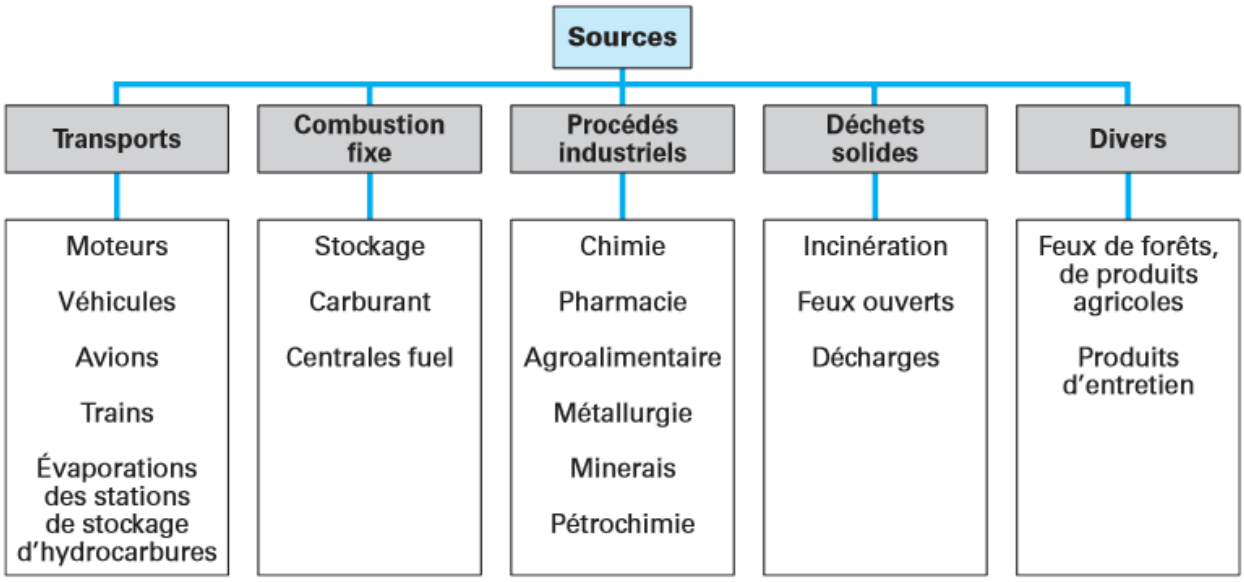


Figure 2 : Sources principales des COV dans l'atmosphère (Le Cloirec, 1998)

Les COV peuvent avoir des effets directs et indirects sur la santé de l'homme (des effets cancérogènes, tératogènes ou mutagènes) et sur l'environnement (augmentation de la concentration d'ozone : effet de serre, …) (Le Cloirec, 1998).

1.3. Captage du biogaz dans les ISDND

Le biogaz produit dans les ISDND est récupéré à l'aide des réseaux de captage spécifiques installés sur le site. Deux types de captage peuvent être distingués (Manna et al., 1999) : les puits verticaux d'une efficacité de 90% et les puits horizontaux d'une efficacité de 70%. L'efficacité d'un réseau de captage est le rapport entre la quantité du biogaz captée et celle produite. Pour une meilleure récupération, les ISDND se dirigent vers la construction de réseaux de captage plus compliquée groupant les deux types de puits horizontaux et verticaux.

Le captage sert à protéger l'environnement des substances olfactives, toxiques et réactives et à réduire l'émission des gaz à effet de serre grâce au prélèvement du méthane et du dioxyde de carbone. Il a également pour rôle d'assurer la sécurité du site puisque le méthane qui est moins dense que l'air, circule sous terre en suivant les fissures et remonte à la surface ou bien s'accumule dans des cavités et sa présence crée alors des risques d'incendie et d'explosion. Enfin, le captage du biogaz permet sa valorisation énergétique sous forme de chaleur et/ou d'électricité.

L'extraction du biogaz à l'aide d'un compresseur est souvent utilisée sur les ISDND et l'installation doit être réalisée au plus tard un an après le comblement des alvéoles (Art. 19 Arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux décharges existantes et aux nouvelles installations de stockage de déchets ménagers et assimilés). Les puits de captage sont montés au fur et à mesure de l'élévation du niveau des déchets. Le maillage en réseau aide à récupérer un flux maximal de biogaz, mais l'efficacité totale n'est jamais atteinte et une partie du biogaz est émise dans l'atmosphère (Barlaz et al., 2009).

Le biogaz capté dans les ISDND est transmis à la station de production d'énergie où il subit une déshumidification (séchage), une éventuelle purification et une conversion en énergies électrique et/ou thermique.

2. Mesure des concentrations atmosphériques de méthane et des COV

Compte tenu de leurs effets sur l'environnement et la santé humaine, plusieurs études ont été réalisées pour mesurer les concentrations atmosphériques du méthane et des COV sur les sites des ISDND afin d'évaluer leurs impacts (Chen et al., 2008 ; Kim et al., 2008 ; Fang et al., 2012 ; Ying et al., 2012). Deux techniques de mesure peuvent être distinguées : prélèvement sur site (avec ou sans pré-concentration) suivi d'une analyse au laboratoire des échantillons prélevés et mesure directe sur site avec ou sans prélèvement d'échantillon. Pour chacune de ces deux techniques plusieurs dispositifs sont proposés et détaillés ci après. Ensuite, quelques teneurs en COV et en méthane dans l'atmosphère des ISDND et de leurs entourages sont présentées.

2.1. Techniques de mesure des concentrations atmosphériques en méthane et en COV

Différentes méthodes de mesure des concentrations atmosphériques des polluants sont utilisées : la mesure par prélèvement ponctuel instantané, la mesure par prélèvement cumulatif et la mesure résolue dans le temps.

2.1.1. Mesure des concentrations par prélèvement ponctuel instantané

L'air est simplement emprisonné dans des sacs, des ampoules ou des canisters (Le Cloirec, 1998) pour le conserver avant de le transférer au laboratoire où il sera analysé plus facilement que sur le terrain à l'aide d'un outil analytique dédié.

Les sacs sont généralement de volume variable entre 0,25 et 100 L. Ils sont simples à utiliser et légers ce qui permet une utilisation et un déplacement aisé sur le site d'étude. Leur composition est variable, il s'agit généralement de polymères inertes vis-à-vis des analytes comme le Téflon, le Mylar, le Tedlar ou le Nalophan (utilisés par l'EPA Environnemental Protection Agency) ou d'autres polymères comme le polyéthylène, le polypropène et le PVC (Ras et al., 2009). Le remplissage se fait généralement par dépression autour du sac (Figure 3).

La durée de conservation du mélange dans le sac doit être la plus courte possible à cause des évolutions qui peuvent avoir lieu dans ce dernier par condensation, adsorption ou diffusion à travers les parois (Desauziers, 2009). En fait, les sacs ne sont plus fréquement utilisés puisque plusieurs auteurs ont montré des inconvénients importants : une perte importante de certains composés échantillonnés surtout des composés chlorés (Lee et al., 2002) et une adsorption irréversible du méthanol par le film Tedlar, ce qui rend le sac non réutisable (McGarvey et Shorten, 2000).

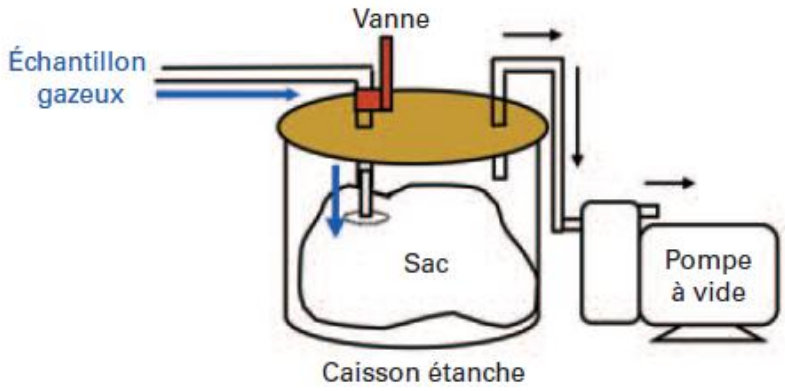


Figure 3: Remplissage d'un sac de prélèvement par dépression (Desauziers, 2009)

Les ampoules en verre sont des chambres cylindriques en verre, de faible volume (0,1 à 3L). Elles sont peu réactives avec la majorité des composés organiques. Deux méthodes peuvent être utilisées pour remplir l'ampoule: l'aspiration de l'air grâce à deux robinets en téflon ou le remplissage par dépression d'une ampoule vide.

Généralement et pour l'analyse directe, les ampoules sont équipées d'un orifice central fermé par un septum qui permet d'insérer une seringue à gaz permettant de prélever une fraction de l'échantillon à introduire dans le dispositif analytique. Ces parties sont présentées à la Figure 4 qui montre deux types d'ampoules en verre traitée et non traitée. Les ampoules en verre sont parfois traitées en utilisant la méthode de Sicosteel qui consiste à couvrir les parois internes du conteneur par une couche de silice désactivée ce qui diminue la réaction des composés organiques avec les parois

Les principaux inconvénients des ampoules en verre sont leur fragilité et leur faible capacité volumique mais elles possèdent des parois moins réactives avec les polluants (Desauziers, 2009) et elles sont surtout utilisées pour les composés inertes.

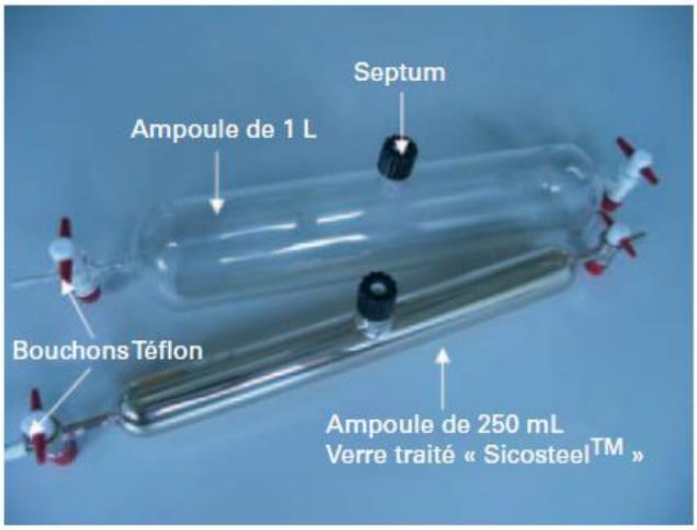


Figure 4 : Ampoules d'échantillonnage en verre (Desauziers, 2009)

Les canisters sont des enceintes sphériques ou cylindriques en acier inoxydables équipées d'une vanne avec une paroi interne inerte par rapport à l'échantillon. Leur capacité varie entre 0,85 et 15 L (Jacob et al., 1998).

Les canisters peuvent être remplis selon deux techniques différentes: à pression atmosphérique ou sous pression. Le gaz échantillonné est conservé sous état gazeux (Desauziers, 2009). Pour améliorer la conservation du mélange gazeux dans les canisters, différentes méthodes sont proposées. La méthode Summa (Shedlow and Schuyler, 1995) qui rend les parois intérieures du conteneur électropolies (validée par l'EPA). La méthode Sicosteel qui consiste à couvrir les parois internes du conteneur par une couche de silice. La méthode Sulfinert, pour bien conserver les composés soufrés, contient une couche de silice plus épaisse que celle de Sicosteel.

Les canisters doivent être nettoyés avant d'être utilisés pour réaliser des nouveaux prélèvements. La limitation de ce type d'échantillonnage est due aux couts élevés de l'équipement et du fonctionnement des canisters et la difficulté de les nettoyer pour les réutiliser pour des nouveaux échantillonnages (Desauziers, 2009).

La principale difficulté rencontrée dans ces types de prélèvement est la stabilité de la composition du mélange jusqu'à l'analyse. En plus, ils donnent des mesures instantanées de la concentration, ces concentrations mesurées sont la résultante des conditions d'émission et de dispersion instantanées. Cependant, l'échantillonnage sans pré-concentration sert à capter et mesurer les composés très volatils (le méthane) non mesurés par les autres techniques (comme

l'échantillonnage passif et il permet de faire plusieurs analyses par différentes techniques pour le même échantillon prélevé.

2.1.2. Mesure des concentrations par prélèvement cumulatif

Le prélèvement cumulatif ponctuel est une pré-concentation qui se base sur une accumulation des composés afin d'augmenter leurs concentrations à mesurer et les détecter plus facilement.

Plusieurs techniques de pré-concentration peuvent être utilisées : l'absorption, l'adsorption, la cryogénie, … (Jacob et al., 1998).

L'adsorption est la méthode la plus utilisée pour la pré-concentration des COV surtout pour des mesures sur site. Par contre, l'échantillonnage par adsorption du méthane est assez peu rapporté dans la littérature. Seuls Godbout et al. (2006) se sont intéressés à l'échantillonnage actif du méthane (plutôt que passif, à contrario du titre que porte l'article référencé). Plusieurs adsorbants (Zeolite 5Å, Carboxen 1018 et Carboxen 1021) ont été testés et différentes conditions de désorption ont démontré de faibles rendements d'adsorption (respectivement 26%, 18% et 19%) et de désorption (51% comme valeur maximale) du méthane.

On présentera ci-dessous tout d'abord les différentes configurations et familles d'adsorbants pour passer ensuite aux deux modes de prélèvement par adsorption : l'échantillonnage actif et l'échantillonnage passif et l'analyse des tubes échantillonnés.

a. Les adsorbants et leurs caractéristiques

L'adsorption est un phénomène qui se base sur la propriété de certaines surfaces solides à fixer des composés de manière réversible par des liaisons faibles. Cette propriété des adsorbants est liée à leur structure caractérisée par une dissymétrie dans la répartition des atomes.

Les adsorbants se caractérisent par leur surface spécifique, leur porosité, leurs fonctions chimiques de surface, leur stabilité thermique et leur affinité vis-à-vis de l'eau. Plus la surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) est importante plus la capacité de l'adsorbant est élevée. Cette surface spécifique augmente avec la porosité interne (volume poreux et diamètre de pores).

Plusieurs types d'absorbant ayant des caractéristiques différentes existent. Les 4 familles les plus connues d'adsorbants sont:

- Charbon actif : il possède comme source le bois, les noyaux des fruits et les polymères synthétiques. Il se caractérise par sa structure micro-poreuse (micropores : de dimension inférieure à 100 Å et se trouvent dans les fissures à l'intérieur des microcristaux entre les feuillets) qui explique sa grande surface spécifique (500 à 2000 $m^2.g^{-1}$) (Dettmer et Engewald, 2002). Sa surface possède des groupes fonctionnels d'hydroxyle, carbonyle et carboxyle. Ces groupes lui confèrent une affinité d'adsorption pour la plupart des composés organiques et l'eau. Cet adsorbant ne peut pas être utilisé pour les composés polaires et il est l'adsorbant le plus hydrophile. La désorption se fait généralement par un solvant à grand pouvoir d'élution comme le disulfure de carbone (Jacob et al., 1998).
- Adsorbants carbonés (Dettmer et Engewald, 2002 ; Lhuillier et al., 2000) : on peut distinguer deux familles pour ces adsorbants :

  Les noirs de carbone graphités : Carbotrap et Carbopack. Ces adsorbants sont apolaires, inertes et non spécifiques. Ils sont peu poreux et de petite surface spécifique (5 à 560 $m^2.g^{-1}$). Ils sont utilisés pour les COV polaires (Jacob et al., 1998) et en présence de taux d'humidité élevés grâce à sa faible affinité pour l'eau (Desauziers , 2009).

  Les tamis moléculaires : Carbosieve, Carboxen, Carbosphère. Ces adsorbants sont microporeux et de surface spécifique allant de 800 à 1200 $m^2.g^{-1}$. Ils sont hydrophiles (surtout le Carboxen) et essentiellement utilisés pour les molécules très volatiles.
- Adsorbants inorganiques : l'aluminium, les silices, l'oxyde de cobalt et les tamis moléculaires.

  Ils sont utilisés pour les composés volatils. Leur affinité avec l'eau limite leur utilisation en atmosphère humide (Roukos, 2010).
- Polymères organiques : il existe plusieurs familles comme : Chromosorb série 100, Porapak, Tenax, … Le Tenax est le plus utilisé, il est caractérisé par une faible surface d'adsorption et généralement utilisé pour les composés semi-volatils (Harper, 2000). Ces adsorbants sont inertes et moins polaires que les adsorbants inorganiques (Jacob et al., 1998).

  Lors de la désorption thermique, les températures de thermodésorption sont plus faibles que celles dans les adsorbants carbonés. Ces températures varient d'un adsorbant à un autre et elles sont comprises entre 100 et 300 °C.

b. Les différents échantillonneurs

Deux modes d'échantillonnage cumulatif ponctuel sans analyse sur site existent: les échantillonneurs actifs et les échantillonneurs passifs.

La différence principale entre les deux techniques d'échantillonnage est que l'échantillonnage actif se base sur une adsorption forcée et un débit d'échantillonnage réglé par l'utilisateur à l'aide d'une pompe et d'un régulateur de débit, alors que l'échantillonnage passif se base sur une absorption naturelle des COV avec des débits d'échantillonnage spécifiques qui dépendent de plusieurs paramètres d'exposition.

Pour échantillonner les COV dans l'atmosphère il faut : préciser la gamme des COV à analyser, choisir l'adsorbant ou la série d'adsorbants à utiliser, déterminer la limite de détection des échantillonneurs, identifier le mode de prélèvement (actif, passif) et prendre en compte les conditions environnementales.

i. Les échantillonneurs actifs

Un échantillonneur actif est un tube en verre ou en inox rempli de maximum 1 g d'un ou de plusieurs adsorbants. La Figure 5 présente les différentes parties d'un préleveur actif de type Perkin Elmer : le tube, l'adsorbant et la pompe d'échantillonnage.

Ce type d'échantillonnage se caractérise par son faible coût, mais l'utilisation d'une pompe et d'un régulateur de débit impose des alimentations électriques ce qui limite donc le nombre d'échantillonnage et diminue le choix des lieux d'emplacement pour un site sur lequel on cherche la répartition spatiale des polluants (Desauziers, 2009). Des nouveaux échantillonneurs actif munis d'une pompe à batterie interne qui fonctionne jusqu'aux 8 heures sont proposés par 'AD air solution'.

Pour le système de pompage, les débits pompés dans les tubes varient généralement entre 10 et 200 $mL.min^{-1}$ (Batterman et al., 2002). Ces débits sont choisis en fonction de la durée d'échantillonnage pour respecter les volumes de prélèvement recommandés et en tenant compte de la présence de plusieurs polluants qui peuvent être adsorbés sur la tige.

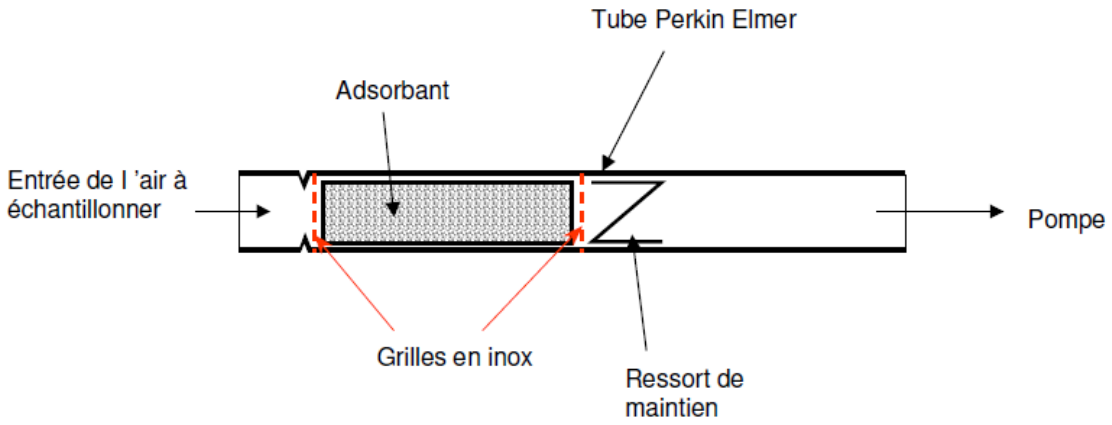


Figure 5 : Principe du tube actif (Desauviers V., 2009)

ii. Les échantillonneurs passifs

Comme l'échantillonnage actif, cette technique permet l'échantillonnage et la pré-concentration des composés sur site grâce à des tubes remplis par des adsorbants mais sans utiliser une pompe pour forcer le passage de l'air. Le débit d'air est contrôlé par la diffusion des composés à travers une couche statique ou à travers une membrane poreuse sans mouvement actif de l'air (Kot-Wasik et Zabiegala, 2007). Du fait du gradient de concentration, les polluants diffusent vers l'adsorbant selon leur coefficient de diffusion moléculaire. La concentration est calculée après la détermination de la masse captée par une relation de masse-concentration déduite de la première loi de Fick faisant intervenir la durée d'exposition (Namiesnik et al., 2005). Cette durée d'exposition est généralement plus importante dans l'échantillonnage passif que celui actif à cause d'un débit d'échantillonnage beaucoup plus faible, elle varie souvent de 24 heures à plusieurs semaines. Il est bien important donc de déterminer le débit d'échantillonnage (la relation entre la masse et la concentration) pour calculer la concentration par échantillonnage passif. Ce débit varie selon les composés à analyser, la géométrie de l'échantillonneur passif, les conditions d'exposition (température, humidité et vitesse de vent) et la durée d'échantillonnage (Desauziers, 2009).

L'échantillonnage passif est une méthode peu coûteuse, facile à mettre en œuvre et qui ne nécessite pas d'alimentation électrique d'où la possibilité de placer plusieurs points d'échantillonnage passif dont chacun donne une concentration moyenne sur la période d'exposition.

On distingue généralement trois configurations d'échantillonneurs passifs : les badges (Cocheo et al., 1996), les tubes à diffusion axiale (Martin et al., 2003) et les tubes à diffusion

radiale (Bruno et al., 2006). La catégorie des tubes à diffusion radiale est la plus efficace et la plus utilisée puisqu'elle regroupe une grande surface d'adsorption, un grand débit d'échantillonnage (pour des courtes durées d'exposition) et différentes méthodes de désorption (par un solvant ou thermique) sont possibles. Ce type des préleveurs est représenté par le préleveur « Radiello® » (le plus utilisé dans la littérature) qui se compose d'un corps diffusif de polyéthylène de forme cylindrique (pouvant être d'épaisseur variable) pour isoler la diffusion des espèces des mouvements d'air et qui contrôle le débit d'échantillonnage et d'une cartouche contenant l'adsorbant choisi selon les composés à piéger. Sa surface d'adsorption est de 360° multipliée par longueur du tube, ce qui explique la courte durée d'échantillonnage par rapport aux tubes axiaux. Deux corps diffusifs sont distingués pour échantillonner les COV :

- Corps diffusif blanc (code 120) généralement utilisé avec du charbon actif comme adsorbant et une désorption chimique,
- Corps diffusif jaune (code 120-2) généralement utilisé avec du carbograph 4 pour les COV et avec une désorption thermique.

La Figure 6 présente le phénomène de diffusion et la composition d'un tube Radiello®.

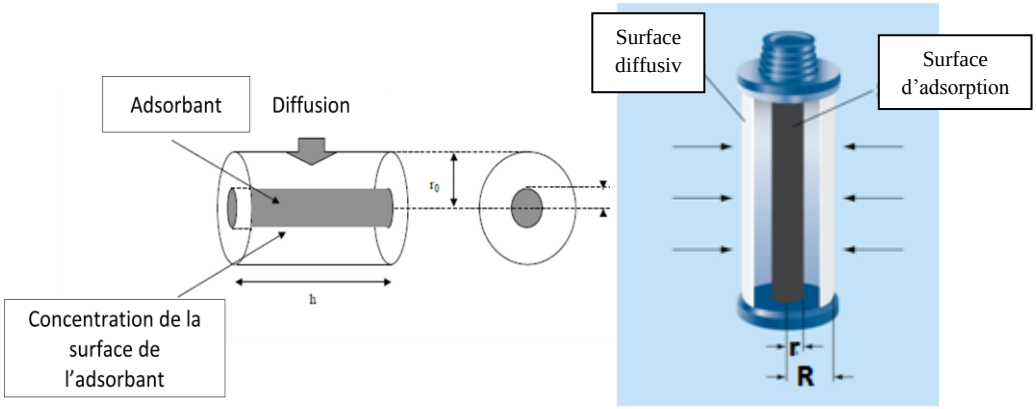


Figure 6 : Principe du prélèvement passif et schémas d'un préleveur Radiello
r :rayon du tige adsorbant et R : rayon du corps diffusive

Pour le calcul des concentrations des composés détectés par l'échantillonnage passif, il faut prendre compte le débit et de la durée d'échantillonnage en utilisant la formule suivante :

$$C=\frac{(m-m_{b)}*10^3}{D*t*\zeta} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec :

C : concentration en $\mu g.m^{-3}$,

m : masse adsorbée en ng,

m_b : masse du blanc en ng,

D : débit d'échantillonnage en $cm^3.min^{-1}$,

t : durée d'échantillonnage en minutes,

ζ : taux de recouvrement analytique.

Le débit d'échantillonnage est généralement donné par les fournisseurs et peut être déterminé expérimentalement par des mesures faites en chambre d'exposition et sous différentes conditions.

iii. Traitement et analyse au laboratoire

Après l'étape d'échantillonnage (passif ou actif), une désorption thermique ou par un solvant spécifique sert à libérer les composés piégés sur l'adsorbant vers le système d'analyse. En général, la désorption thermique est plus utilisée que celle par solvant.

L'analyse des COV se fait par chromatographie gazeuse généralement couplée à la spectrométrie massique (GC/MS) pour séparer et identifier les composés, et un FID (détection par ionisation de flamme) pour la quantification.

La chromatographie est une technique de séparation des différents composés gazeux du mélange d'air à analyser. La séparation a lieu dans une colonne chromatographique constituée d'une phase stationnaire et d'une autre mobile qui est un gaz (chromatographie gazeuse). La séparation se fait en fonction de l'affinité de chaque composé avec la phase stationnaire et de l'entrainement par la phase mobile. Chaque composé se déplace à une vitesse propre et sort de la colonne séparément des autres.

Les colonnes capillaires sont en quartz fondu (silice très pure) entouré d'une couche de polymère souple qui sert à améliorer sa résistance à la torsion. Leur longueur est comprise entre 10 et 100 mètres et leur diamètre entre 0,1 et 0,7 mm (Desauziers, 2009). Les colonnes capillaires sont les plus utilisées grâce à leur grande capacité de séparation des composés. Cette dernière ne dépend que de la vitesse de passage dans la phase stationnaire.

Pour un bon choix de la colonne, il faut tenir compte de sa polarité. Les colonnes les moins polaires offrent en général une meilleure séparation des composés. Cette polarité dépend de la phase stationnaire choisie pour séparer les composés.

Après la séparation par la chromatographie gazeuse, un détecteur spécifique ou non est utilisé pour détecter les différents composés. Généralement, le flux sortant de la colonne chromatographie est divisé en deux, une faible partie passe par une spectrométrie de masse qui identifie les composés (analyse qualitative) et la grande partie du flux se dirige vers un FID (détecteur à ionisation de flamme, le détecteur le plus répandu) pour l'analyse quantitatives des COV.

Le détecteur à ionisation de flamme FID repose sur une combustion de l'échantillon par une flamme d'air/hydrogène. Dans cette combustion, les composés sont ionisés et un courant d'ionisation est récupéré (mesuré entre l'électrode et le bruleur qui constitue l'autre électrode). Ce courant est proportionnel à la quantité du composé injecté. La réponse du FID dépend du nombre d'atomes de carbone dans le composé et des fonctions qui les relient. En général, cette méthode n'est pas précise pour la détection des alcènes, arènes et les composés oxygénés (Desauziers, 2009).

La Spectrométrie de Masse (SM) permet d'identifier un élément chimique. Elle sert à identifier la composition et la masse moléculaire des composés de l'échantillon analysé. Cette technique se base sur la décomposition thermique grâce à une ionisation par bombardement électronique ou par ionisation chimique.

2.1.3. Techniques de mesure résolue dans le temps des concentrations atmosphériques en COV et en méthane

Un analyseur des mesures résolues dans le temps est un analyseur qui effectue automatiquement le prélèvement (si nécessaire), l'analyse sur site et détermine ensuite les concentrations des polluants pour toute la durée d'une campagne de mesure. La mesure par ce type d'analyseur informe sur l'évolution temporelle des concentrations des polluants. Plusieurs analyseurs peuvent être utilisés pour des mesures résolues dans le temps des COV et du méthane dont les plus répandus dans la littérature sont les analyseurs à chromatographie gazeuse pour les COV, les analyseurs automatiques pour le méthane et les COV totaux (COVT) et les analyseurs optiques tels que la diode laser et le détecteur infrarouge à transformée de Fourier FTIR pour les COV et le méthane.

a. Analyseur compact de chromatographie pour les COV

Les analyseurs automatiques de chromatographie compact sont composés de deux modules : une partie échantillonnage-préconcentration/thermodésorption et une partie séparation chromatographique et détection (Badjagbo et al., 2007). Plusieurs travaux reportent leur utilisation pour la mesure des COV dans l'atmosphère des ISDND et dans des zones urbaines et rurales (De Blas et al., 2011 ; Durana et al., 2006 ; Navazo et al., 2003 et Navazo et al., 2008).

Avant la préconcentration, l'échantillonnage est réalisé par une pompe dont le débit est contrôlé par un régulateur de débit massique (RDM) et acheminé au piège de pré-concentration. Pour améliorer la pré-concentration et le piégeage, les températures sont éventuellement descendues en dessous de 0°C surtout pour les composés légers pour avoir un volume important de perçage (volume maximal d'un composé pouvant être retenu par l'adsorbant).

Pour la pré-concentration des composés, le piège peut être formé de plusieurs adsorbants puisqu'un seul adsorbant n'est pas adapté à capter une large gamme des composés. Les adsorbants sont organisés dans le piège tel que les composés les plus lourds sont piégés dans le premier adsorbant qui est le moins capacitif et les composés les plus légers dans le dernier adsorbant qui est le plus capacitif. La direction du flux est opposée lors de l'étape d'échantillonnage et lors de l'étape de désorption (Matisova et al., 1995).

La séparation chromatographique et l'analyse quantitative et qualitative sont réalisées en ligne en sortie de pré-concentration. Le principe de cette étape est le même que celui en mode '*offline'* : séparation dans une colonne chromatographie et détection par un FID. La présence de détection par spectrométrie de masse reste rare sur ce type d'analyseurs pour des raisons de coût et de contrainte de transportabilité.

On peut distinguer des analyseurs *'on-line'* pour les COV légers (2 à 6 atomes de carbones) et des analyseurs on-line pour les COV lourds (6 à 12 atomes de carbones) dont la principale différence est au niveau des adsorbants qui composent le piège.

Cette technique est efficace pour suivre l'évolution des concentrations pour des longues durées et ne nécessite pas une surveillance en continu mais reste complexe à mettre en œuvre sur un terrain et généralement elle sera fixée pour un point de mesure sur un site d'étude puisqu'elle nécessite une alimentation électrique et gazeuse.

b. Analyseurs du méthane et des hydrocarbures non méthaniques

Les appareils de mesure résolues dans le temps CH_4/HCNM permettent de mesurer le méthane par piégeage ou destruction de tous les autres hydrocarbures non méthaniques (HCNM). Il s'agit soit d'un four catalytique où tous les composés non méthaniques sont transformés en CO_2, soit d'une cartouche adsorbante qui piège les hydrocarbures non méthaniques (Chromatotec). Ces opérations permettent de mesurer les teneurs des hydrocarbures totaux et celles du méthane en utilisant un FID. Ensuite, les teneurs en HCNM sont calculées par différence.

Ces appareils de mesure nécessitent une connexion électrique et gazeuse. Ils ne sont pas donc facilement utilisés sur un large site d'étude.

c. La diode laser

La diode laser est utilisée pour mesurer la concentration moyenne d'un composé en se basant sur la spectroscopie d'absorption optique. Elle se base sur la caractéristique unique de chaque composé d'absorber la lumière pour une longueur d'onde spécifique. Elle est utilisée par Parkes et al. (2003) et Xia et al. (2008) pour des mesures des concentrations de plusieurs COV.

La diode laser est composée essentiellement d'un émetteur, un réflecteur et un récepteur de lumière. Connaissant la quantité de lumière émise par l'émetteur et celle reçue par le récepteur, on peut donc déterminer la concentration du composé de l'absorption en mesurant la réduction de la quantité de lumière d'après la loi de BEER-Lambert.

La loi de Beer : c'est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux qu'elle traverse. Elle établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière. Selon la relation Beer-Lambert : Quand une lumière d'intensité initiale I_0 traverse un milieu transparent, l'intensité du rayonnement incident I diminue avec l'augmentation de la longueur du milieu absorbant l selon la relation : $I = I_0 . e^{(- elc)}$ avec e est un coefficient caractéristique de la substance appelé coefficient d'absorbance ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$), l est l'épaisseur de la cuve (cm) et c la concentration de la solution (mol/L). Cette loi est vérifiée lorsque le mélange e*st de concentration inférieure à 0,1 $mol.L^{-1}$*.

L'émetteur et le récepteur peuvent être montés dans une seule unité, c'est l'emplacement du réflecteur qui définit la trajectoire de mesure en reflétant la lumière vers le récepteur. Cette configuration est appelée : Open Path Spectroscopy : OPS (Figure 7) (Bruce et al. EPA).

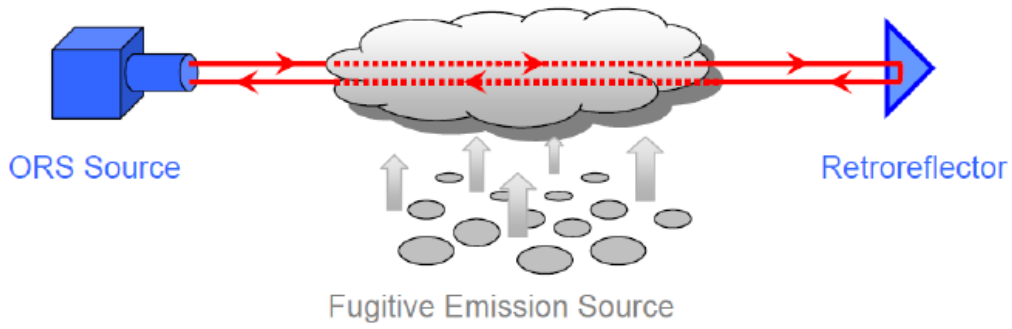


Figure 7: Représentation d'un analyseur OP-TDLAS (Bruce et al. EPA)

On peut distinguer différentes méthodologies d'utilisation de la diode laser selon le nombre de faisceaux/réflecteurs utilisés pour la mesure et leur mode de disposition (verticale ou horizontale).

L'analyseur LaserGas II Open Path (OP) à simple faisceau est la forme la plus simple de la diode. Elle comprend un seul appareil (émetteur et récepteur) et des miroirs de réflexion. Cet analyseur est utilisé pour des mesures dans l'air ambiant en utilisant des faisceaux qui peuvent atteindre 1000 m de longueur.

Contrairement aux spectromètres classiques UV ou IR, l'analyseur LaserGas II utilise la technologie dite « spectroscopie à raie unique », cette raie est choisie dans le domaine spectral proche de l'infrarouge et limite toute interférence avec d'autres gaz.

Cet appareil présente plusieurs avantages qui sont les suivants :

- Un temps de réponse optimisé (inférieur à 2 secondes),
- Une limite de détection du méthane de 10 ppb pour un chemin optique de 100 m,
- Pas d'échantillonnage, mesure in-situ,
- Pas d'interférence avec les autres gaz,

Plusieurs études mentionnées dans la littérature valident et utilisent la technique de la diode laser pour mesurer les concentrations du méthane grâce à sa sensibilité et sa réponse rapide, suite à des tests réalisés dans le laboratoire et dans l'atmosphère (Nadezhdinskii et al., 1999 ; Pattey et al., 2006 ; Shemshad et al., 2012). Cependant, la diode laser nécessite une connexion

électrique d'où la limitation de son emplacement sur une ISDND, de plus, l'alignement émetteur/miroirs doit être vérifié et conservé pendant toute la campagne de mesure.

d. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR se base sur l'absorption d'un rayon infrarouge par le mélange à analyser. Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux émis est égale à l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe ce faisceau ce qui implique une diminution de l'intensité lumineuse du rayon émis (Adiana et al., 2011). Cette absorption dépend aussi de la géométrie de la molécule et de sa symétrie.

A chaque composé de composition chimique et de structures bien définies correspond une série de longueurs d'onde d'absorption qui sert à l'identifier (Kosterev et al., 1999).

L'analyse se fait à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourrier qui envoie un rayon lumineux vers l'échantillon et mesure les longueurs d'onde que le mélange a absorbé et l'intensité d'absorption pour chaque longueur d'onde.

Le FTIR donne des analyses quantitatives et qualitatives du mélange au point de prélèvement sous forme d'un spectre d'aire en fonction de la longueur d'onde. Les informations qualitatives sont données en associant à chaque composé une bande d'absorption du rayon infrarouge émis. Les informations quantitatives sont des mesures de concentration faites en se basant sur l'intensité d'absorption du rayonnement d'une telle longueur d'onde correspondante à chaque composé.

Pour les analyses sur terrain, le FTIR plutôt nommé OP-FTIR (open path –FTIR) est muni d'une pompe qui sert à aspirer l'air à analyser. Il fonctionne sur une batterie entre 2 et 3 heures et il mesure une valeur moyenne chaque 60 secondes. Avant son utilisation sur terrain, il faut le calibrer à zéro en utilisant l'azote gazeux.

L'application de l'OP-FTIR est restreinte par sa limite de détection élevée, c'est pourquoi il est utilisé dans des zones à fortes concentrations. Par exemple, Perry et al. (1995) et Tso et Chang (1996) ont utilisé l'OP-FTIR pour mesurer les concentrations en COV et en ammoniac dans des zones industrielles chimiquement complexes dont les concentrations étaient dans le l'ordre de 0,1 ppm. Childers et al. (2001) et Hegde et al. (2003) ont appliqué l'OP-FTIR dans une installation porcine et une zone de décharge, respectivement, pour mesurer l'ammoniac, le méthane et le N_2O dans les plages 0,1-100 ppm. Mao et Demirgian (1995) ont appliqué l'OP-

FTIR pour la surveillance en continu des émissions des incinérateurs tellles que CO, CO_2, le méthane, le toluène, le benzène et l'HCl dans une plage de 1-10 ppm.

2.2. Concentrations en méthane et en COV dans et autour des ISDND

Plusieurs travaux mentionnés dans la littérature se sont intéressés à mesurer les teneurs atmosphériques en méthane et/ou en COV dans les ISDND et leurs environs en utilisant différentes techniques de mesure afin d'étudier l'impact des ISDND, d'identifier les principales sources d'émission des COV et du méthane sur le site d'étude, d'obtenir une répartition spatiale des concertations ou d'estimer un débit d'émission surfacique.

Les teneurs atmosphériques de fond du méthane dans des zones non influencées par des émissions d'ISDND sont estimées entre 1,74 et 1,9 ppm d'après IPCC (2007) et Tate et al. (2012). Cependant, les concentrations atmosphériques en méthane mesurées sur des ISDND en utilisant différentes techniques de mesure dépendent fortement du site d'étude, des conditions de dispersion atmosphérique et de la position des points de mesure.

En utilisant un laser spectromètre portable muni d'un GPS, Bamberger et al. (2014) ont suivi les variations spatio-temporelles du méthane dans une zone agricole (source de méthane) à topographie complexe en Suisse. Les concentrations moyennes en méthane (moyenne sur quelques heures) varient entre 1,91 et 5,80 ppm dans la vallée et entre 1,88 et 7,66 ppm dans la montagne, donc supérieures au bruit de fond du méthane (1,7 ppm) validant une émission de méthane par la zone agricole étudiée.

A Taiwan et afin d'estimer les émissions surfaciques du méthane, les concentrations atmosphériques en méthane dans une ISDND âgée de 5 ans ont été mesurées pendant un an sur le site par Hegde et al. (2003) en utilisant un FTIR à chemin ouvert (OP-FTIR). Les concentrations en méthane mesurées varient entre 1,88 et 7,06 ppm avec une moyenne de 3,40 ppm. Alors que dans un campus situé dans la même ville, les concentrations en méthane, pour la même période de mesure, sont plus faibles et varient entre 1,74 et 1,79 avec une moyenne de 1,76 ppm.

Dans une ISDND fermée à Taiwan, les concentrations atmosphériques en méthane sont mesurées par Chen et al. (2008) en utilisant une FTIR. Les concentrations en méthane varient entre 1,7 et 4,6 ppm légèrement inférieures à celles mesurées sur une ISDND en exploitation

et supérieures à celles mesurées dans la ville Taipei en Nord de Taiwan (Hegde et al., 2003) ce qui explique donc que l'impact d'une ISDND persiste après sa fermeture mais diminue par comparaison à celui d'une ISDND en exploitation.

Les valeurs des concentrations atmosphériques du méthane mentionnées ci-dessus sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Concentrations atmosphériques en méthane mentionnées dans la littérature pour plusieurs sites d'étude et en utilisant différentes techniques de mesure

Site de mesure	Technique de mesure	Référence	Concentration méthane (ppm)
zone agriculture / Suisse (Vallée)	laser spectromètre portable	Bamberger et al. (2014)	1,91-5,80
zone agriculture / Suisse (Montagne)			1,88-7,66
ISDND /Taiwan	FTIR à chemin ouvert (OP-FTIR)	Hegde et al. (2003)	1,88-7,06
Campus à coté ISDND/Taiwan			1,74-1,79
ISDND fermée/Taiwan	FTIR	Chen et al. (2008)	1,70- 4,60

Pour ce qui concerne les COV, la répartition spatiale des COV dans une zone rurale au Nord de l'Espagne est étudiée sur 40 points d'échantillonnage passif (échantillonneurs Perkin Elmer et Radiello) répartis dans la zone d'étude (Parra et al., 2006). La durée d'exposition est de deux semaines et la campagne de mesure est répétée 10 fois entre mai et octobre 2004. Les concentrations moyennes mesurées des BTEX et du 1,2,4 trimethylbenzène varient entre 0,29 et 2,43 ppb.

Dans le Sud de Taiwan, les COV sont mesurés en 4 sites urbains par Hsieh et al. (2003) dans le but d'évaluer leur impact sur la formation d'ozone dans l'atmosphère. Des canisters de 6 litres ont été utilisés pour un prélèvement de 3 heures pendant différentes périodes de l'année. Les concentrations moyennes mesurées de quelques COV majoritaires détectés varient entre 0,9 et 9,9 ppb (toluène, m,p-xylène, ethylbenzène, n-pentane, butane et propylène).

Fang et al. (2012) ont étudié les teneurs et les sources d'émission principales des composants odorants sur une installation de traitement des déchets non dangereux. Dans ce but, 9 points d'échantillonnage on été répartis sur les différentes parties du site (site fermé, en exploitation, bassins lixiviats, puits d'extraction de biogaz) et le prélèvement a été réalisé à l'aide de sacs Teldar de 5 litres. Les familles détectées sont les composés aromatiques, les composés

oxygénés, les composés soufrés, les amines et les acides gras volatils. Sur l'ISDND en exploitation, les concentrations de quelques COV majoritaires varient entre 4,4 et 206,3 ppb pour les composés suivants benzène, toluène, m,p-xylène, styrène, acétone et butanone. Ces concentrations significativement supérieures aux teneurs atmosphériques en COV dans la zone rurale (Parra et al., 2006) et les zones urbaines (Hsieh et al., 2003) démontrent une émission importante des COV par l'ISDND étudiée

Ying et al. (2012) se sont intéressés à mesurer les COV odorants dans une ISDND en Chine afin d'étudier leurs teneurs dans l'atmosphère et l'influence des conditions environnementales sur leur dispersion. L'échantillonnage est réalisé par des sacs Nalophan® de 1 litre. Les campagnes de mesures ont été réalisées en juin 2007 et juin 2009. Les concentrations de quelques COV majoritaires mesurées sur le site de stockage des déchets non dangereux varient entre 0,1 et 16,4 ppb pour les composés chlorés majoritaires, les BTEX, isopropylbenzène et butanone. Cependant, les concentrations des mêmes composés mesurées dans un quartier résidentiel à proximité de l'ISDND sont plus faibles et varient entre 0,01 et 2,03 ppb. Cette différence désigne l'ISDND comme source principale des teneurs en COV.

Kim et al. (2008) ont mesuré les teneurs atmosphériques pour 10 COV sur et dans l'entourage d'une ISDND en Corée en utilisant des sacs Teldar, de 10 L de capacité, en janvier 2004. Les concentrations moyennes mesurées sur le site de stockage des déchets varient entre 0,15 et 7,54 ppb pour les BTEX, le bromobenzène, le trimethylbenzène et le p-isopropyltoluène. Ces composés mesurés aussi dans une zone résidentielle à 1 km du site sont détectés avec des concentrations qui varient entre 0,07 et 12,5 ppb. Une différence moins importante, que celle dans l'étude réalisée par Ying et al. (2012), entre les concentrations mesurées sur le site et dans la zone résidentielle est remarquée. Elle peut être expliquée par des conditions de dispersion spécifiques et différentes de celles dans le cas de l'étude de Ying et al. (2012) ou par des autres sources d'émission des COV, hors ISDND, dont la contribution aux teneurs atmosphériques en COV est importante.

Une autre étude réalisée par Kim et al. (2002) a été menée dans des jours spécifiques des 4 saisons de l'année 2000 pour étudier les teneurs et l'évolution temporelle des COV aromatiques majoritaires présents dans le site d'une ISDND en Corée. L'échantillonnage est réalisé par des préleveurs d'échantillonnage actif remplis de trois adsorbants : Carbotrap C™ (20/40 mesh), Carbotrap B™ (60/80 mesh), and Carbosieve SIII (60/80 mesh). Les concentrations moyennes mesurées varient entre 0,83 et 9,62 ppb pour les BTEX. Ces

concentrations sont comparables avec celles mesurées sur une ISDND en Corée par Kim et al. (2008) et significativement inférieures à celles mesurées par Fang et al. (2012).

Les teneurs atmosphériques en COV recensées dans la littérature attribuent un impact non négligeable de certains sites de types ISDND sur les émissions des COV, leur contribution varie et dépend fortement du site d'exploitation. Cette contribution est validée par des teneurs en COV plus importants dans l'atmosphère d'une ISDND, ces teneurs diminuent dans des zones rurales et urbaines. Les concentrations atmosphériques des COV dans plusieurs ISDND varient énormément parfois d'un site à un autre ce qui est expliqué par des émissions différentes des COV dues à des ISDND à caractéristiques et fonctionnements différents ou par des conditions atmosphériques de dispersions très différentes.

Le Tableau 2 présente plus en détails les concentrations en COV mesurées dans les études mentionnées dans la littérature et citées ci-dessus.

Tableau 2 : Concentrations en COV mentionnées dans la littérature dans plusieurs sites d'étude et en utilisant différentes techniques de mesure

Composé	Site de mesure	Technique de mesure	Référence	Concentration (ppb)
Benzène	Zone rurale (Espagne)	Echantillonneur Perkin Elmer et Radiello	Parra et al. (2006)	0,76±0,30
	ISDND	Sacs Teldar	Fang et al. (2012)	7,4-8.8
	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	1,2
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,01
	ISDND/Corée	Echantillonneurs actifs	Kim et al. (2002)	1,65
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	0,8
Toluène	Zone rurale (Espagne)	Echantillonneur Perkin Elmer et Radiello	Parra et al. (2006)	1,36±0,50
	Zone urbaine (Taiwan)	Canisters	Hsieh et al. (2003)	4,8-8,0
	ISDND	Sacs Teldar	Fang et al. (2012)	6,1-46,1
	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	15,9
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,51
	ISDND (Corée)	Echantillonneurs actifs	Kim et al. (2002)	9,62
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al.	7,54

			(2008)	
Etylbenzène	Zone rurale (Espagne)	Echantillonneur Perkin Elmer et Radiello	Parra et al. (2006)	0,29±1,3
	Zone urbaine (Taiwan)	Canisters	Hsieh et al. (2003)	0,9-2,9
	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	5,4
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,19
	ISDND (Corée)	Echantillonneurs actifs	Kim et al. (2002)	1,17
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	2,25
m,p-xylène	Zone rurale (Espagne)	Echantillonneur Perkin Elmer et Radiello	Parra et al. (2006)	0,54±0,2
	Zone urbaine (Taiwan)	Canisters	Hsieh et al. (2003)	0,9-2,1
	ISDND	Sacs Teldar	Fang et al. (2012)	117,2-206,3
	ISDND (Corée)	Echantillonneurs Actifs	Kim et al. (2002)	1,84
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	0,43
o-Xylène	Zone rurale (Espagne)	Echantillonneur Perkin Elmer et Radiello	Parra et al. (2006)	0,35±0,3
	ISDND (Corée)	Echantillonneurs Actifs	Kim et al. (2002)	0,83
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	0,15
Styrène	ISDND	Sacs Teldar	Fang et al. (2012)	46,3-66
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	0,21
Propylène	Zone urbaine (Taiwan)	Canisters	Hsieh et al. (2003)	2,3-9,9
n-Pentane	Zone urbaine (Taiwan)	Canisters	Hsieh et al. (2003)	2,3-9,9
Butane	Zone urbaine (Taiwan)	Canisters	Hsieh et al. (2003)	2,1
Butanone	ISDND	Sacs Teldar	Fang et al. (2012)	4,4-35,7
	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,1
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,01
Acétone	ISDND	Sacs Teldar	Fang et al. (2012)	19,9-107,0
p-Isopropylbenzène	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,4
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,21

Isopropyltoluène	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	1,62
Bromobenzène	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	0,20
1,2,4 Trimethylbenènz	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	0,40
1,3,5 Triméthylbenzène	Zone rurale (Espagne)	Echantillonneur Perkin Elmer et Radiello	Parra et al. (2006)	2,43±1,1
	ISDND (Corée)	Sacs Teldar	Kim et al. (2008)	1,33
Dichloropropane	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	3
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	0,23
Dichloroéthylène	ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	16,4
	Quartier Résidentiel à coté d'une ISDND (Chine)	Sacs Nalophan	Ying et al. (2012)	2,03

3. Techniques et méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane dans les ISDND

Après la présentation des différents appareils de mesure des concentrations atmosphériques des COV et du méthane, dans cette partie seront présentées les techniques de mesure et méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane émis par des ISDND: leurs principes, leurs avantages et leurs inconvénients. Deux méthodes de mesure sont distinguées : techniques de mesure directe et méthodes d'estimation des émissions surfaciques.

3.1. Techniques de mesure directe : tunnels de vent et chambre à flux

Les flux d'émission surfaciques du méthane peuvent être directement mesurés par des tunnels de vents ou des chambres à flux. Ces appareils sont répandus pour estimer les flux d'émission pour une surface de mesure. Le principe de mesure et les avantages/inconvénients de ces appareils sont décrits ci-dessous.

Les chambres à flux chambre mesurent le débit de gaz émis en isolant une surface de la source avec une chambre (Figure 8) (Riesenney, 2008).

En fait, la zone à l'intérieur de la chambre doit totalement être isolée de l'extérieur pour que les résultats ne dépendent pas des conditions atmosphériques. Deux types de chambre à flux peuvent être distingués :

- Chambre à accumulation/statique où l'air de la chambre est recyclé et l'augmentation de concentration du polluant visé est calculée et directement reliée aux flux surfacique,
- Chambre à balayage/dynamique où la concentration est mesurée à l'entrée et à la sortie de la chambre; en fonction du flux d'air inerte qui traverse la chambre, on peut calculer le flux surfacique.

Figure 8: Principe de mesure par une chambre à flux : deux types de chambre à flux (Durif et al., 2011)

Le tunnel de vent est une variante de la chambre dynamique, beaucoup utilisé pour la détermination des poussières arrachées du sol par le vent mais qui occupe une surface plus importante. Il est constitué d'une enceinte ouverte posée sur le sol (Figure 9). Il mesure les flux à partir de la variation de concentration dans l'enceinte, du débit de renouvellement d'air et de la surface de sol recouverte. Le flux sera calculé par l'équation suivante :

$$F_{surf} = \frac{(Cs - Ce).Q}{S} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Avec :

F_{surf} : le flux surfacique ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$)

C_e : la concentration en entrée par flux surfacique (%)

C_s : la concentration en sortie par flux surfacique (%)

Q : le débit injecté dans la chambre ($m^3.h^{-1}$)

S : la surface du sol couverte par le tunnel (m^2).

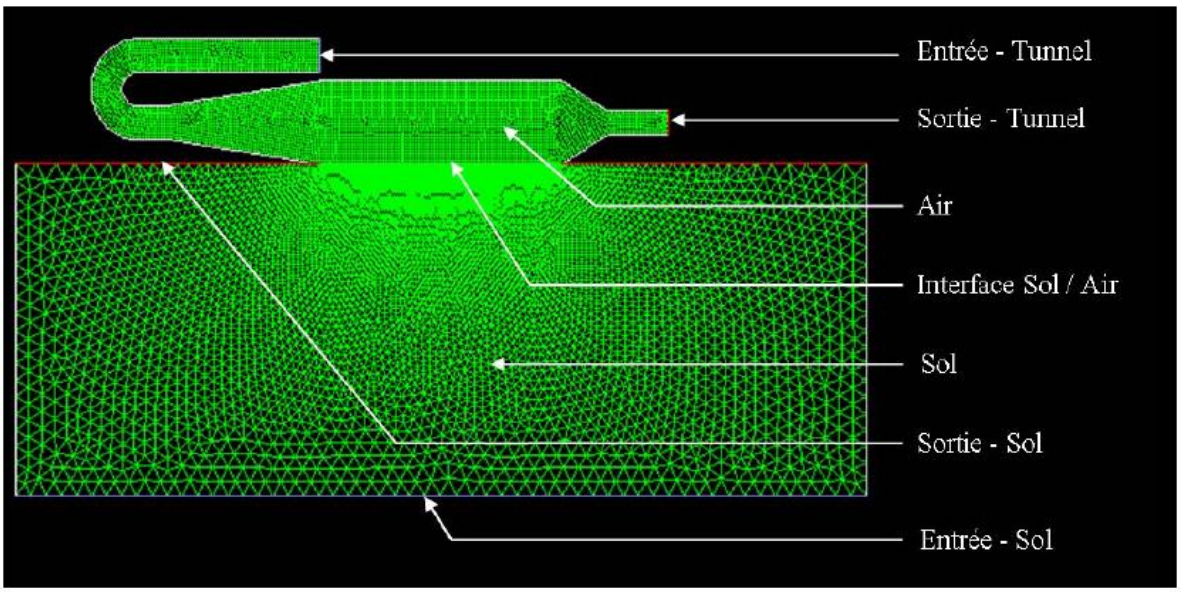


Figure 9: Modélisation d'un tunnel de vent en deux dimensions pour estimer les circulations aérauliques (Riesenney, 2008)

Une étude réalisée par Gostelow et al. (2003) montre une influence de la concentration et de la pression à l'intérieur du tunnel de vent sur le flux émis donc aussi à l'intérieur de la chambre à flux. En fait, l'émission surfacique est fortement liée à deux phénomènes : la diffusion qui dépend du déséquilibre en concentration et l'advection qui dépend de la pression. La contribution de ces deux phénomènes varie avec l'aérodynamique dans le tunnel et avec les conditions d'utilisation (choix du débit).

Plusieurs tests réalisés pour étudier l'influence de la géométrie et des conditions d'utilisation du tunnel montrent que :

- Une augmentation du débit d'air conduit à une diminution de la concentration à l'intérieur du tunnel, donc à l'augmentation de l'émission par diffusion d'après Lindberg et al. (2002), Zhang et al. (2002), et, Reichman et Rolston (2002) ;
- Des vents forts à l'extérieur du tunnel causent une diminution de la concentration autour du tunnel et conduisent donc à une augmentation de l'émission par diffusion (Gillis et Miller, 2000), et à une diminution de la pression dans le tunnel par l'effet de venturi ce qui implique une augmentation de l'émission par advection (Bain et al., 2005) ;
- Enfin, Leyris et al. (2005), Loubet et al. (1999b), et, Zhang et al. (2002) ont testé l'influence de la géométrie du tunnel sur les émissions. Les résultats montrent que plus

le tunnel est long plus les émissions diminuent à cause d'une augmentation de pression et de concentration à l'intérieur du tunnel.

Le principal défaut de ces deux techniques de mesure directe des flux surfaciques est la création de conditions atmosphériques au niveau de la surface étudiée. Cette modification peut entraîner de très fortes variations de l'émission sur la surface recouverte qui engendrent une sur- ou sous-estimation de l'émission réelle. De plus, en utilisant les chambres à flux ou les tunnels de vents, des émissions surfaciques instantanées peuvent être estimées, une cartographie des émissions peut être obtenue surtout en utilisant la chambre statique alors qu'un flux annuel moyen ne peut pas être calculé.

Ces méthodes ne peuvent être mise en œuvre que sur des petites surfaces qui ne sont pas forcément représentatives de l'ensemble de la surface d'une ISDND (Leyris et al., 2005, et, Sironi et al., 2005).

Ces méthodes utilisées pour des mesures d'émission dans différents domaines, ont été comparées dans plusieurs études. Par exemple, Hudson et al. (2009) comparent les émissions d'odeurs mesurées par un tunnel de vent et par une chambre à flux. Les résultats montrent que les flux estimés par le tunnel de vent sont de 60 à 240 fois plus élevés que ceux estimés par la chambre à flux. Des autres mesures réalisées par Parker et al. (2009) et Acevedo et al. (2009) pour estimer des flux de NH_3 montrent que les chambres à flux sous estiment les émissions d'un pourcentage allant de 8 jusqu'à 49%.

Jiang et Kaye (1996) ont comparé ces deux techniques de mesure et ont montré que les tunnels de vent semblent être plus adaptés pour l'estimation des émissions surfaciques en permettant le contrôle des conditions d'écoulement intérieures pour être le plus proche possible des conditions météorologiques réelles. Ces outils ont été utilisés par différentes équipes (Loubet et al., 1999 (a et b) ; Iritz et al., 1997 ; Gillis et Miller, 2000 ; Wang et al., 2001 ; Leyris et al., 2005 ; Reichman et Rolston, 2002 ; Gao et al., 1997) mais les résultats sont difficilement comparables et les incertitudes ne sont pas évaluées à cause des conditions de mesures différentes.

3.2. Modèle de bilan de masse

Un modèle de bilan de masse estime les émissions surfaciques du méthane dans une ISDND en fonction du flux total du méthane produit, flux de méthane capté, flux de migration au

niveau des parois des alvéoles, flux du méthane oxydé et le changement de stockage du méthane dans le massif des déchets.

La quantité de méthane émise à l'atmosphère dans une ISDND est calculée selon l'Équation *3* de bilan réalisé sur les débits massiques (masse.temps^{-1}) de méthane (Bogner et Spokas, 1993 et Amini et al. 2013):

Méthane produit = Méthane émis + Méthane capté + Méthane migré + Méthane oxydé + ΔMéthane stocké **Équation 3**

3.2.1. Estimation du méthane émis

Pour l'estimation de la quantité annuelle totale du méthane produit par un site, plusieurs modèles sont proposés comme le modèle LandGEM (US-EPA, 2005) et le modèle ADEME (ADEME, 2007). Pour calculer la quantité du méthane produit, ces modèles utilisent en entrée les données sur les déchets stockés et les conditions de stockage comme : la masse des déchets stockés, la composition des déchets, la quantité de carbone présente dans les déchets, l'âge des déchets, les propriétés de la couverture de protection, …

a. Modèle LandGEM

Le modèle LandGEM se base sur un modèle de dégradation du premier ordre que l'on somme sur plusieurs années. En effet, pour une masse de déchet acceptée l'année i (M_i), la production du méthane suit une loi exponentielle décroissante. Pour plusieurs années, la production est évaluée tous les dixièmes d'année. L'équation utilisée pour l'estimation de la quantité totale du méthane produit dans un ISDND est :

$$Q_{CH_4} = \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0.1}^{1} \acute{K} \times L_o \times \frac{M_i}{10} \times \exp(-\acute{K} * t_{ij}) \qquad \textbf{Équation 4}$$

Avec :

Q_{CH_4}: la production annuelle de méthane à l'année de calcul (m^3.an^{-1}),

i : incrément de temps de 1 an,

n : la différence entre l'année du calcul et la première année,

j : coupant l'année en dixième,

Ḱ: le coefficient de génération de méthane (an^{-1}),

L_o : le potentiel de CH_4 des déchets ($m^3.Mg^{-1}$),

M_i : la masse de déchet accepté l'année i (Mg),

t_{ij} : l'âge de la section j de déchet accepté l'année i (année décimale).

Les paramètres L_0 et Ќ sont déterminés par une méthode détaillée par Amini et al. (2011).

b. Modèle ADEME

L'ADEME (ADEME 2007) estime les émissions du méthane des ISDND en calculant la quantité de méthane produite (méthane non capté et méthane capté) selon cette expression :

$$Q_{CH_4} = \sum_t L_o \sum_{i=1}^{3} A_i \times p_i \times Ќ_i \times \exp(-Ќ.i.(t-x)) \qquad \textbf{Équation 5}$$

Avec :

Q_{CH_4} : la production annuelle de méthane à l'année de calcul (m^3/ t de déchets),

i : la subdivision en 3 catégories de déchets,

p_i : la fraction de déchet à constante de dégradation $Ќ_i$,

L_o : le potentiel de CH_4 dans les déchets (m^3/ tonne de déchets),

A_i : le coefficient de normalisation qui est facteur de la masse de déchet acceptée à l'année i,

$Ќ_i$: le coefficient de génération de méthane,

x : année de mise en décharge des déchets.

Les trois constantes de dégradation k dépendent de la biodégradabilité des déchets :

- $Ќ_1$ = 0,5 pour 15% des déchets (facilement biodégradable),
- $Ќ_2$ = 0,10 pour 55% des déchets (moyennement biodégradable),
- $Ќ_3$ = 0,04 pour 30% des déchets (faiblement biodégradable).

La cinétique de dégradation est supposée la même quelle que soit la composition des déchets (ADEME, 2007).

L'évaluation de la production de méthane passe par quatre étapes. La première étape est automatique, c'est le calcul du potentiel de méthane des déchets noté Lo dans le modèle. Puis, la constante de dégradation des déchets est aussi calculée automatiquement.

Ces deux calculs sont basés sur la composition des déchets estimée en fonction des déchets produits et acceptés sur le site, cette composition dépend de la région de laquelle le site reçoit ses déchets. Ensuite, à partir de ces deux informations, le coefficient multiplicateur de la masse de déchets sera calculé avec une moyenne des coefficients sur cinq ans. Enfin, ce coefficient multiplié par la masse des déchets traités tous les cinq ans donne la production de méthane réalisée l'année de déclaration.

Dans le cas de l'outil de l'ADEME, on ne peut pas changer énormément de paramètres. Beaucoup de paramètres notamment les caractéristiques de dégradation d'un déchet sont automatiques.

3.2.2. Calcul du méthane capté

Pour le méthane capté, dans les ISDND un réseau de captage du biogaz formé des tuyaux horizontaux et verticaux est installé. Le flux du biogaz capté et les concentrations du méthane dans ce biogaz peuvent être directement mesurés ce qui sert à estimer la masse du méthane captée :

Masse du méthane capté = (% méthane volumique).(débit massique capté, masse. Temps^{-1}). (durée, temps) **Équation 6**

Pour l'estimation de la masse captée, il faut prendre en compte la différence en concentration entre la source et au niveau de captage à cause d'une différence de température et de pression.

3.2.3. Estimation du méthane migré

Concernant la migration du méthane au niveau des parois, les alvéoles de stockage des déchets sont équipées d'une géomembrane pour éviter la migration latérale du biogaz. Normalement, ces migrations peuvent être estimées en supposant que des fuites auront lieu juste au niveau du revêtement polymère de la géomemebrane et elles sont considérées égales à 400 mg CH_4. m^{-2}. jour^{-1} pour 1,5 mm d'épaisseur par l'ADEME.

3.2.4. Estimation du méthane oxydé

Lors de son passage à travers la couverture d'alvéole, le méthane subit quelques réactions qui conduisent à la différence de concentration en méthane entre la zone anaérobie en dessous de la couverture et la zone aérobie qui est la couche supérieure de la couverture en contact avec l'atmosphère. Ce changement est dû à une réaction d'oxydation réalisée par des bactéries méthanotrophes qui interceptent le méthane produit pendant son passage vers l'atmosphère. L'estimation de la quantité du méthane oxydé est l'une des premières incertitudes de calcul du méthane émis à l'atmosphère. Généralement, le pourcentage du méthane oxydé est déterminé pour chaque site en quantifiant la variation en méthane entre la zone anaérobie (par les puits de biogaz) et la surface (chambre statique) (Morcet et al., 2003).

3.2.5. Estimation du méthane stocké

Le dernier terme de la formule du bilan de masse est le changement de stockage du méthane. En fait, le stockage du méthane à l'intérieur de l'ISDND dépend fortement de plusieurs facteurs : présence des cavités vides créées par la décomposition des déchets, teneur en humidité dans les déchets qui influe sur l'espace vide disponible, changement de concentration dans le gaz piégé, … Pour estimer la quantité maximale du méthane attribuée à la variation de stockage, une formule prend en compte la variation de la concentration dans le réseau de captage et le volume total dans l'alvéole (Morcet et al., 2003).

Les modèles de bilan de masse, utilisés pour la quantification des émissions surfaciques du méthane, demandent beaucoup de données d'entrée comme la quantité et la composition des déchets, la quantité de carbone, les propriétés de la couverture, les conditions de stockage (température, humidité,…), les propriétés de la géomembrane,… De plus, plusieurs estimations sont faites pour chaque terme ce qui conduit à des incertitudes importantes. Les valeurs de flux d'émission surfacique du méthane modélisées par le modèle du bilan de masses varient de celles mesurées entre 5 et 1109% (Amini et al., 2011). Cette incertitude est difficilement estimée suite à la difficulté de comparer les résultats du modèle avec les émissions d'un vrai site à grande-échelle puisque les caractéristiques de ce site ne seront jamais exactes (Oonk, 2010).

Gaetano et al. (2011) comparent le flux du méthane calculé par le modèle du bilan de masse et celui mesuré par les chambres à flux pour une ISDND en Bellolampo, Italie. Les résultats montrent que le flux estimé par le modèle est supérieur aux émissions du site. D'autre part, la méthode de la chambre à flux est plus facile à utiliser et semble être plus efficace pour la mesure d'un flux surfacique du méthane.

Amini et al. (2013), estiment en utilisant le modèle du bilan de masse, la quantité du méthane produite, émise à l'atmosphère et captée dans les réseaux de captage pour trois ISDND aux U.S.A. pendant un an et comparent les résultats du modèle avec ceux mesurés sur le site pendant une semaine (flux capté et méthode VRPM pour les émissions surfacique). Les résultats montrent que le modèle du bilan de masse surestime la quantité du méthane produite et émise à l'atmosphère pour les trois sites. Les valeurs mesurées et celle modélisées montrent que entre 60 et 80% du méthane généré est capté sur les trois sites.

3.3. Détection optique à distance-cartographie radiale du panache (ORS-RPM)

La méthode d'ORS-RPM est développée par le laboratoire américain 'National Risk Management Research Laboratory (NRMRL) de l'EPA' pour identifier la source la plus émettrice et quantifier le flux d'émission pour une source surfacique. Le site d'étude est divisé en plusieurs zones, les concentrations du composé d'intérêt sont mesurées permettant d'estimer les flux. Plusieurs appareils de mesure peuvent être utilisés pour une détection optique à distance (diode laser ou FTIR).

Cette méthode est validée par une série des tests réalisés par EPA (2006). Elle utilise une configuration de non-recouvrement géométrique du faisceau radial pour cartographier la répartition de concentration dans un plan horizontal (HRPM) (Hashmonay et al., 1998 ; Hashmonay et al, 1999). Cette méthode peut également être appliquée à un plan vertical sous le vent par rapport à la source d'émission pour cartographier le profil vertical du panache d'émission (VRPM).

3.3.1. Cartographie radiale horizontale du panache (HRPM)

Cette configuration radiale horizontale est utilisée pour identifier les endroits les plus émetteurs de la surface d'émission. Généralement, une diode laser est utilisée pour ces mesures. Un seul appareil est utilisé, placé à une des extrémités de la surface émettrice surveillée et entre 4 et 12 miroirs peuvent être placés suivant un schéma radial le long de la surface de la zone d'étude. La bonne position des miroirs est déterminée grâce à un programme de coordonnées sur ordinateur. Les mesures de concentration faites par chaque faisceau permettent à un algorithme de l'HRPM de générer des cartes de concentration de la surface étudiée.

La Figure 10 ci-dessous présente un exemple d'une localisation de neuf miroirs d'un HRPM avec les faisceaux correspondants sur une surface de 120m*120m (Thorneloe, 2007).

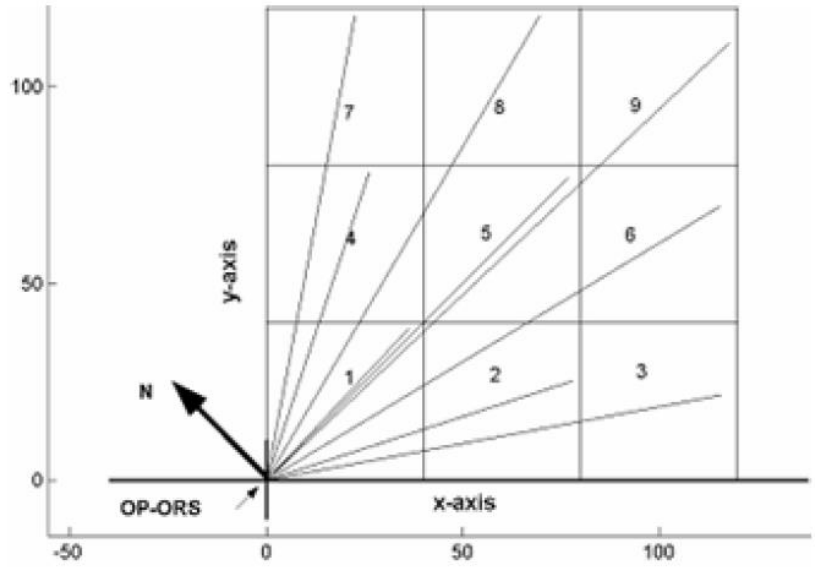


Figure 10 : la localisation d'un OP-HRPM et des neufs miroirs de réflexion placés en forme radiale tout au long de la surface (Thorneloe , 2007)

3.3.2. Cartographie radiale verticale du panache (VRPM)

The National Risk Management Research Laboratory (NRMRL) a développé une méthode multifaisceaux pour mesurer plusieurs concentrations verticales du panache. Le résultat donne des concentrations plus précises que celles calculées par un modèle dérivé. Sa première application était développée dans les installations de production d'aluminium, pour surveiller les émissions de fluorure d'hydrogène.

La méthode VRPM est utilisée sur site dans un plan vertical choisi en aval du site d'émission en fonction de la direction du vent. Une fois que la zone avale est choisie, le VRPM est placé de telle façon que le plan des faisceaux envoyés soit quasiment perpendiculaire à la direction du vent et sous le vent par rapport à la source d'émission.

Il requiert généralement un seul appareil émetteur/récepteur et trois miroirs placés horizontalement entre 50 et 250 mètres de l'appareil. Deux autres miroirs sont montés verticalement au dessus du miroir horizontal le plus éloigné, d'une hauteur variant entre 5 et 15 mètres. Le premier miroir du plan vertical est placé à mi-hauteur et l'autre au sommet de la verticale. La direction et la vitesse du vent sont mesurées proche de la base et au sommet de la structure verticale (Figure 11) (Thorneloe, 2007).

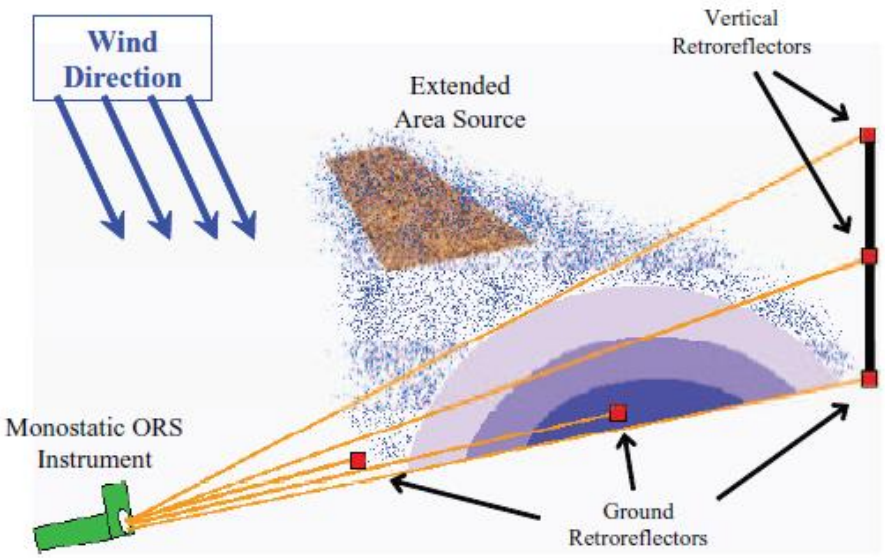


Figure 11: Configuration VRPM pour cartographier les flux d'émission (Bruce et al. EPA)

Les mesures obtenues par chaque faisceau et les données du vent forment les données d'entrée de l'algorithme du VRPM qui génère une cartographie du panache des émissions et du flux produit. Le flux est calculé en multipliant la concentration intégrée sur le plan vertical émise par le site et la vitesse du vent perpendiculaire au plan vertical (US EPA, 2012).

La méthode VRPM semble être une méthode intéressante pour estimer un flux surfacique, mais elle dépend fortement de la direction du vent sur le site et elle suppose que toute l'émission est reçue par le plan vertical. De plus, l'équipement de mesure utilisé est coûteux et son installation est complexe pour être placée et déplacée.

3.4. Méthodes de mesure du panache (gaz traceur)

La méthode des gaz traceurs est utilisée dans plusieurs études pour estimer les émissions surfaciques du méthane dans des ISDND en distinguant deux types de mesure : mesure statique dans le panache polluant en aval du site et mesure dynamique pour plusieurs positions sur le panache (Czepiel et al., 1996 ; Galle et al., 2001 ; Scheutz et al., 2011 et Babilotte et al., 2010). La méthode de panache mobile est la plus utilisée et les mesures sont essentiellement effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou par une diode laser. Les gaz traceurs les plus utilisés sont l'hexafluorure de soufre (SF_6) et l'oxyde nitreux (N_2O). Des nouvelles études réalisées par Picarro Inc., Santa Clara, CA, USA se concentrent sur l'utilisation de l'acétylène comme gaz traceur pour éviter l'émission d'un gaz à effet de serre SF_6 et N_2O comme gaz traceur.

La méthode de mesure du panache est basée sur l'hypothèse que l'émission et la dispersion du gaz traceur à débit contrôlé et connu est la même que celle du polluant dont l'émission est à estimer, par exemple le méthane dans une ISDND. La quantification se fait par la réalisation de plusieurs mesures dans le panache sur une section transversale perpendiculaire à la direction du vent en mesurant la concentration atmosphérique des deux gaz suivis (dont l'émission est à calculer) et d'un gaz traceur. L'instrument d'analyse est monté dans un véhicule et les mesures sont effectuées lorsque la direction du vent permet la mesure du panache en aval de la source d'émission (Monster et al., 2014 et Babilotte et al., 2010).

Un gaz traceur est libéré dans l'atmosphère avec un débit connu et constant à partir du site d'émission et utilisé comme référence pour calibrer le modèle. Le débit du gaz traceur libéré dans le site d'étude est contrôlé par un capillaire critique à une pression constante. De plus, les bouteilles du gaz traceur utilisées sont pesées avant et après la campagne afin de savoir la quantité exacte du gaz libérée dans l'atmosphère (Monster et al., 2014 et Babilotte et al., 2010).

Le calcul de l'émission du méthane est fait par l'équation suivante :

$$D_{méthane} = D_{traceur} \cdot \frac{C_{méthane} - C_{méthane\,,bruit\,de\,fond}}{C_{traceur} - C_{traceur\,,bruit\,de\,fond}} \qquad \textbf{Équation 7}$$

Avec :

$D_{méthane}$ est le débit du méthane à estimer ($g.s^{-1}$),

$D_{traceur}$ est le débit du gaz traceur libéré ($g.s^{-1}$),

$C_{méthane}$ et $C_{traceur}$ sont respectivement les concentrations du méthane et du gaz traceur mesurées dans l'atmosphère,

$C_{méthane\,,bruit\,de\,fond}$ et $C_{traceur\,,bruit\,de\,fond}$ sont respectivement les concentrations du bruit de fond du méthane et du gaz traceur (Lamb et al., 1995).

Les concentrations du bruit de fond sont déterminées par des mesures réalisées en amont du site d'émission.

Les principaux inconvénients de cette méthode sont l'utilisation des gaz à effet de serre comme gaz traceur surtout pour estimer les émissions du méthane, l'hypothèse du même comportement dans l'atmosphère des plusieurs polluants et la difficulté d'appliquer cette méthode pour une large source d'émission surfacique puisqu'il faut créer la même source du gaz traceur.

3.5. Technique d'occultation du flux solaire (SOF)

La méthode SOF utilisée par l'INERIS en 2014 pour estimer les émissions surfaciques des COV sur un site industriel est une technique optique basée sur un FTIR passif dont la source de lumière est le soleil. Cette méthode est brevetée (EPA) mais pas très répandue dans la littérature. C'est un dispositif à miroir qui suit le soleil et réfléchit la lumière dans le spectromètre indépendant de sa position. Les mesures réalisées permettent, via l'obtention des spectres IR correspondants, de qualifier et quantifier les concentrations d'un polluant entre l'instrument de mesure placé sur un véhicule et le soleil. Suite à la hauteur de l'instrument de mesure et la non détection des concentrations entre le sol et l'instrument de mesure, les émissions diffuses qui ont lieu au niveau du sol sont sous-estimées par cette méthode.

Afin d'obtenir le flux d'émission à partir d'une source d'émission connue, le véhicule est conduit de telle manière que la lumière solaire balaye transversalement le panache polluant réel produit. Le flux est calculé après comme la somme intégrée de la concentration sur le chemin du véhicule multiplié par la vitesse moyenne du vent. Les mesures ont été mises en évidence dans de nombreux domaines industriels pour les alcanes et des oléfines, mais aussi pour d'autres espèces telles que l'ammoniac, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le chlorure d'hydrogène et le dioxyde de soufre. L'incertitude de cette méthode est estimée à 20-30% et elle est due principalement à des incertitudes dans les caractéristiques du vent utilisées dans le calcul. La majorité des tests de validation de la méthode SOF sont réalisés en utilisant un gaz traceur SF_6 pour une émission à plus de 10 mètres de hauteur. Les résultats montrent une surestimation des émissions du SF_6 mesurées par la méthode SOF de 11% par rapport aux débits réels émis (Mellqvist, et al., 2006).
Les principales limitations de cette méthode sont :

- le prix élevé de l'appareil de mesure,
- le fonctionnement est limité à des périodes diurnes et aucune estimation du flux surfacique ne peut pas être réalisée pendant la nuit,
- La méthode est appliquée pour des sources d'émission à une hauteur qui dépasse celle du véhicule de transport de l'appareil. Les émissions diffuses au niveau du sol sont sous-estimées.
- Peu de prestataire pour la réalisation des mesures / mesures en campagnes ponctuelles.

3.6. Emissions surfaciques du méthane dans des ISDND

Les émissions surfaciques du méthane sont estimées dans différentes études mentionnées dans la littérature pour des ISDND en exploitation et fermées.

Hedge et al. (2003) ont mesuré directement le flux surfacique du méthane dans une ISDND en exploitation à Taiwan en utilisant la méthode de la chambre équipée d'un chromatographe en phase gazeuse de 40cm*40cm de surface, équipée d'un ventilateur électrique et d'un orifice d'échantillonnage. Les flux du méthane déterminés sont de 13,17 ; 65,27 et 0,99 $mg.m^{-2}.h^{-1}$ respectivement pour l'ISDND âgée de 1–2, 2–3 et 5 ans. Le flux maximal est donc mesuré après 2 ans d'exploitation donc du dépôt des déchets, ce flux diminue ensuite après 5 ans suite à la consommation des matières organiques et la diminution de production de biogaz.

En utilisant la même chambre que celle de Hedge et al. (2003), Chen et al. (2008) ont mesuré les émissions surfaciques du méthane sur une ISDND fermée à Taiwan. Les flux en méthane après 4-5 ans de fermeture du site varient entre 8,8 et 163 $mg.m^{-2}.h^{-1}$. Alors qu'après 11 ans de fermeture, les flux surfaciques mesurés diminuent et varient entre 0,2 et 0,7 $mg.m^{-2}.h^{-1}$. Les flux mesurés pour cette ISDND fermée sont supérieurs à ceux mesurés par Hedge et al. (2003) pour une ISDND en exploitation, ce qui peut s'expliquer par un réseau de captage et une étanchéité de la couverture des déchets plus efficace pour le site étudié par Hedge et al. (2003).

Di Bella et al. (2011) ont estimé les émissions surfaciques en méthane sur une ISDND en exploitation en Italie en comparant deux méthodes : une chambre à flux (statique, non-stationnaire) avec 82 points de mesure et le modèle du bilan de masse LandGem. Les résultats des deux méthodes sont comparables avec un flux surfacique moyen du méthane de 1584 et de 1476 $mg.m^{-2}.h^{-1}$ respectivement par le modèle de bilan de masse et la chambre à flux.

Une étude réalisée par l'EPA (Thorneloe , 2007) estime les émissions surfaciques du méthane sur une ISDND à l'Est des USA formé de deux sites : en exploitation (âgé de 10 ans) et fermé (depuis 10 ans). La méthode utilisée dans cette étude est l'HRPM pour déterminer les zones les plus émettrices et la VRPM pour calculer les émissions surfaciques. Les flux du méthane estimés sont de 213,5 et 253,2 $mg.m^{-2}.h^{-1}$ respectivement pour le site fermé et celui en exploitation.

Les flux d'émission surfaciques du méthane, mesurés ou calculés dans la littérature en utilisant différentes méthodes, montrent que ces flux varient d'un site d'étude à un autre.

Cette variation est due à plusieurs paramètres caractéristiques de chaque site : la composition des déchets stockés, les conditions de stockage, l'étanchéité de la couverture finale déchets/atmosphère, l'efficacité du réseau de captage et l'âge du site fermé ou en exploitation.

Après la présentation des techniques et des méthodes d'estimation des émissions surfaciques en méthane, la comparaison montre que les chambres à flux sont des simples techniques et sont les plus utilisées pour quantifier les émissions surfaciques en méthane, mais ces techniques estiment les flux surfaciques instantanées et pour une petite surface d'émission non représentative du site, de plus, des conditions météorologiques spéciales se créent à l'intérieur de la chambre conduisant à un changement au niveau du flux d'émission réel. D'autre part, la méthode RPM est couteuse et difficile à être installée sur le site, son installation dépend fortement de la direction de vent. Pour ce qui concerne la méthode SOF, elle n'est pas retenue puisqu'on est dans le cas d'une émission surfacique diffuse au niveau du sol d'où les émissions sont sous-estimées par cette méthode, de plus aucune émission nocturne ne peut pas être mesurée. Enfin, la méthode de gaz traceur utilisée de sa part dans plusieurs études se base sur une hypothèse non validée concernant la dispersion atmosphérique du gaz traceur retenu et du méthane supposée exactement la même. De plus, cette méthode conduit à une émission des gaz à effet de serre et elle est plus utilisée dans le cas d'une émission ponctuelle et difficilement applicable sur un grand site d'émission.

4. Présentation de l'étude et de la démarche adoptée

4.1. Problématique et objectif

Les ISDND sont à l'origine d'une émission de biogaz à l'atmosphère. Contenant des gaz à effet de serre, les émissions du biogaz dans l'atmosphère ont un impact sur l'environnement et doivent être quantifiées et réduites. Pour maîtriser ces émissions, un système de captage est installé afin de canaliser le biogaz produit et d'utiliser sa valeur énergétique. Malgré le captage du biogaz, une partie est émise directement dans l'atmosphère sous forme des émissions surfaciques. La loi de finance de 2009 et le code des douanes notent que les ISDND qui valorisent plus de 75% de leur biogaz peuvent prétendre à une diminution de la TGAP, les installations cherchent donc toujours à valoriser leurs émissions et diminuer leurs fuites (ADEME, 2010).

A également été pointée en première partie de ce chapitre, la difficulté d'estimer les fuites de biogaz et différentes méthodes ont été exposées. Les chambres à flux qui sont les plus utilisées pour quantifier les émissions surfaciques ne sont que peu pertinentes puisqu'elles mesurent des flux instantanés et pour une petite surface d'émission non représentative du site. Le modèle du bilan de masse, utilisé en France par l'ADEME nécessite une comparaison avec d'autres modèles d'estimation tant est grand le nombre des sources d'incertitude qu'il contient. Ce travail propose et développe une méthodologie d'estimation alternative aux méthodes exposées dans ce chapitre des émissions surfaciques du méthane appliquée à l'ISDND 'Séché Environnement' en se basant sur la modélisation de la dispersion atmosphérique du méthane pour différentes conditions météorologiques.

Ces types de modèles doivent être alimentés par des mesures de concentration du méthane atmosphérique sur le site en question. Cette méthodologie sera donc basée sur des mesures des concentrations (méthane et COV) dans l'atmosphère du site 'Séché Environnement' de Changé mais elle pourra être généralisée pour des estimations des émissions sur n'importe quel site de stockage des déchets non dangereux.

4.2. Démarche scientifique adoptée

Afin d'estimer les émissions surfaciques du biogaz dans l'atmosphère, les flux surfaciques du méthane (le composé majoritaire présent dans le biogaz) sur le site d'étude seront estimés dans un premier temps dans ce travail. Dans un deuxième temps, les flux surfaciques du biogaz peuvent simplement être calculés à partir des flux du méthane selon le pourcentage volumique du méthane dans le biogaz produit sur le site.

La démarche retenue consiste à construire un protocole de mesure des concentrations de méthane adapté d'une part aux conditions du terrain, mais surtout, afin d'alimenter l'approche couplant modélisation directe et approche inverse pour l'estimation des débits d'émission surfaciques du méthane. Les concentrations, pour différentes conditions de dispersion atmosphérique, devront d'une part permettre de construire l'approche mais également de valider l'estimation des débits d'émission surfacique en méthane.

Puisque le méthane est un gaz très volatil et difficile à être mesuré en différents points du site (échantillonnage passif), les mesures de méthane seront complétées par celles des composés organiques volatils (COV) présents aussi dans le biogaz émis et possible d'être mesurés par échantillonnage passif. Par comparaison de plusieurs mesures simultanées des COV et du

méthane, des COV traceurs du méthane dont le rapport de concentration $\frac{CH_4}{COV}$ reste constant ou varie régulièrement avec le temps pourront ou non être identifiés. Ces traceurs, si identifiés, pourront servir après leur quantification à estimer les teneurs du méthane dans l'atmosphère.

Le diagramme présenté dans la Figure 12 résume la démarche générale retenue dans ce travail.

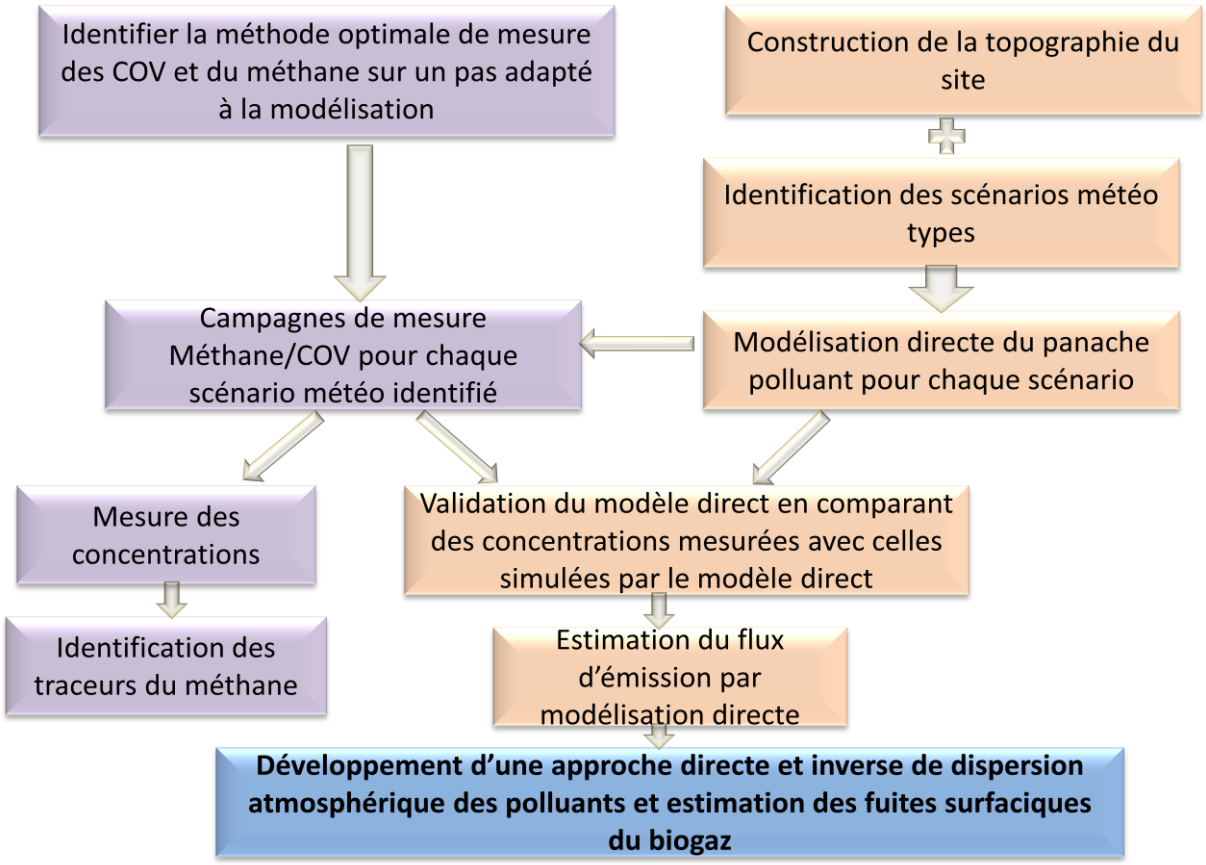


Figure 12 : Schéma expliquant la démarche générale adoptée dans la thèse

Pour mesurer les concentrations atmosphériques en méthane et en COV, tout d'abord, un choix des techniques d'échantillonnage et des appareils de mesure sera fait en considérant un pas de mesure adapté à l'échelle de temps du modèle de dispersion. Deux types de mesure sont distingués : un premier consistant au déploiement des dispositifs de mesure résolue dans le temps dédiés aux COV et au méthane et un second se caractérisant par des campagnes de mesure pour caractériser la concentration spatiale en méthane et en COV sur et au voisinage de l'ISDND.

De plus, une étude bibliographique sur l'influence des paramètres météorologiques et topographiques sur un flux surfacique émis et sur la dispersion atmosphérique des polluants

dans l'atmosphère est réalisée. Suite aux résultats de cette étude et dans le but de prendre en compte ces paramètres, la topographie du site sera construite, et, des scénarios météorologiques représentatifs des situations météorologiques les plus fréquentes sur le site seront déterminées.

Par modélisation directe, après le choix d'un modèle de dispersion et tenant compte de la topographie du site, une prévision du panache polluant sera réalisée pour chaque scénario météorologique. Cette modélisation sert à prédire les concentrations, pour un débit d'émission, en différents points du site. Elle servira à organiser l'emplacement des points de mesure avant une campagne de mesure.

Enfin, sur la base des étapes précédemment décrites, plusieurs campagnes de mesure méthane/COV seront réalisées sur le site pour différents scénario. Les points de mesure seront positionnés en fonction du panache polluant obtenu par la modélisation afin de mesurer plusieurs niveaux de concentration permettant la validation du modèle direct. En effet, les campagnes de mesure de répartition spatiale et temporelles des concentrations en COV et en méthane vont servir à identifier un ou des traceurs du méthane. Dans un deuxième temps, elles seront utilisées pour valider le modèle de dispersion atmosphérique choisi mais aussi pour alimenter par après les méthodes directe et inverse d'estimation des flux d'émission surfacique du méthane sur le site.

La dernière étape consiste à développer et proposer une méthode d'estimation des émissions surfaciques du méthane sur une ISNDN à partir des concentrations atmosphériques en méthane mesurées et par approche directe ou inverse en se basant sur un modèle de dispersion atmosphérique direct.

Deuxième Chapitre

Stratégie de caractérisation des teneurs en méthane et en COV au voisinage d'une ISDND

II. Chapitre 2 : Stratégie de caractérisation des teneurs en méthane et en COV au voisinage d'une ISDND.

Ce chapitre est consacré à la stratégie adoptée pour ce travail de thèse pour la caractérisation des teneurs en méthane et en COV au voisinage de l'ISDND de Changé. Dans un premier temps, le site d'étude 'Séché Environnement' est présenté en distinguant ses différentes parties. Dans un second temps, la stratégie globale de mesure aussi que le positionnement des points de mesure sont présentés, elle comprend deux approches métrologiques :

- Une première consistant au déploiement des dispositifs de mesure résolue dans le temps dédiés aux COV (sur une durée d'un mois) et au méthane (sur une durée d'un an et demi) ;
- Une seconde se caractérisant par des campagnes de mesure afin de caractériser la concentration spatiale en méthane et des COV sur et au voisinage de l'ISDND.

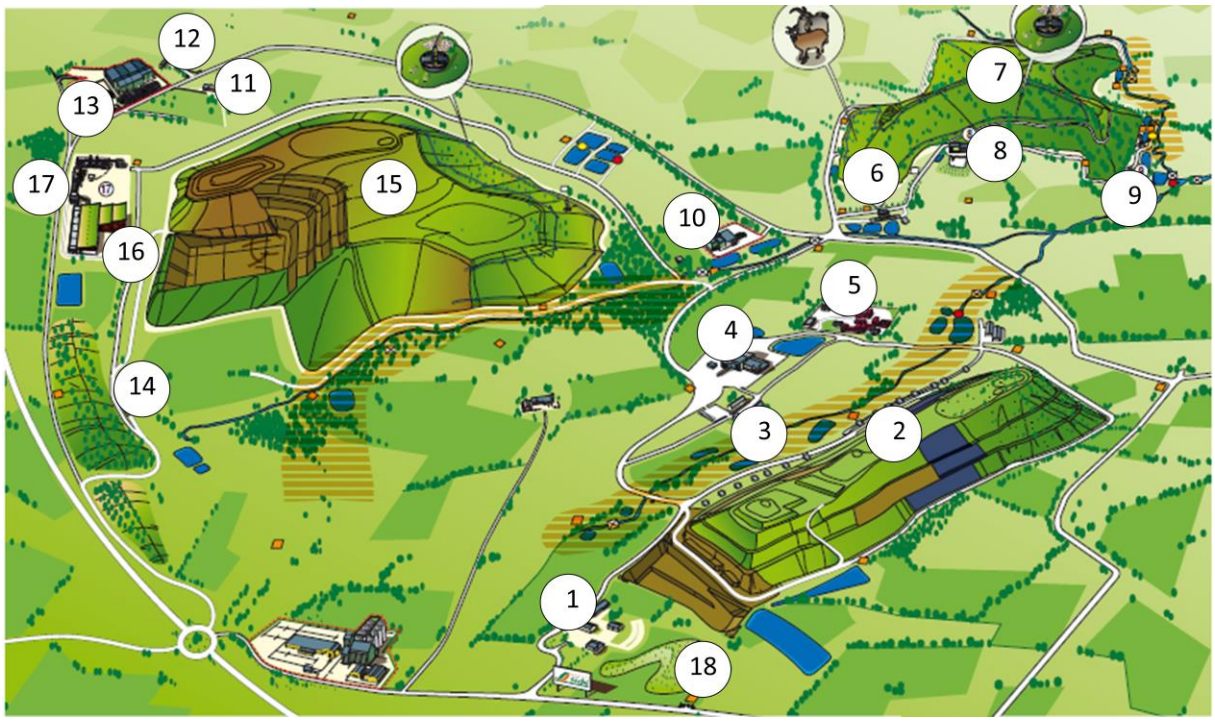
Ensuite, les différents dispositifs et méthodes pour les mesures précitées sont présentés ainsi que les éventuels essais de laboratoire mis en œuvre pour la validation des méthodes.

1. Le site d'étude 'Séché Environnement'

Comme déjà mentionné, le site d'étude est une installation de traitement des déchets 'Séché Environnement' localisée à Changé, France (en Mayenne). Le site s'étend sur une surface de 170 hectares. Sa configuration et son fonctionnement sont décrits ci-dessous.

1.1. La configuration du site (Séché environnement, 2011)

Le site de 'Séché Environnement' de Changé traite deux types de déchets : les déchets dangereux (DD) et les déchets non dangereux (DND). Il se compose de deux ISDND : l'une en exploitation et l'autre fermée, et d'une installation de stockage de déchets dangereux ISDD. Ces différentes parties sont présentées dans la Figure 13. Les trois centres de stockages sont distingués par les numéros 2, 7 et 15.



(1) : Accueil 'Les Hetres' Bascule Classe 1 ; (2) : CSDU classe 1 ; (3) : Oisonnière ; (4) : Unité de Stabilisation ; (5) : Séché Transports ; (6) : Bascule de classe 2 'Mézerolles' ; (7) : ISDND 'Mézerolles' ; (8) : Centre de tri ; (9) : Unité d'hygiènisation DASRI ; (10) : Codema 1 ; (11) : Séché éco-services 'La Verrerie' ; (12) : La Deloire ; (13) : Codema2 ; (14) : Bascule DND 'Cousinière' ; (15) : CSD classe 2 'Cousnière' ; (16) : CSR ; (17) : UPE ; (18) : Arboretum

Figure 13 : Carte du site montrant les trois centres de stockage de déchets (Séché Environnement, 2011)

L'ISDD (numéro (2) dans la Figure 13) est située au Sud-Est. Elle contient des déchets non organiques et ne produit donc pas de biogaz. Ce site nous intéresse seulement car sa topographie influe sur la dispersion atmosphérique des composés et il est exposé à l'émission des ISDND pour certaines directions de vents.

L'ISDND fermée 'Mézerolles' (numéro (7) dans la Figure 13) est située au Nord-Est du site. Cette partie a commencé à recevoir des déchets en 1985 et son exploitation a duré jusqu'en 2003. La quantité de déchets stockés durant les 18 ans d'exploitation est de 4 millions de m^3. Ce site produit à peut près 20 % de la quantité totale de biogaz capté par le site entier. Le flux de méthane capté par ce centre fermé est de 400 / 500 $Nm^3.h^{-1}$ (1300 / 1500 $Nm^3.h^{-1}$ de biogaz), le reste est produit par le site en exploitation.

Ce site est entièrement recouvert d'une couverture finale qui est constituée de : 50 cm à 1 m de remblai, 1.5 m d'argile compactée et 30 cm de terre végétale.

L'ISDND en exploitation 'Cousinière' (numéro (15) dans la Figure 13) est localisée au Nord-Ouest du site sur une surface de 20 hectares. Sa configuration change en fonction de l'exploitation du site à cause du stockage des déchets en continu qui crée des pentes et change

sa topographie. L'autorisation d'exploiter a été obtenue en 2002 et son exploitation réelle a débuté en 2003.

Conformément aux prescriptions de l'Arrêté Préfectoral 2002, le projet intègre la mise en place d'une couverture sur l'ensemble du massif de déchets. Cette couverture sera mise en place au fur et à mesure des arrêts d'exploitation de chaque zone.

Actuellement, on peut donc observer sur ce site trois types de couverture :

1. La couverture finale,
2. La couverture temporaire : entre les couches de déchets,
3. La zone d'enfouissement ou de réception des déchets (pas de couverture).

Ce centre produit la majorité du biogaz capté sur le site avec un flux du méthane estimé entre 2000 et 2500 $Nm^3.h^{-1}$ (2009).

Les lixiviats récupérés sur le site sont traités dans des bassins de traitement des lixiviats positionnés en Nord-Est du site 'Cousinière'.

1.2. Le fonctionnement du site

Le site Séché de Changé est autorisé à recevoir plus d'un million de tonnes de déchets par an, dont 700000 $tonnes.an^{-1}$ de DND.

Les déchets non dangereux reçus par le site sont déversés au niveau des alvéoles : ce sont les parties ouvertes où les déchets sont en contact direct avec l'atmosphère. Le site de Changé possède une seule alvéole ouverte, elle est bien sécurisée et totalement étanche, aménagée à cet effet, en vue de collecter les effluents générés par les déchets lors de leur dégradation naturelle (biogaz et lixiviats). La dimension de la zone ouverte en activité est estimée à 2500 m^2 de surface et sa position varie chaque 15 jours.

La quantité du méthane capté par le site de Changé est en moyenne (2009) de 2500 à 3000 $Nm^3.h^{-1}$. Pour connaitre celle du biogaz, on multiplie cette quantité par trois puisque ce dernier contient entre 30 et 35 % de méthane et une quantité non négligeable d'air.

Les mesures de suivi du site concluent que 80% du méthane est produit par le centre en exploitation (Cousinière) alors que 20% est produit par celui de Mézerolles (site fermé).

Pour une extraction active du biogaz, une dépression est créée par un système d'aspiration en surface de l'ISDND. Cette technologie montre une efficacité importante pour le contrôle des émissions de biogaz, mais elle entraîne un risque d'entrée d'air (via la masse de déchets) ce

qui peut conduire à des problèmes pour la valorisation du biogaz puisqu'il le rend plus pauvre en méthane.
La dépression utilisée sur le site est de : 80 mbar pour le site en exploitation et 30 mbar pour l'ancien site.

Le Tableau 3 présente la composition en pourcentage volumique des gaz majeurs qui forment le biogaz capté sur le site de Séché (mesure réalisé par EUROPOLL en 2011 sur le site).

Tableau 3 : Concentrations volumiques des gaz majeurs présents dans le biogaz capté par Séché du Changé (Séché environnement, 2011)

Gaz Majeurs	Concentration %v/v
Méthane (CH_4)	37 ± 1,0
Oxygène (O_2)	3,1 ± 0,2
Dioxyde de carbone (CO_2)	34 ± 1,0
Azote (N_2)	26 ± 1,0
Hydrogène (H_2)	< 1,0

La composition du biogaz capté par les réseaux sur le site Séché de Changé montre, en plus des gaz majeurs, plusieurs familles des composés à différentes concentrations. Les familles principales détectées sont : les composés soufrés, les alcanes, les alcènes, les cycloalcanes, les aromatiques, les composés chlorés, les cétones, …

2. Stratégie générale d'échantillonnage

Pour répondre aux objectifs décrits dans le chapitre 1, et en particulier valider le modèle direct de dispersion atmosphérique par des mesures des concentrations spatiales et temporelles mais aussi alimenter l'approche inverse par une mesure continue de concentration en méthane, deux approches métrologiques complémentaires sont mises en œuvre : une approche résolue temporellement qui donne accès au profil temporel des concentrations mesurées mais en un seul point d'échantillonnage et une approche spatiale qui fournit des concentrations moyennes pour une durée d'échantillonnage donnée en différents points d'une zone de plusieurs hectares

2.1. Campagnes de mesure résolue dans le temps

Les campagnes de mesure résolue dans le temps permettent d'accéder à l'évolution temporaire des concentrations en méthane et en COV dans l'atmosphère mais en un seul point d'échantillonnage. Cela nécessite l'usage d'analyseurs délicats à transporter, difficile à être

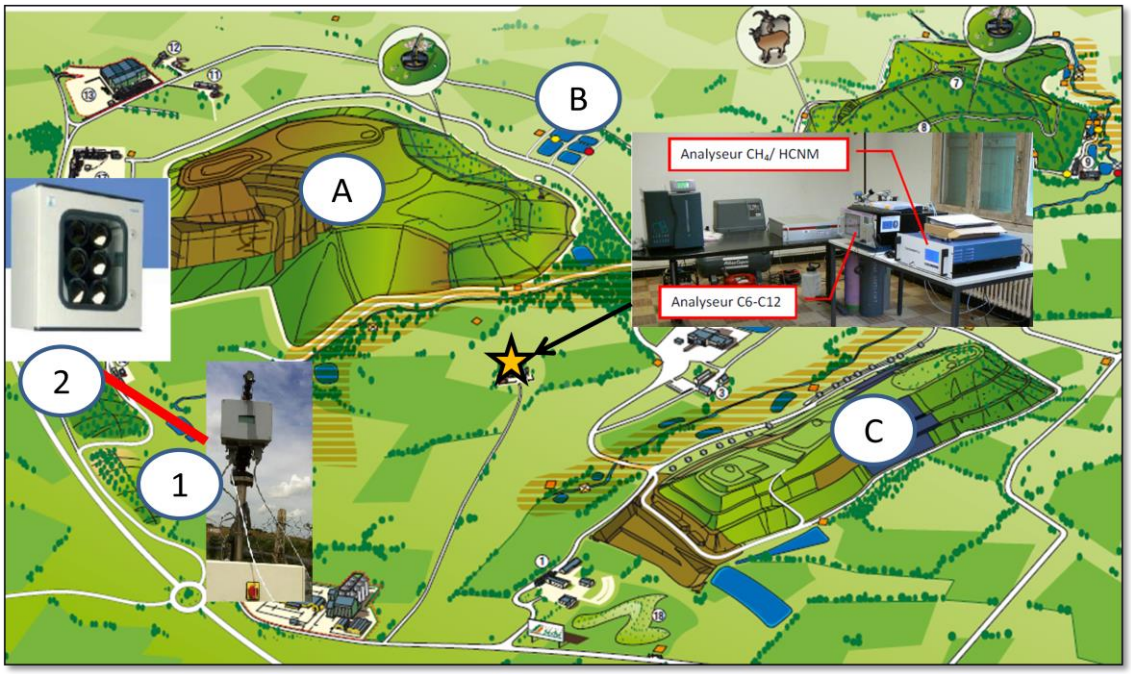
déplacés sur des longues distances. Leur positionnement sur terrain impose plusieurs contraintes : une alimentation électrique continue, potentiellement une alimentation en gaz (H_2, air propre) dans le cas de certaines techniques et une exposition aux vents dominants qui permet un positionnement aval par rapport au site d'émission.

Les analyseurs choisis sont : pour le méthane, un analyseur automatique CH_4/HCT (hydro carbures totaux) et une diode laser et pour les COV, un chromatographe en phase gazeuse compact dédié aux espèces organiques de 6 à 12 atomes de carbone (C6-C12) qui mesure une trentaine de composés au niveau du ppb (BTEX, alcanes, …).

L'analyseur CH_4/HCT et le GC-compact C6-C12 ont été positionnés de façon simultanée pour une période de quelques semaines allant du 28 mai jusqu'au 1er juillet 2013. Au regard de la rose des vents tracée pour le mois denn juin 2012 et qui a montré des vents dominants provenant de l'Ouest et du Nord-Ouest, la position de la station de mesure a été choisie au sud-est du site en exploitation à 'La Guichardière'. L'appareil de mesure sera donc exposé aux émissions : du site en exploitation pour des vents Nord-Ouest, des bassins de traitement des lixiviats pour des vents Nord-Nord-Est, du site de classe 2 fermé pour des vents Nord-Est, du site de stockage des déchets dangereux pour des vents Sud-Est et à aucune émission particulière pour les autres directions du vent.

Par ailleurs, une diode laser 'LaserGas III Portable', dont les mesures des concentrations seront utilisées pour valider le modèle de dispersion direct puis comme données d'entrée pour l'approche inverse associées aux conditions météorologiques a été installée en février 2013 au sud-ouest du site 'Cousinière'. Cette position a été choisie par les exploitants du site en fonction : des vents dominants (en fréquence) des années précédentes (Nord et Nord-Est) associés à des vitesses moyennes supérieures à 1m.s^{-1}, de la mise à disposition d'une alimentation électrique tout en évitant les zones du site sujettes à de nombreuses activités qui peuvent perturber l'alignement des miroirs de la diode. La diode laser permet la mesure des concentrations dues aux émissions du site en exploitation pour les directions de vent du secteur Nord et Est (entre 0 et 90 degrés).

La Figure 14 présente la position exacte de l'analyseur automatique méthane/COV et de la diode laser (en rouge est indiqué son trajet optique) par rapport aux différentes parties du site (site en exploitation, lixiviats, centre de traitement des déchets non dangereux).



A : Cousinière (le site en exploitation), B : les bassins de traitements des lixiviats, C : le centre de stockage des déchets dangereux, 1 : émetteur/récepteur de la diode laser, 2 : miroirs de la diode laser

Figure 14 : Les positions de l'analyseur automatique HCNM et C6C12 et la diode laser sur le site 'Séché environnement'

2.2. Campagnes de mesure spatiale

En complément des mesures de concentration résolues dans le temps, des mesures spatiales ont été réalisées dans le but de valider le modèle de dispersion sur plusieurs points de la zone d'étude. Un autre objectif de ces campagnes est de valider le fait qu'une mesure des COV traceurs peut se substituer à une mesure du méthane sur un site d'étude pour des durées d'échantillonnage de quelques heures à quelques jours.

En se basant sur une revue de la littérature (Godbout et al., 2006), le méthane ne peut pas être échantillonné par échantillonnage passif d'où la nécessité d'utiliser des COV traceurs pour en déduire sa répartition spatiale. Cependant, nous verrons que, suite à des expériences réalisées au laboratoire et présentées dans la troisième partie de ce chapitre, sera validée une méthode d'échantillonnage passif du méthane pour une durée de 3 heures.

La campagne d'échantillonnage passif des COV a été réalisée le 30 mai 2013 (le jour du lancement de la campagne de mesure on-line (CH_4/HCT et C6-C12) pour une durée d'échantillonnage de 9 heures. La durée d'échantillonnage de 9 heures a été choisie comme une durée minimale pour échantillonner les COV par utilisation des préleveurs Radiello avec

un pas relativement adapté à la modélisation de la dispersion atmosphérique et dans le but de ne pas intégrer sur une période de temps trop longue pour laquelle des variations importantes des conditions météorologiques pourraient survenir. Huit points de mesures sont placés sur le site, ce nombre a été choisi de façon à pouvoir réaliser la mise en place et la récupération des échantillonneurs en moins d'une heure, tenant compte de la faible durée d'échantillonnage. Les positions des 8 points d'échantillonnage sont choisies en fonction de la direction du vent (Nord-Ouest) et de la position du site cousinière pour obtenir : deux points en amont du site, trois points sur le site et trois points en aval du site en exploitation. Les conditions météorologiques durant les 9 heures d'échantillonnage étaient : température atmosphérique comprise entre 7 et 12 °C, vents nord-ouest avec une vitesse de 3,5 - 5,5 $m.s^{-1}$. La carte de distribution des échantillonneurs Radiello est représentée dans la Figure 15.

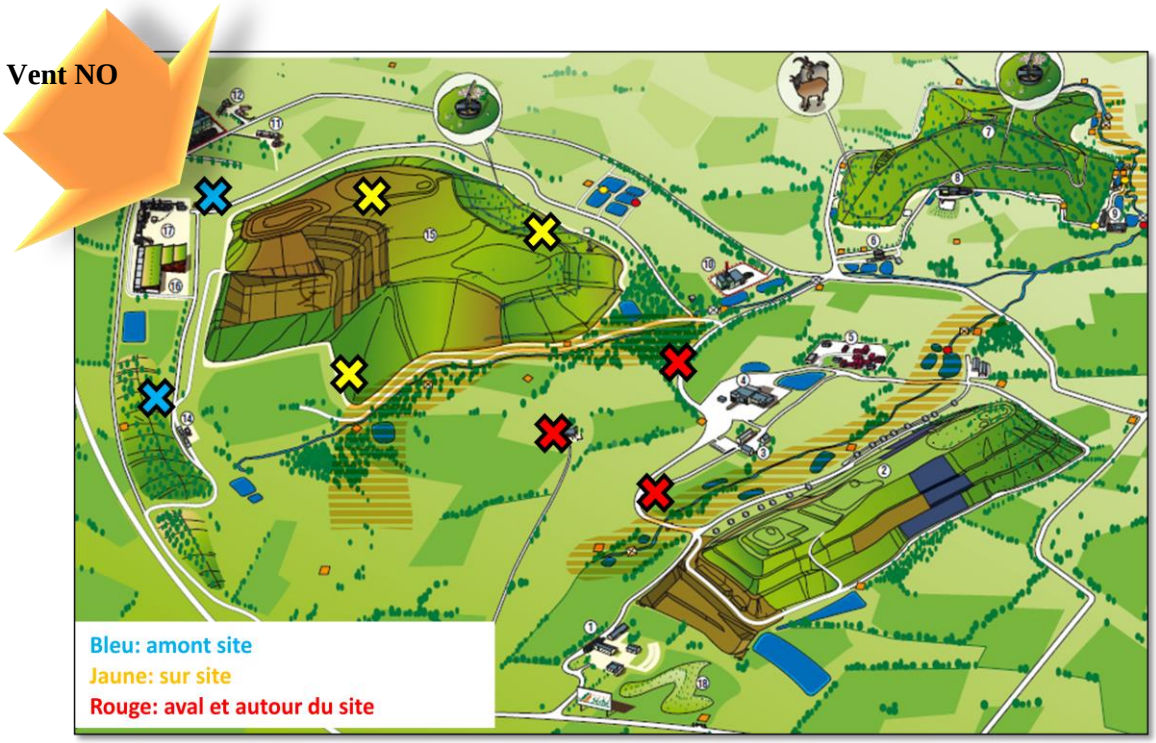


Figure 15 : Distribution des positions des préleveurs Radiello sur le site en fonction de la direction du vent pour la campagne du 30 mai 2013

Suite au développement d'une méthode permettant d'échantillonner le méthane pendant 3 heures sur le site, une campagne de mesure passive est réalisée le 2 juillet 2013 (dernier jour de la campagne on-line CH_4/HCT et C6-C12) pour deux séries horaires de trois heures chacune : 7h-10h et 10h-13h. Six préleveurs sont placés dans les mêmes positions pour les deux créneaux en fonction de la direction du vent et du site en exploitation. Pour le créneau

horaire 7h- 10h alors caractérisé par des vents Sud-Est de 2,8 $m.s^{-1}$ et une température atmosphérique de 16 °C, les points sont répartis de la façon suivante: deux points en amont du site, un point sur le site et trois points en aval du site en exploitation (Figure 16). Pour le créneau horaire 10h- 13h caractérisé par des vents Sud de 1,8 $m.s^{-1}$, une température atmosphérique de 19 °C, les points toujours positionnés aux mêmes endroits sont alors répartis différemment: trois points en amont du site, un point sur le site et deux points en aval du site en exploitation (Figure 17). Les numéros de points d'échantillonnage passif du méthane sont représentés dans la Figure 16.

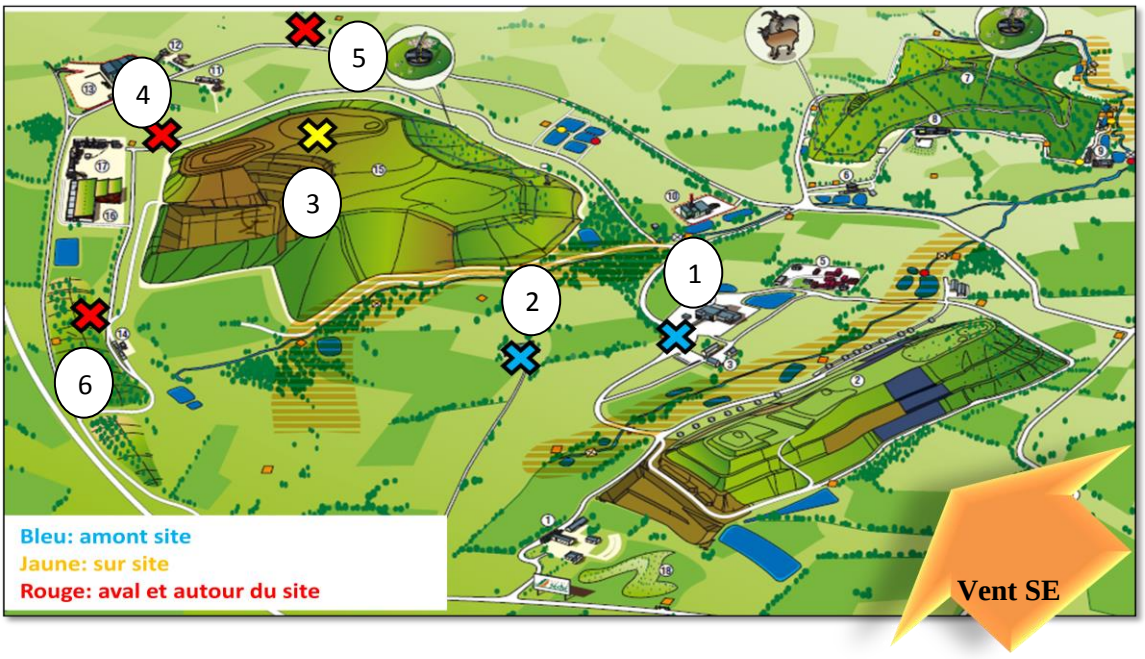


Figure 16 : Distribution des positions des préleveurs passifs du méthane sur le site en fonction de la direction du vent pour la campagne de mesure de 2 juillet 2013, 7h-10h

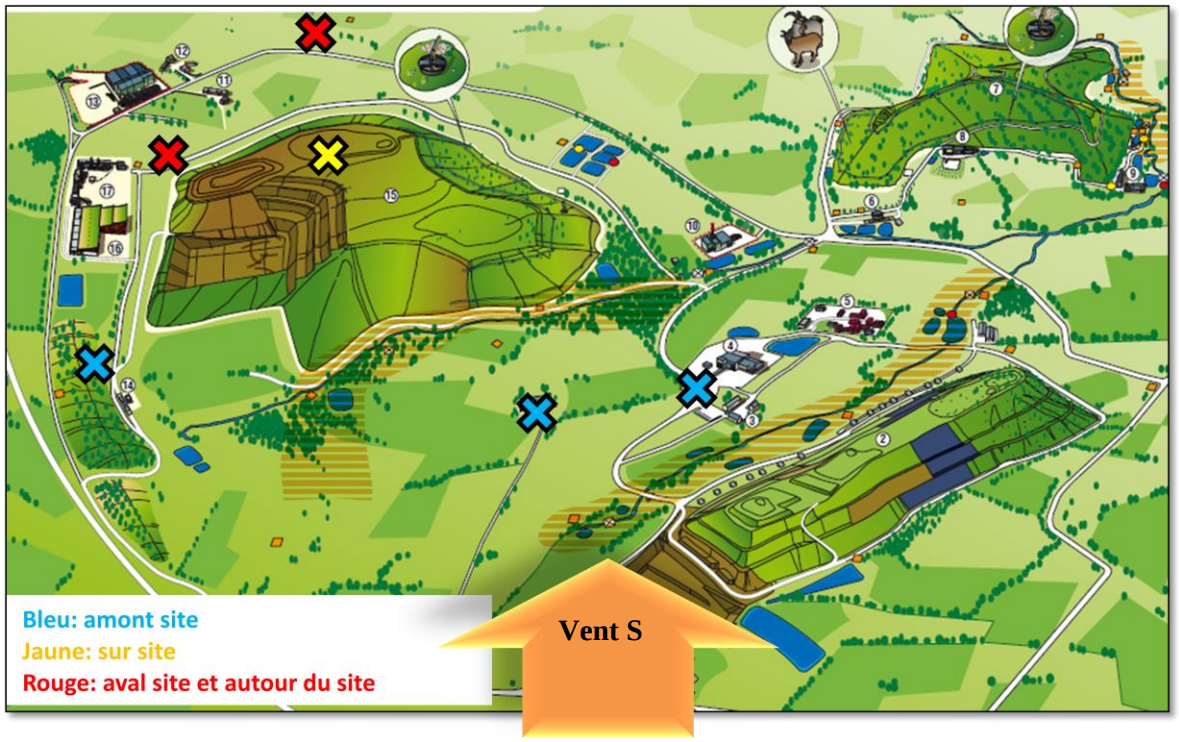


Figure 17 : Distribution des positions des préleveurs passifs du méthane sur le site en fonction de la direction du vent pour la campagne de mesure de 2 juillet 2013, 10h-13h.

Pour ce qui concerne le choix des COV à mesurer par les préleveurs passifs et puisqu'on cherche à identifier des COV traceurs du méthane, les COV à suivre sont choisis en se basant sur plusieurs critères : ce sont des composés majoritaires présents dans le biogaz capté dans le réseau du site, ils sont cités comme des traceurs plus ou moins corrélés du méthane mentionnés dans la littérature et ils ont été validés métrologiquement ou ils sont proches chimiquement des composés validés métrologiquement (voire partie 3.3.2 de ce chapitre). En se basant sur ces critères, 10 COV sont retenus pour être suivis dans cette étude (Tableau 4).

Tableau 4 : Liste des 10 COV retenus pour cette étude

COV
Isopentane
n-Pentane
2-methylpentane
Benzène
Toluène
Ethylbenzène
m,p-Xylène
Tétrahydrofurane
cyclohexane
Décane

3. Méthodologie de mesure des COV sur site

3.1. Mesure résolue dans le temps (on-line) des COV de 6 à 12 atomes de carbone dans l'atmosphère du site

L'analyseur utilisé pour mesurer les COV du site est le Chromatotec® GC 866 FID airmoVOC C6-C12 (Model A21022) dédié à la détection et la quantification des COV de 6 à 12 atomes de carbone. L'analyseur C6-C12 mesure une trentaine de composés au niveau du ppb incluant les COV aromatiques (BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), les alcanes à chaine carbonée de 6 à 12 atomes de carbone et les COV biogéniques terpéniques monocycliques. L'analyseur est muni d'une vanne à prélèvement, d'un piège adsorbant, d'une colonne de séparation chromatographique et d'un détecteur FID. La résolution temporelle de mesure est de 30 minutes.

L'air ambiant est échantillonné par une pompe d'échantillonnage avec un débit contrôlé par un orifice critique. Le volume échantillonné a été optimisé à 1,2 litres pour des mesures de concentrations de fond ou ambiantes. L'étape de pré-concentration a lieu à température ambiante sur un adsorbant de type 'Carbotrap B', puis la thermodésorption a lieu à 350°C. Les composés sont désorbés et séparés à l'aide d'une colonne capillaire contenue dans un four miniaturisé à gradient de température.

La limite de détection varie selon les COV mesurés, elle est de l'ordre de 10 ppt pour le benzène.

L'analyseur C6-C12 nécessite une alimentation électrique et gazeuse (hydrogène, air) en continu pour toute la durée de mesure. Un étalonnage complet réalisé avec l'ensemble des composés visés et un mélange gazeux étalon de référence nationale NPL (National Physical Laboratory) est effectué en début et en fin de campagne. Un point de contrôle est réalisé chaque semaine avec un mélange gazeux étalon ne contenant que quelques espèces afin de s'assurer de la stabilité de la réponse de l'analyseur.

3.2. Mesure des COV par échantillonnage passif pour un temps court (mesure spatiale)

L'échantillonnage passif et notamment celui utilisant le dispositif Radiello est une méthode très répandue pour mesurer des concentrations en COV en air extérieur (Lan et Binh, 2012 et Svecova et al., 2012) et intérieur (Bukowski et al., 1996 et Walgraeve et al., 2011).

Il est classiquement utilisé pour des longues durées d'échantillonnage allant de quelques jours à quelques mois ; mais l'objectif que nous recherchons nous oblige à mettre en place une stratégie qui exige de l'utiliser pour des durées de quelques heures.

Roukos et al. (2011) ont validé la possibilité d'échantillonner quelques COV comme les BTEX pour une courte durée de 8 heures mais en utilisant un échantillonneur Radiello muni d'un corps diffusif plus fin que celui utilisé classiquement. D'autre part, l'influence de la durée d'échantillonnage sur les concentrations moyennes des COV en utilisant des échantillonneurs Radiello est étudiée et validée par Cocheo et al. (2009) pour des durées d'échantillonnage de 2, 7, 10 et 14 jours.

Dans cette partie, sont détaillés en premier lieu les différents types d'échantillonneurs Radiello qui peuvent être utilisés, puis la méthode d'analyse permettant d'accéder aux concentrations en COV. Dans un deuxième temps, sont présentés les essais en laboratoire permettant la validation de l'utilisation des préleveurs Radiello sur un court pas de temps et pour des conditions météorologiques extrêmes susceptibles d'être rencontrées sur le terrain.

3.2.1. Présentation des échantillonneurs

L'échantillonneur passif Radiello est constitué de plusieurs parties :

- La cartouche adsorbante (code 145) : C'est un tube en inox de 60 mm de longueur et de 4,8 mm de diamètre rempli de 300 mg ± 10 mg de Carbograph 4 (noir de carbone graphité de surface spécifique 130 $m^2.g^{-1}$, de température maximale de thermodésorption 400 °C adapté à l'adsorption des COV et de gamme de volatilité allant du n-C5 à n-C14. Les cartouches doivent être conditionnées pour les nettoyer de tous les composés potentiellement présents sur l'adsorbant. Ce conditionnement se fait par balayage du tube à une température de 350°C pendant 15 minutes avec un débit d'hélium de 50 $ml.min^{-1}$.

- Le corps diffusif (Figure 18): Il s'agit d'une membrane cylindrique en polyéthylène microporeux de 16 mm de diamètre et 60 mm de hauteur à l'intérieur dans laquelle on introduit la cartouche adsorbante. On peut distinguer plusieurs types de corps diffusif. Le corps diffusif 'fin' blanc (code 120) dont l'épaisseur de paroi est de 1,7 mm et la porosité est de 25±5 µm ; la longueur du parcours diffusif est de 18 mm. La mise en œuvre de ce corps diffusif se caractérise par un débit de piégeage important par comparaison au corps diffusif 'épais' jaune (code 120-2). Le corps diffusif épais a une épaisseur de paroi de 5 mm et une porosité de 10±2 µm ; la longueur du parcours diffusif des composés est de 150 mm. Il est donc privilégié pour prélever des composés à plus hautes teneurs ou sur des longues périodes puisque le débit d'échantillonnage est réduit. Le choix du corps diffusif a été fait après une étude exhaustive de l'ensemble des paramètres d'influence présentés dans le paragraphe 3.3.3 de ce chapitre.
- La plaque support.

Figure 18: les deux corps diffusifs : fin (blanc) et épais (jaune)

3.2.2. Analyse en différé des composés prélevés

a. Méthode d'analyse par TD-GC-FID/SM

Après exposition, les cartouches sont stockées, transportées et analysées en différé au laboratoire. Les COV piégés sont désorbés thermiquement, identifiés et quantifiés. Pour cela, est utilisé un système de désorption thermique couplé à un chromatographe en phase gazeuse muni d'une double détection : la spectrométrie de la masse (MS) et le détecteur à ionisation de flamme (FID) respectivement pour l'identification et la quantification des différents COV piégés.

La désorption thermique des COV est réalisée en différentes étapes par l'utilisation d'un désorbeur thermique Markes Unity 2. Le tube d'échantillonnage est désorbé à 350°C, les COV libérés sont de nouveau adsorbés par un piège constitué de deux adsorbants le Carbotrap C (18,4 mg) de surface spécifique 10 $m^2.g^{-1}$ et le Carbopack B (57,5 mg) de surface spécifique 100 $m^2.g^{-1}$ et maintenu à 9°C. Le piège est purgé pendant 3 minutes par 20 $ml.min^{-1}$ d'hélium. Il sera ensuite chauffé permettant aux COV d'être injectés vers la colonne de séparation, le débit d'hélium est géré par le débit de la colonne (3 $ml.min^{-1}$).

Le flux de gaz vecteur chargé des COV se dirige alors vers la colonne chromatographique où a lieu la séparation. La colonne utilisée est une colonne apolaire (Agilent), elle contient une phase stationnaire de diméthyl polysiloxane de 1,5 µm d'épaisseur pour séparer les différents COV adsorbés par chauffage.

Après la séparation par la colonne chromatographique, le débit est divisé entre deux détecteurs : le spectromètre de masse SM (environ 10 % du débit) liée à la colonne par une ligne de transfert chauffée à 250°C pour l'identification des composés et le FID (90% du débit) avec une flamme air+hydrogène pour la quantification.

A l'issue de l'analyse, deux chromatogrammes sont à disposition : l'un représentant le signal du FID et l'autre représentant le courant ionique total du spectromètre de masse en fonction du temps. Les composés sont identifiés d'une part selon leur temps de rétention ; et d'autre part selon leur spectre de masse. Ceux-ci sont comparés avec les spectres de masse de la bibliothèque NIST (contenue dans un logiciel associé à la MS) pour l'identification des composés. Les composés sont quantifiés sur le signal FID, l'aire du pic étant proportionnelle à la masse des analytes.

b. Niveaux des blancs

Une analyse est réalisée dans les mêmes conditions que les tubes échantillonnés afin de quantifier les masses résiduelles de chacun des composés présents sur les tubes. La moyenne des masses quantifiées est alors calculée. Le Tableau 5 présente, pour quelques COV, un exemple des masses des blancs associées à leurs écart-types calculés à partir de 6 tubes conditionnés non exposés.

Tableau 5: Quelques exemples des masses des blancs (ng) pour différents COV

Composés	Masse blanc ± σ
IsP	<LD
THF	<LD
CyH	3,9±0,7
Tol	5,2±0,9
pXy	4,7±0,9
nDe	3,5±1,2

σ: écart-type, LD : limite de détection
IsP (Isopentane), THF (Tetrahydrofurane), CyH(Cyclohexane), Tol (Toluène), pXy (p-xylène), nDe (n-décane)

c. Etalonnage des COV et calcul des concentrations ambiantes

Deux types d'étalonnages peuvent être distingués : l'étalonnage par dopage liquide et l'étalonnage par dopage gazeux.

L'étalonnage par dopage liquide consiste à préparer une solution d'étalonnage de COV dilués dans du méthanol (différents facteurs de dilution pour les différents points d'étalonnage) et à vaporiser un certain volume de cette solution sur des cartouches.

L'étalonnage gazeux utilise des bouteilles étalon de composition bien connue et précise, certifiée par le LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais) et consiste à échantillonner un certain volume de ce mélange gazeux directement sur la cartouche. Bien que plus proche de l'échantillonnage ambiant des COV, cette dernière technique d'étalonnage est limitée par le fait qu'un nombre limité de COV dans une gamme limitée de concentration est possible dans un même cylindre, alors que pour la solution liquide d'étalonnage, une large gamme des COV est disponible au laboratoire.

Dans cette étude, un étalonnage liquide est réalisé pour les composés d'intérêt en utilisant 5 solutions à facteur de dilution différent dont les masses des COV varient entre 20 et 200 ng.

Le dopage est réalisé en vaporisant 1µl d'une solution fille dans un injecteur liquide de GC chauffé à 250 °C. Un débit d'hélium de 10 $ml.min^{-1}$ sert à transporter les composés vaporisés de la solution vers la cartouche adsorbante durant 3-4 minutes.

Les tubes dopés sont ensuite désorbés dans le dispositif TDS/GC/FID/MS. L'analyse des chromatogrammes et l'intégration des pics qui correspondent à chacun des composés étalonnés servent à tracer la droite d'étalonnage (aire en fonction de la masse) en se basant sur les 5 points d'étalonnage pour chaque composé.

Pour chaque composé le facteur k de réponse du FID, le coefficient de détermination au carré R^2 et l'ordonnée à l'origine (décalage à l'origine si la droite d'étalonnage ne passe pas par l'origine) sont déterminés.

Les résultats de cet étalonnage montrant les coefficients FID (k) calculés sont présentés dans le Tableau 6 pour quelques COV.

Tableau 6 : Exemple de quelques coefficients de réponse du FID déterminés par étalonnage liquide associés au coefficient de détermination

COV	$k_{liquide}$	Ordonnée à l'origine	R^2
Isopentane	3,0E+05	0,0E+00	0,98
Pentane	3,0E+05	0,0E+00	0,98
2-Methylpentane	7,6 E+05	0,0E+00	1,00
Benzène	1,00E+06	1,7E+05	0,98
Toluène	1,12E+06	0,0E+00	1,00
Ethylbenzène	9,8E+05	0,0E+00	1,00
m,p-Xylène	9,6E+05	0,0E+00	1,00
Tetrahydrofurane	3,0E+05	0,0E+00	0,98
Cyclohexane	7,6 E+05	0,0E+00	1,00
Décane	8,6E+05	0,0E+00	1,00

Pour certains composés non étalonnés, le facteur k peut être calculé théoriquement par les règles de Tranchant (1982) qui se basent sur l'idée que la réponse du FID est proportionnelle au nombre de moles de carbone effectif.

Selon ces règles le coefficient théorique k_i est :

$$k_i = k_{alcane} * \frac{M_{alcane}}{n_{alcane}} * \frac{n_i}{M_i} \qquad \textbf{Équation 8}$$

Avec :

k_{alcane} : coefficient de réponse FID de l'alcane linéaire supérieur choisi comme référence,

M_{alcane} : La masse molaire de l'alcane de référence,

M_i : La masse molaire de l'alcane dont le coefficient k est à calculer.

n_{alcane} : Le nombre de carbone de l'alcane de référence,

n_i : Le nombre de carbone effectif de l'alcane i.

Calcul des concentrations mesurées par échantillonnage passif

Les concentrations des COV présents dans l'atmosphère, pour la période d'échantillonnage passif choisie, sont calculées à partir des masses des composés selon la relation entre la concentration mesurée et la masse captée d'un composé :

$$C=\frac{(m-m_b)*10^3}{D*t*\zeta} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec :

C : concentration en µg.m^{-3},

m : masse adsorbée en ng,

m_b : masse du blanc en ng,

D : débit d'échantillonnage en cm^3.min^{-1},

t : durée d'échantillonnage en minutes,

ζ : taux de recouvrement analytique (Le taux de recouvrement analytique ζ d'un composé est le ratio entre l'aire du pic de ce composé obtenue par l'analyse d'un tube radiello dopé par vaporisation par une solution étalon S contenant ce composé et l'aire qui correspond à une injection directe du même volume de la solution S)

Le débit d'échantillonnage dépend du composé lui-même, des conditions d'exposition (température, vent et pression), du corps diffusif et de la durée d'échantillonnage.

Il est donné pour certains COV par le fournisseur Radiello, mais pour des durées d'échantillonnage 7 et 14 jours et dans des conditions météorologiques standards. Les essais du laboratoire présentés ci après ont permis de valider les débits standards sur 8 heures.

3.3. Développement et qualification en laboratoire de la mesure des COV sur un court pas de temps dans des conditions d'exposition standards et extrêmes

Les échantillonneurs Radiello, munis d'un corps diffusif épais, couramment utilisés dans plusieurs études pour mesurer les COV dans l'atmosphère sont validés pour des longues durées d'échantillonnage allant de quelques jours à quelques mois (Lan et al., 2012 ; Svecova et al., 2012). Seul un travail de Roukos et al. (2011) teste la possibilité d'échantillonner quelques COV en utilisant les échantillonneurs Radiello munis d'un corps diffusif fin pour une courte durée de 8 heures.

De plus, plusieurs travaux sont réalisés sur l'influence des conditions météorologiques sur le débit d'échantillonnage en utilisant les tubes Radiello munis d'un corps diffusif épais. Les fournisseurs du tube Radiello, quant à eux, mentionnent que seule la température a un effet faible sur le débit d'échantillonnage et que la vitesse d'air variant entre 0,1 et 7 $m.s^{-1}$ n'influe pas sur ce débit. Ce qui était aussi validé par Mason et al.(2011), et, Gallego et al. (2011) pour des vitesses d'air allant de 0,1 jusqu'à 10 $m.s^{-1}$. Par contre, les résultats de Pennequin-Cardinal et al. (2005) montrent une augmentation du débit d'échantillonnage avec l'augmentation de la vitesse d'air entre 0,1 et 3 $m.s^{-1}$.

Dans cette étude, on cherche à échantillonner les COV pour une courte durée sur site et dans des conditions de variation de température et de vents très différentes de celles considérées dans les conditions standards (20, 50% HR et 2 $m.s^{-1}$). Dans ce but, les deux corps diffusifs jaune et blanc sont testés pour une durée d'échantillonnage de 8 heures, le blanc est supposé être plus adapté pour des courtes durées d'échantillonnage et le jaune possédant un parcours diffusif sensiblement plus important, permet de limiter l'influence des conditions météorologiques surtout la vitesse du vent. Dans la suite, la première partie décrit le dispositif dédié à la détermination des débits d'échantillonnage. Ensuite, les débits d'échantillonnage standard et les limites de détection sont calculés en utilisant les deux corps diffusifs et l'influence des paramètres d'exposition sur les débits d'échantillonnage des COV en utilisant les deux corps diffusifs est étudiée. La dernière partie développe le calcul de l'incertitude sur les concentrations mesurées par échantillonnage passif.

3.3.1. Dispositif dédié à la détermination des débits d'échantillonnage

L'évaluation des performances des préleveurs passifs nécessite l'utilisation d'une chambre d'exposition équipée de façon à permettre la génération des concentrations en COV à un niveau choisi ainsi que la reproduction des conditions météorologiques stabilisées.

La chambre d'exposition développée par des travaux de Pennequin-Cardinal et al. (2005) est constituée d'un tube en verre en forme d'anneau ayant $74^{x}88$ cm^2 de dimension, un diamètre de 15 cm et d'une capacité de 51 L. Elle est placée dans une enceinte thermostatique de 990 L (M 54054 fabriquée par Votsch). Un ventilateur inductif (Papst P / N 5112N) est mis en place pour réguler la vitesse de l'air à l'intérieur de la chambre entre 0,3 et 10 $m.s^{-1}$; il assure l'homogénéité du gaz dans le réacteur. L'humidité est régulée en variant à la fois les flux d'air sec et humide. Les échantillonneurs passifs sont placés perpendiculairement au flux d'air

dynamique. La concentration des polluants est contrôlée en variant le taux de la dilution du mélange arrivant des bouteilles d'étalon et la stabilité de ces concentrations est vérifiée à l'aide d'un analyseur automatique (Airmo VOC C6-C12 – Chromatotec) connecté à la chambre.

La chambre d'exposition est équipée d'une entrée et d'une sortie pour faire circuler le mélange gazeux (air synthétique + gaz étalon) ainsi que d'autres entrées de plus grand diamètre pour y placer les tubes à exposer et une sonde de température, humidité et vitesse de vent (Testo) permettant une lecture directe des paramètres dans chambre (Figure 19).

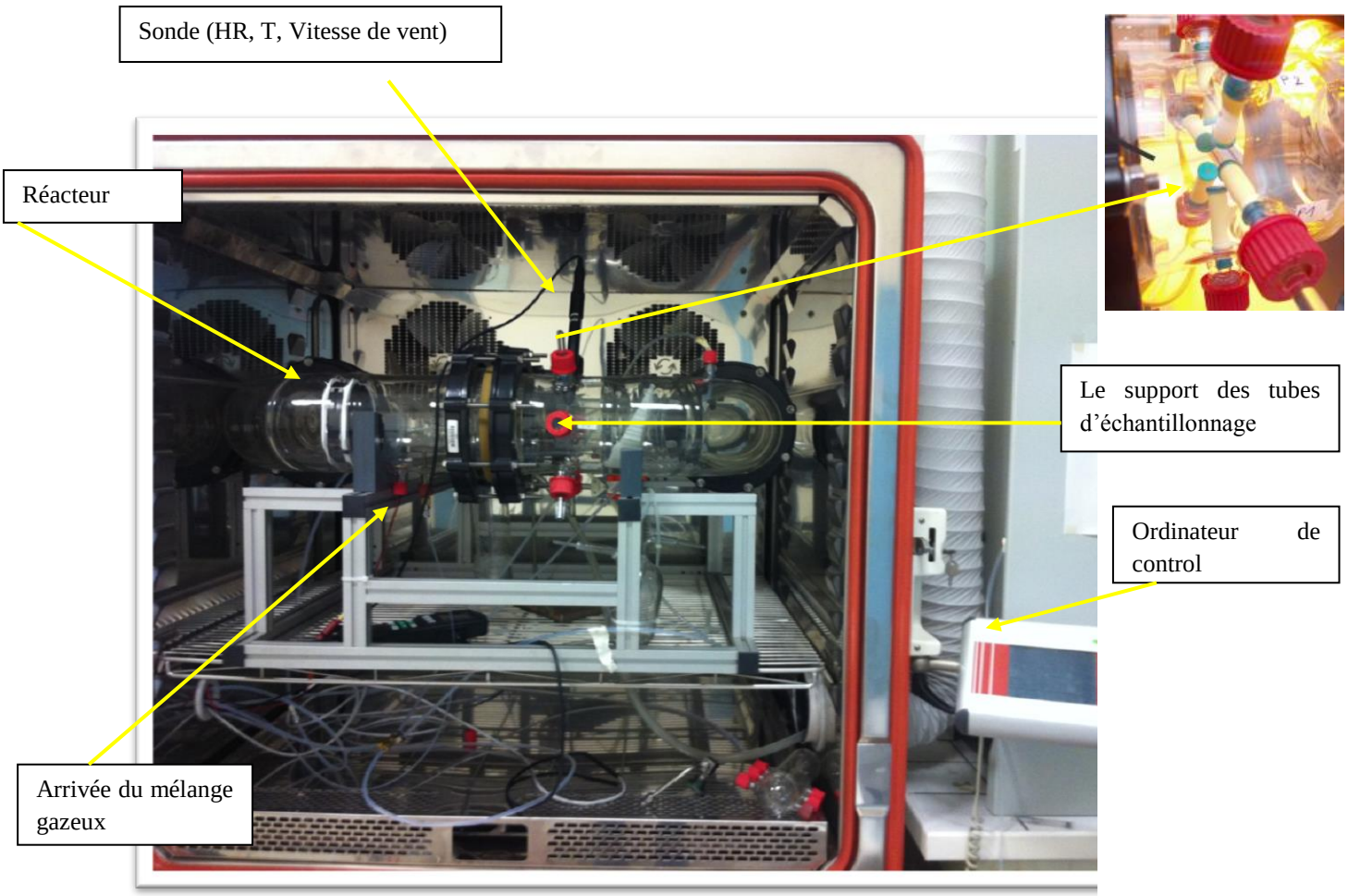


Figure 19 : Les différentes parties de la chambre d'exposition

Les mélanges gazeux étalon alimentant la chambre d'exposition ont été fabriqués en se basant sur une composition du biogaz capté dans les réseaux de captage sur le site d'étude 'Séché Environnement' de Changé. La composition des 3 bouteilles comprenant alors les composés majoritaires de chaque famille du biogaz est détaillée dans le Tableau 7.

Tableau 7: Composition des trois bouteilles d'étalon utilisées pour la détermination des débits d'échantillonnage dans la chambre d'exposition

Composés	Concentration en ppm
Bouteille 1	
Isopentane	17,10
N-Décane	10,10
Cyclohexane	6,15
2-Butanol	7,35
Trichlorofluorométhane	1,03
Chlorure de Méthylène	2,07
MéthyléthytlCétone	22,10
Toluène	17,10
p-Xylène	17,3
4-Isopropyltoluène	6,10
Ethylbutyrate	3,01
Tetrahydofuran	5,05
Bouteille 2	
Limonène	28,10
(Alpha)-Pinène	22,60
Bouteille 3	
Isopropylmercaptan	11,70
Tert-Butylmercaptan	20,40

3.3.2. Débits d'échantillonnage standards et limites de détection

Une première série d'essais a eu pour objectif d'étudier la répétabilité d'adsorption sur les cartouches pour les composés d'analyse ciblés. Pour cela, 7 cartouches chargées par la même masse de chaque composé figurant dans les 3 bouteilles étalons sont analysées. Les masses des composés correspondent à plusieurs masses absorbées dans un tube de référence exposé dans une campagne de mesure. Après la thermodésorption, seulement 11 pics ont été détectés : les composés soufrés et un composé halogéné (chlorure de méthylène, isopropylmercaptan, tert-buthylmecaptan) ne sont pas absorbés par l'adsorbant Carbograph 4 ou ne sont pas désorbés par la méthode de thermo-désorption utilisée. Ces composés ne peuvent pas donc être mesurés par les préleveurs Radiello. De même, le limonène et l'α-pinène ne sont pas détectés pour toutes les expériences réalisées, les terpènes ont probablement besoin d'une méthode de thermo-désorption optimisée.

Parmi les 16 COV présents dans les bouteilles étalons, 6 composés : isopentane, THF, cyclohexane, toluène, p-xylène and décane, ayant un écart-type relatif inférieur à 10% pour

toutes les expériences réalisées seront retenus pour la suite de cette étude. Pour les autres composés comme le butanol, l'éthyl-butyrate et la MEK, un écart-type relatif élevé est identifié pour la majorité des expériences : supérieur à 45% à l'exception du 4-isopropyltoluène qui présente un écrat-type relatif inférieur à 20%.

Les débits d'échantillonnage standard pour 8 heures d'échantillonnage sont déterminés dans la chambre d'exposition dans les conditions suivantes : température 25±0.5°C, humidité relative 45±5% et vitesse d'air 2±0.1m.s^{-1}. Pour chaque corps diffusif, deux expériences sont reproduites dans la chambre d'exposition pour les conditions standards choisies. Pour chaque expérience, 4 tubes d'échantillonnage sont exposés dans un mélange de COV dilué dont les concentrations varient de 2 à 15 µg.m^{-3} selon le composé. Le débit d'échantillonnage est déduit donc en utilisant l'Équation 1 sachant que la concentration de chacun des composés introduit dans la chambre d'exposition est connue (calculée selon le facteur de dilution choisi pour le mélange gazeux issu des bouteilles) dont la stabilité a été vérifiée par un suivi en continu. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8 et sont comparés avec les débits d'échantillonnage déterminés par les fournisseurs Radiello en utilisant le corps diffusif épais pour 7 jours d'échantillonnage. La limite de détection LD est calculée comme étant la concentration associée à une masse qui équivaut à 3 fois l'écart-type des masses détectées sur les tubes blancs. Pour le Tetrahydrofurane et l'isopentane qui ne sont pas présents dans les tubes blancs analysés, leurs limites de détection sont estimées à partir du rapport signal/bruit égal à 3 qui correspond à une masse de blanc égale à 0,5 ng.

Les débits d'échantillonnage des deux corps diffusifs montrent des valeurs plus élevées en utilisant du corps diffusif fin, les débits d'échantillonnage d'isopentane, cyclohexane, toluène et p-xylène associés au corps diffusif fin sont environ 2 fois plus élevés que ceux du corps diffusif épais, ce qui est logique puisqu'il est moins épais et de porosité supérieure. Les faibles valeurs des écarts-type associées aux débits établis traduisent une bonne répétabilité des expériences. Prenant en compte ces écarts-types, la comparaison des débits des COV (à l'exception du n-décane) montre que ceux déterminés en utilisant le corps diffusif jaune pour 8 heures sont assez comparables avec les débits donnés par les fournisseurs Radiello pour des données de 7 jours. Le débit d'échantillonnage du n-décane pour 8 heures d'exposition est significativement inférieur à celui des fournisseurs Radiello (7 jours). Cette différence peut s'expliquer par l'affinité plus élevée des autres COV comparativement à celle du n-décane avec le Carbograph 4 ou alors par une mauvaise efficacité de désorption de la cartouche.

Pour ce qui concerne les débits d'échantillonnage associés au corps diffusif fin, les valeurs de deux composés : toluène et xylène sont comparées avec celles obtenues par Roukos et al. (2011). Le débit d'échantillonnage du toluène est significativement supérieur à celui calculé par Roukos et al. (2011) (58,7 ±4,0 mL.min^{-1} à 1m.s^{-1}; 20°C and 50% HR) ; cette différence peut être expliquée par l'effet de la vitesse du vent (voire partie 2.3.3). Bien que pour le xylène, les valeurs soient plus proches (49,9±12,6 mL.min^{-1}) et comparables au regard de la variabilité qui peut être associée à ce débit.

Les limites de détection présentées dans le Tableau 8 montrent des valeurs inférieures pour tous les composés en utilisant le corps diffusif fin (entre 0,01 et 0,49 µg.m^{-3}) qu'en utilisant le corps diffusif épais (entre 0,01 et 1,70 µg.m^{-3}). C'est pourquoi le corps diffusif fin blanc est évalué dans un premier temps dans cette étude centrée sur une faible durée d'échantillonnage.

Tableau 8: Débit d'échantillonnage standard (ml.min $^{-1}$) et limites de détection pour 8 heures d'échantillonnage (µg.m^{-3}) en utilisant les deux corps diffusifs épais et fin

	Corps diffusif fin $D_{éch}$ moyen (n=8) ± σ	Corps diffusif épais $D_{éch}$ moyen (n=8) ± σ	$D_{éch}$ Corps diffusif épais Radiello® ± 2 σ	LD corps diffusif fin	LD corps diffusif épais
IsP	173,2±22,2	86,4±11,2	-	0 ,01	0,01
THF	58,4±7,2	35,3±10,3	-	0,02	0,03
CyH	68,9±2,6	29,9±4,6	27,6±14,7	0,12	0,27
Tol	74,0±3,5	30,9±8,2	30,0±8,3	0,15	0,35
pXy	38,9±7,0	15,9±6,7	22,6±11,3	0,25	0,62
nDe	14,8±3,4	4,3±1,8	22,3±22,4	0,49	1,70

n: nombre d'échantillonneurs; $D_{éch}$: débit d'échantillonnage; σ: écart-type.
IsP (Isopentane), THF (Tetrahydrofurane), CyH(Cyclohexane), Tol (Toluène), pXy (p-xylène), nDe (n-décane)

3.3.3. Influence des paramètres d'exposition sur les débits d'échantillonnage des COV

Après avoir comparé les débits à court terme (8 h) à ceux annoncés par les fournisseurs Radiello pour une durée d'échantillonnage de 7 et/ou 14 jours et dans le but d'évaluer, pour les deux types de corps diffusif, l'influence des conditions d'exposition (température, vitesse de vent et humidité) dans une gamme large, une nouvelle série d'essai a été menée dans la chambre d'exposition dont la démarche et les résultats sont présentés ci après.

a. Résultats de l'étude d'influence des conditions d'exposition sur les débits d'échantillonnage obtenus en utilisant le corps diffusif fin

Afin de diminuer la durée d'échantillonnage, le corps diffusif fin blanc à faibles LD est privilégié dans un premier temps pour 8 heures d'échantillonnage et donc dans différentes conditions de température (5 et 25°C), humidité absolue (2 et 6,5 $g.m^{-3}$) et vitesse d'air (2 et 7 $m.s^{-1}$). Dans la chambre d'exposition, 8 expériences ont été réalisées pour différentes conditions d'exposition selon un plan d'expérience construit. Pour chaque expérience, 4 tubes munis d'un corps diffusif fin (code 120) sont placés à la fois dans la chambre et chaque expérience est répétée 2 fois.

Tableau 9 : Plan d'expérience des 8 conditions d'exposition à deux niveaux et les débits d'échantillonnage moyens en $mL.min^{-1}$ associés aux écarts-type et les facteurs d'effet de chaque paramètre d'exposition ($mL.min^{-1}$)

Niveaux			Conditions d'expositions			IsP	THF	CyH	Tol	pXy	nDe
T	H	VA	T	H	VA						
Hi	Hi	Lo	25±0,5	6.5±0,1	2±0,2	173±22	58 ± 7	68 ± 3	74 ± 3	38 ± 7	14 ± 3
Hi	Hi	Hi	25±0,5	6.5±0,1	7±0,2	258±55	62 ±13	130±13	166±17	130±19	86 ±18
Hi	Lo	Lo	25±0,5	2±0,1	2±0,2	181±24	73 ±14	73 ± 6	79 ± 7	50 ± 9	28 ± 7
Hi	Lo	Hi	25±0,5	2±0,1	7±0,2	269±55	77 ±19	130±14	160±15	118±19	76 ±20
Lo	Hi	Lo	10±0,5	6.5±0,1	2±0,1	210±30	98 ±22	81 ± 5	86 ± 8	44 ±12	18 ± 7
Lo	Hi	Hi	10±0,5	6.5±0,1	7±0,2	311±86	130±45	135±12	158± 7	108±17	62 ±30
Lo	Lo	Hi	10±0,5	2±0,1	7±0,2	361±50	147±29	144±23	153±14	111±17	70 ±17
Lo	Lo	Lo	10±0,5	2±0,1	2±0,2	232±11	114±12	86 ± 4	89 ± 7	52 ±14	24 ±9
Effet de la température						-29,3*	-27,3*	-5,6*	-0,8	2,7	3,7
Effet d'humidité						-11,4	-7,9	-2,3	0,2	-1,2	-2,1
Effet de la vitesse d'air						50,4*	9,1	28,7*	38,8*	35,2*	26,1*

IsP (Isopentane), THF (Tetrahydrofurane), CyH(Cyclohexane), Tol (Toluène), pXy (p-xylène), nDe (n-décane)
Hi: High (niveau élevé) ; Lo: Low (niveau inférieur) ; T: température (°C), H: humidité absolue (g d'eau.m^{-3}), VA: vitesse d'air ($m.s^{-1}$)
**facteur à effet significatif*

Les résultats, présentés dans le Tableau 9, montrent une influence importante de la vitesse d'air sur les débits d'échantillonnage de tous les COV détectés : une augmentation de cette vitesse conduit à une augmentation du débit d'échantillonnage d'une valeur allant de 6 à 37 % par $m.s^{-1}$ pour les 6 composés de la première bouteille étalon. En plus la température influe sur la majorité des COV, cette influence varie entre 1 et 2,4% par degré entre 10 et 25°C. L'humidité n'a montré aucune influence sur le débit d'échantillonnage pour tous les COV. Suite à la grande influence des paramètres météorologiques sur les débits d'échantillonnage des COV en utilisant le corps diffusif fin (code 120), l'étude est dirigée vers l'utilisation du corps diffusif épais (code 120-2) plus protecteur que celui fin. Des expériences sont réalisées dans la chambre d'exposition pour tester la possibilité d'échantillonner une masse suffisante

des COV avec le corps diffusif épais pendant 8 heures et la variation des débits d'échantillonnage des COV détectés en fonction du changement de la vitesse d'air et de la température.

b. Résultats de l'étude d'influence des paramètres d'exposition en utilisant le corps diffusif épais

En utilisant le corps diffusif épais jaune (code 120-2) toujours dans une chambre d'exposition, plusieurs expériences sont mises en œuvre pour des conditions de température et de vitesse d'air différentes en gardant l'humidité relative constante (50%). L'humidité est fixée pour ces expériences puisqu'elle n' a pas montré aucune influence sur le débit d'échantillonnage pour les échantillonneurs Radiello munis d'un corps diffusif fin (code 120). Les débits d'échantillonnage sont calculés pour trois températures 5, 15 et 25°C pour une vitesse de vent fixée à 2 $m.s^{-1}$. Ensuite, ils sont déterminés pour 5 vitesses d'air différentes : 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 et 7 $m.s^{-1}$ pour une température fixée à 25 °C.

Pour chaque expérience, 4 tubes d'échantillonnage sont exposés dans la chambre et pour chaque condition (vitesse d'air + température) l'expérience est répétée deux fois. Le Tableau 10 résume sur l'ensemble des expériences réalisées avec les débits d'échantillonnage établis pour chaque composé.

Tableau 10 : les débits d'échantillonnage ($mL.min^{-1}$) et l'écart-type (n=8) des COV détectés en utilisant le corps diffusif jaune épais

Conditions d'échantillonnage			IsP	THF	CyH	Tol	pXy	nDe
T	HR	VA						
25±0,1	50±0,1	0,5±0,1	77,0±8,8	36,8±4,3	29,9±5,7	27,4±6,4	11,8±3,5	2,7±0,6
25±0,1	50±0,1	1±0,1	93,1±5,3	40,1±0,7	33,2±2,1	32,7±1,1	17,3±2,3	6,2±0,2
25±0,1	50±0,1	2±0,1	86,4±11,2	35,3±10,3	29,9±4,6	30,9±8,2	15,9±6,7	4,3±1,8
25±0,1	50±0,1	4±0,1	111,3±2,8	47,3±4,0	39,5±2,4	40,2±3,1	22,9±5,3	5,9±0,8
25±0,1	50±0,1	7±0,1	179,8±16,5	57,1±6,3	70,4±8,7	68,8±9,1	33,6±5,6	12,4±3,7
5±0,1	50±0,1	2±0,1	89,8±6,2	39,3±4,4	39,3±4,4	26,8±0,1	8,7±0,4	0,5±0,3
15±0,1	50±0,1	2±0,1	98,0±3,2	39,4±6,4	30,3±0,8	26,3±1,4	6,5±1,6	1,2±0,5
25±0,1	50±0,1	2±0,1	86,4±11,2	35,3±10,3	29,9±4,6	30,9±8,2	15,9±6,7	4,3±1,8

IsP (Isopentane), THF (Tetrahydrofurane), CyH(Cyclohexane), Tol (Toluène), pXy (p-xylène), nDe (n-décane)
T: température (°C), HR: humidité relative (%), VA: vitesse d'air ($m.s^{-1}$)

Les résultats montrent que l'influence de la température varie d'un composé à un autre. Elle n'a que peu d'influence sur les débits d'échantillonnage de : isopentane, trichlorofluoromethane et toluène. De plus, son influence est non significative sur les débits d'échantillonnage du cyclohexane et p-xylène: pour le cyclohexane, une augmentation de la

température conduit à une diminution du débit d'échantillonnage de 1,1% par degré en considérant une dépendance linéaire entre 5 et 25°C, au contraire une augmentation de la température de 5 à 25°C conduit à une augmentation du débit pour le p-xylène de 3,2% par degré. Seul le n-décane présente une influence importante de la température sur son débit d'échantillonnage (16 % par °C).

Pour ce qui concerne l'influence de la vitesse d'air, l'augmentation de la vitesse d'air conduit à une augmentation du débit d'échantillonnage quel que soit le composé. L'augmentation du débit entre 2 et 7 $m.s^{-1}$ est respectivement 21,8 ; 12,3 ; 26,5 ; 24,5 ; 22,2 ; 36 % par $m.s^{-1}$ pour l'isopentane, le tetrahydrofurane, le cyclohexane, le toluène, le p-xylène et le n-décane. La Figure 20 résume pour les 6 composés répétables (CV<30%) l'influence de la température et de la vitesse d'air en comparant le débit d'échantillonnage pour différentes conditions avec celui à conditions standards (25°C, 50% HR, 2 $m.s^{-1}$) : variation(%) =100. (débit d'échantillonnage pour la condition d'exposition étudiée / débit d'échantillonnage en conditions standard). De plus, la dernière série du diagramme est une comparaison des débits donnés par les fournisseurs Radiello (25°C et 50% d'humidité, sans une vitesse de vent spécifique) avec ceux obtenus dans le laboratoire suite à nos expériences dans les mêmes conditions (conditions standard).

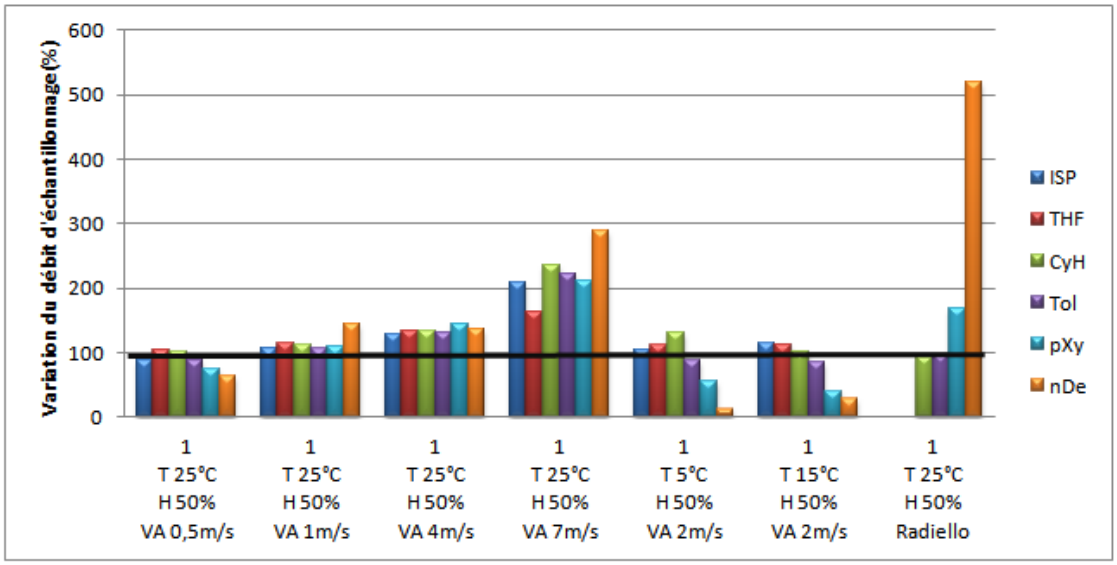


Figure 20 : Variation du débit d'échantillonnage de quelques COV en utilisant le corps diffusif épais pour différentes conditions de température et de vitesse d'air relativement au débit calculé pour des conditions standards

Une influence de vitesse d'air négligeable est détectée pour tous les COV à 0,5 et 1 $m.s^{-1}$. Une augmentation du débit d'échantillonnage est très significative pour une vitesse d'air de 7 m.s-

[1]. De manière surprenante par rapport à ce qui était attendu, les résultats des expériences menées dans la chambre d'exposition montrent que la température et la vitesse de vent (qui caractérise un point de mesure sur le site d'étude) influent sur le débit d'échantillonnage calculé pour la majorité des COV quasiment dans le même ordre en utilisant les deux types de corps diffusifs fin et épais. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont abordé l'influence des paramètres météorologiques, plus précisément la température et la vitesse d'air, sur les débits d'échantillonnage des COV en utilisant les échantillonneurs Radiello :

- **La température** : Les fournisseurs Radiello valident la présence d'une influence de la température ambiante sur le débit d'échantillonnage des COV et proposent un modèle de calcul du débit en fonction de cette température : le débit d'échantillonnage varie de ±5% pour 10°C de variation à partir de 25°C pour tous les COV en utilisant le corps diffusif épais (code 120-2). Pennenquin-Cardinale et al. (2005) ont montré que l'effet de la température sur les débits d'échantillonnage varie d'un composé à un autre : l'augmentation de la température diminue le débit du benzène alors qu'elle l'augmente pour les autres composés aromatiques. Les résultats de l'étude de Pennenquin-Cardinale et al. (2005) est assez cohérents avec nos résultats
- **La vitesse d'air** : La vitesse d'air n'a aucune influence sur le débit d'échantillonnage des COV d'après les fournisseurs Radiello pour des vitesses allant de 0,1 à 10 $m.s^{-1}$. D'autre part, l'absence d'influence de la vitesse d'air sur les débits d'échantillonnage des COV est validée pour les BTEX par des expériences réalisées par Mason et al. (2011), et, Gallego et al. (2011) pour des vitesses d'air allant de 0,1 jusqu'au 10 $m.s^{-1}$. D'autre part, Pennequin-Cardinal et al. (2005) détectent une augmentation du débit d'échantillonnage des BTEX allant de 15 à 20% en variant la vitesse d'air de 0,1 à 3$m.s^{-1}$. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus ici : de 0,5 à 2 $m.s^{-1}$, l'augmentation du débit d'échantillonnage est respectivement de 17 et 38% pour le toluène et le p-xylène.

Les différentes valeurs d'influence de température et de vitesse d'air données par les fournisseurs du Radiello, les travaux mentionnés dans la littérature et notre étude posent des interrogations sur leur validité.

Pour la campagne de mesure réalisée dans cette étude, le corps diffusif épais est utilisé puisqu'il est recommandé par les fournisseurs Radiello et utilisé dans la majorité des travaux de la littérature, de plus, l'influence de la vitesse du vent est étudiée pour une large gamme (0,5 à 7 $m.s^{-1}$) pour ce corps diffusif.

Etant sur un site de topographie variable, pour la même zone et le même type de couverture, deux points placés sur des hauteurs différentes peuvent être exposés à des vitesses de vent très différentes, ce qui conduit à des débits d'échantillonnage différents. Des boîtes de protection proposées par les fournisseurs peuvent réduire l'influence de la vitesse du vent dans le cas d'absence de variation en direction. Pour une mesure plus juste des concentrations, des capteurs de mesure des vitesses de vent devraient être placés sur chaque point d'échantillonnage pour déterminer le débit d'échantillonnage ce qui est difficile à mettre en place sur un site d'étude surtout pour une dizaine de points d'échantillonnage.

La meilleure solution pour prendre en compte l'effet des conditions météorologiques est de calculer l'incertitude globale sur les concentrations déterminées par les échantillonneurs passifs liée à la variation du débit en fonction de la vitesse de vent. Le calcul de cette incertitude sera présenté dans la partie suivante.

3.3.4. Calcul d'incertitude sur la concentration mesurées à l'aide d'échantillonneurs passifs

Le but de cette partie est d'associer une incertitude à chacune des concentrations en COV déterminées par les préleveurs d'échantillonnage passif. Cette concentration est calculée par l'Équation 1.

$$C=\frac{(m-m_{b)}*10^3}{D*t*\zeta} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Les sources d'incertitude sur la concentration des COV calculée à partir des masses captées sur les préleveurs sont présentées et détaillées dans le diagramme des causes et des effets suivant.

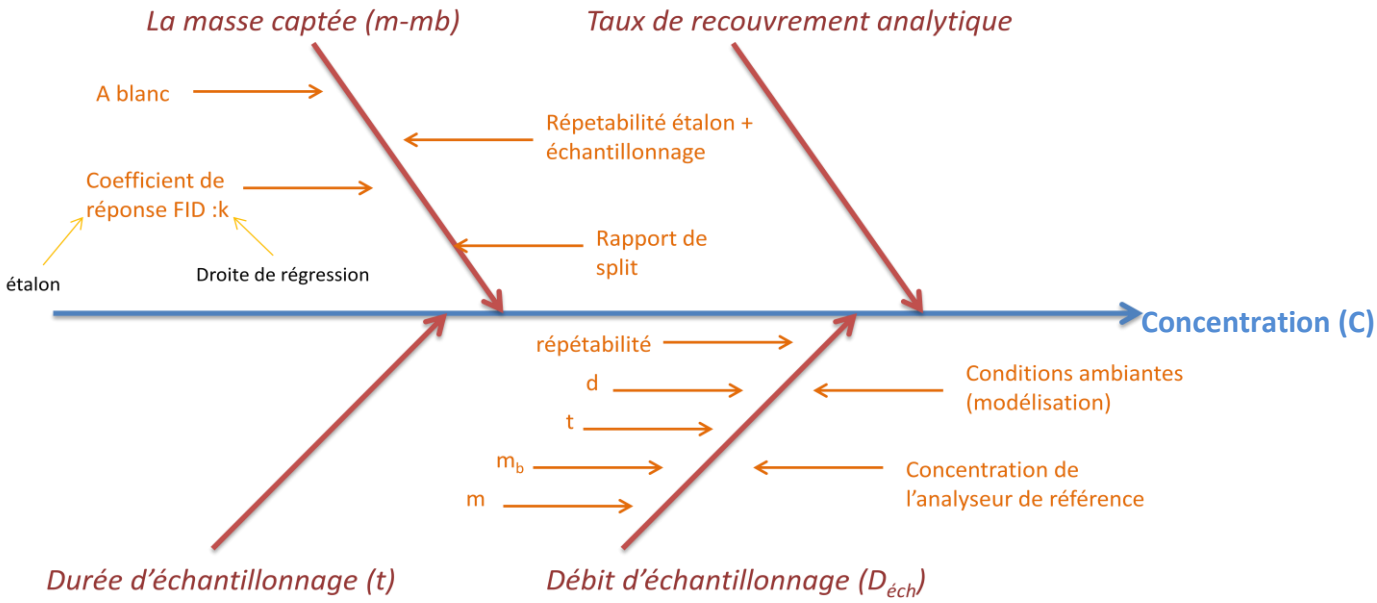


Figure 21: Diagramme des causes et des effets des sources d'incertitude de la concentration des COV déterminée par échantillonnage passif.

Avec :

k : facteur de réponse du FID établi à partir des courbes d'étalonnage ;

A blanc : l'aire du blanc ; d : débit du mélange sortant des bouteilles d'étalon ;

m_b : masse du blanc ; m : masse du composé détecté.

L'incertitude due au taux de recouvrement analytique est négligeable (suite à des tests réalisés au laboratoire).

D'après la loi de propagation des variances et l'Équation 1 de calcul de concentration, l'incertitude globale sur la concentration d'un COV mesuré u (c) est donnée par :

$$u^2(\mathrm{C}) = \left(\frac{1}{t*D_{éch}}\right)^2 * u^2(m - m_b) + \left(+\left(\frac{m-m_b}{t*{D_{éch}}^2}\right)^2 * u^2(D_{éch}) + \left(\frac{m-m_b}{t^2*D_{éch}}\right)^2 * u^2(t)\right. \qquad \textbf{Équation 9}$$

Avec :

$u(m - m_b)$: L'incertitude sur la masse détectée et la masse du blanc,

$u(D_{éch})$: L'incertitude sur le débit d'échantillonnage,

$u(t)$: L'incertitude de la durée d'échantillonnage,

L'incertitude u (m – m_b) peut s'écrire sous la forme suivante, avec A=$\frac{m}{k}$ et A_b= $\frac{m_b}{k}$:

$$u^2\,(m - m_b) = \left(\frac{1}{k}\right)^2 . u^2\,(A) + \left(\frac{1}{k}\right)^2 . u^2\,(A_b) + \left(\frac{A - A_b}{k^2}\right)^2 . u^2\,(k) \qquad \textbf{Équation 10}$$

Avec :

- u(A) : incertitude sur l'aire du pic détecté A, cette incertitude est due à la répétabilité de la chaîne analytique et calculée en utilisant plusieurs tubes dopés par la même solution (entre 200 et 300 ng) dans les mêmes conditions puis analysés par le même thermodésorbeur, dans les mêmes conditions de désorption. Ensuite, le coefficient de variation (CV) est calculé pour chaque composé et l'incertitude u (A) est calculée par la relation suivante : u (A) = $\frac{CV.A}{100}$.
- u(A_b) : incertitude sur l'aire du pic du blanc, elle est estimée comme étant la dispersion des aires de pic de plusieurs tubes blancs (conditionnés et analysés dans les mêmes conditions) par rapport à la moyenne. Un coefficient de variation pour chaque composé par rapport à une moyenne sera calculé. L'incertitude u (A_b) est calculée toujours par la relation u (A_b) = $\frac{CV.A_b}{100}$. Pour les composés non figurant sur les tubes blancs, CV est fixé à 5%.
- u(k) : incertitude de la détermination du coefficient d'étalonnage k, cette incertitude est due à la répétabilité de la chaine analytique, l'incertitude de la préparation de la solution étalon et l'incertitude de la droite de régression. Le calcul détaillé de cette incertitude est présenté dans l'Annexe 1.

L'incertitude u(t) est due à une erreur dans le relevé des heures lors de la mise en place et du prélèvement d'un tube d'échantillonnage exposé. Elle est estimée à 5 minutes pour une durée d'échantillonnage de 8 heures.

Pour ce qui concerne l'incertitude sur le débit d'échantillonnage u($D_{éch}$), en fait, deux méthodes de calcul du débit d'échantillonnage en fonction de la vitesse du vent se distinguent :

- Débit modélisé : En utilisant la méthode de la régression linéaire, le débit d'échantillonnage des COV est modélisé en fonction de la vitesse du vent entre 2 et 7 $m.s^{-1}$. Cette modélisation est caractérisée par une bonne linéarité traduite par un facteur de régression (R^2) supérieur à 0,85 pour tous les COV suivis à l'exception du xylène (0,75). Cette méthode permettra donc d'estimer un débit d'échantillonnage, pour les COV suivis, pour toute vitesse de vent entre 2 et 7 $m.s^{-1}$.
- Débit de référence : Un débit fixe de référence est associé à chaque composé. Ce débit est déterminé pour une vitesse de vent de 2 $m.s^{-1}$.

En fonction de la méthode choisie pour calculer le débit d'échantillonnage, trois méthodes de calcul de l'incertitude $u(D_{éch})$ peuvent se distinguées :

- Débit modélisé : Un débit d'échantillonnage lié à la vitesse d'air est calculé en utilisant la droite de régression tracée pour des vitesses d'air entre 2 et 7 $m.s^{-1}$ à partir de la quelle l'incertitude est calculée.
- Débit de référence : L'incertitude est calculée à partir la différence entre les débits d'échantillonnage calculés à 0,5 et 2 $m.s^{-1}$ ou à 2 et 7 $m.s^{-1}$.

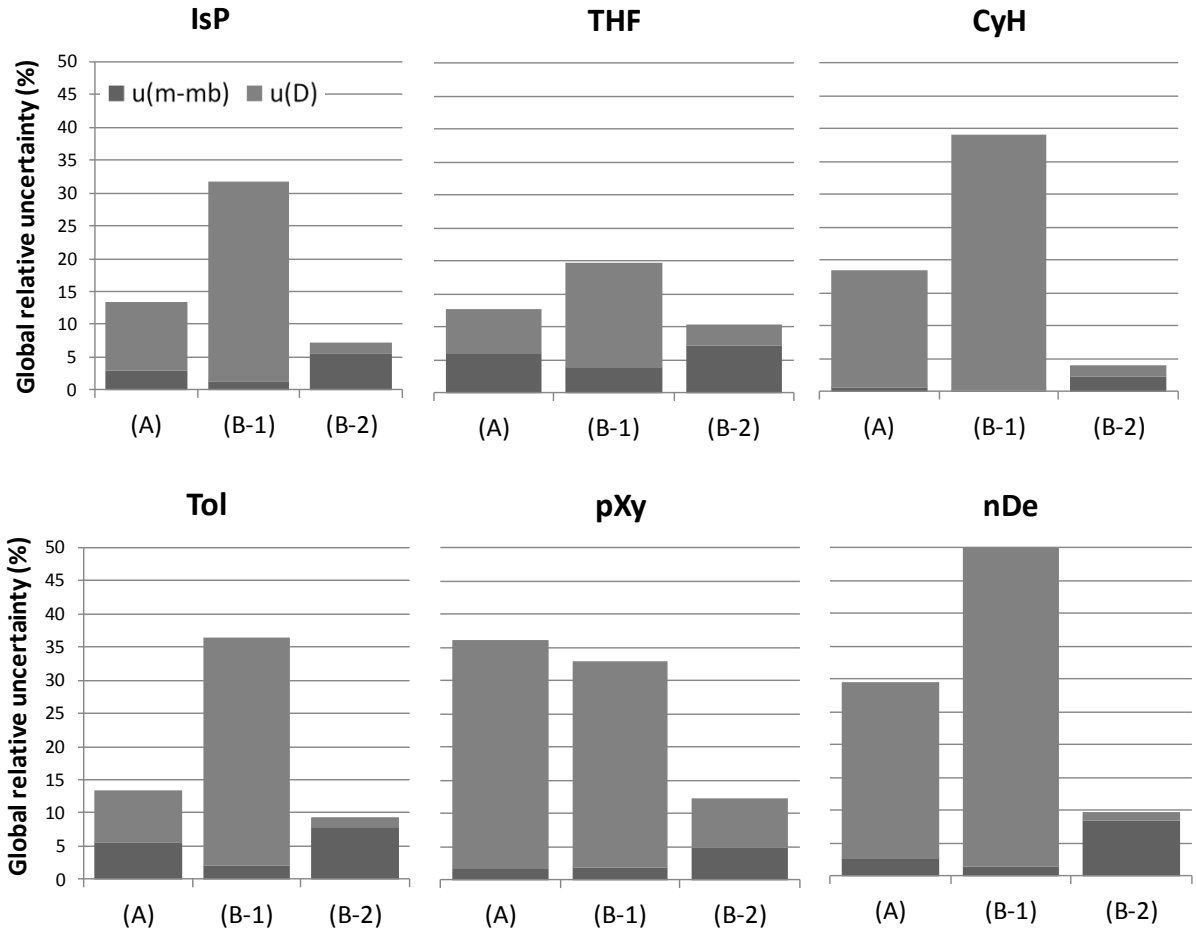
La Figure 22 présente l'incertitude globale relative et la contribution de chaque source d'incertitude en utilisant différentes méthodes de calcul de $u(D_{éch})$.

Les résultats montrent que, en utilisant un débit d'échantillonnage modélisé entre 2 et 7 $m.s^{-1}$, l'incertitude relative globale de tous les COV varie entre 13 et 36 %. Les faibles valeurs d'incertitude valident la modélisation par régression linéaire du débit d''échantillonnage entre 2 et 7 $m.s^{-1}$. Cette incertitude possède $u(D_{éch})$ comme source principale avec une contribution à l'incertitude globale supérieure à 90% pour le cyclohexane, le p-xylène et le n-décane, de 78% pour l'isopentane et de 53 et 60 % respectivement pour le tétrahydrofurane et le toluène.

Pour un débit d'échantillonnage de référence et une variation de vitesse de vent de 2 à 7 $m.s^{-1}$, une incertitude relative globale maximale est calculée pour tous les composés. Cette incertitude est respectivement de 32, 20, 39, 36, 33 et 55 % pour l'isopentane, le tétrahydrofurane, le cyclohexane, le toluène, le p-xylène et le n-décane. La contribution de $u(D_{éch})$ sur l'incertitude globale est supérieure à 90% pour la majorité des COV traduisant une influence importante de la vitesse de vent entre 2 et 7 $m.s^{-1}$ sur le débit d'échantillonnage.

Cependant et en utilisant toujours un débit de référence mais avec des débits d'échantillonnage entre 0,5 et 2 $m.s^{-1}$, une incertitude globale relative minimale, inférieure à

15%, est calculée pour tous les COV. Pour cette méthode de calcul, la contribution de $u(D_{éch})$ diminue et c'est l'incertitude due à la masse captée qui contribue le plus sur l'incertitude globale. Ces résultats traduisent donc la faible influence de la vitesse de vent entre à 0,5 et 2 $m.s^{-1}$ sur le débit d'échantillonnage.



IsP (Isopentane), THF (Tetrahydrofurane), CyH(Cyclohexane), Tol (Toluène), pXy (p-xylène), nDe (n-décane)
(A): Incertitude estimée si le débit d'échantillonnage est modélisé entre 2 et 7 $m.s^{-1}$
(B-1): Incertitude calculée avec un débit d'échantillonnage de référence et en fonction de la variation des débits déterminés pour des vitesses de vents entre 2 et 7 $m.s^{-1}$.
(B-2): Incertitude calculée avec un débit d'échantillonnage de référence et en fonction de la variation des débits déterminés pour des vitesses de vents entre 0,5 et 2 $m.s^{-1}$.

Figure 22: Incertitude relative globale pour les COV mesurés par les échantillonneurs Radiello (u(C)/C) (%) due aux incertitudes liées à la masse échantillonnée (u(m-mb)), durée d'échantillonnage (u(t), toujours inférieur à 0,01%) et le débit d'échantillonnage ($u(D_{éch})$)

Quelques études ont calculé l'incertitude relative sur la concentration déterminée par les échantillonneurs Radiello. Pennequin-Cardinal et al. (2005) ont calculé cette incertitude pour les BTEX entre 0.1 et 3 $m.s^{-1}$ et pour 7 jours comme durée d'échantillonnage. L'incertitude relative du toluène et du p-xylène est respectivement 19 et 31 % donc supérieure à nos

résultats qui sont respectivement 4 et 10 % (sans prendre en compte les vitesses d'air supérieures à 2 $m.s^{-1}$).

4. Méthodologie de mesure du méthane dans l'atmosphère du site

Tout comme pour les COV, dans cette partie sont décrits les dispositifs de mesure spécifiques au méthane. Dans un premier temps sont présentées les méthodes de mesure résolue dans le temps : par diode laser (mesure continue sur le site) et par un analyseur C6-C12 et CH_4/HCT (campagne de mesure d'un mois). Ensuite, un développement spécifique dédié pour la mesure par l'échantillonnage passif du méthane, mené au cours de ces travaux, est présenté.

4.1. Mesure résolue dans le temps (on-line) du méthane sur le site

4.1.1. Diode Laser

La diode laser 'LaserGas III Portable' de la marque SISTEC est une technique de mesure résolue dans le temps qui sert à mesurer un seul composé pour un trajet optique fixé par l'utilisateur et qui ne dépasse pas les 1000 mètres. Elle est constituée de deux parties : émetteur/récepteur et réflecteurs. L'émetteur/récepteur est fixé sur une base rigide et nécessite une connexion électrique donc il doit être posé à coté d'une installation de distribution électrique sur le site. Il est muni d'un écran qui affiche en temps réel la concentration mesurée par la diode et le pourcentage du rayonnement reçu par rapport au rayonnement initial émis. L'instrument comprend également un laser de ciblage visible et une lunette de visée pour un alignement facile. Des capôts de protection de la fenêtre optique sur l'émetteur-récepteur et le côté du réflecteur sont fournis. Ce dispositif, déjà présenté dans le chapitre 1, mesure un seul composé : le méthane. A savoir, que la limite de détection du méthane est de 10 ppb pour un chemin optique de 100 m, elle augmente avec l'augmentation du chemin optique. L'incertitude des mesures des concentrations en méthane est estimée à 2% par les fournisseurs pour une calibration tous les 12 mois (non réalisé sur site). Elle se caractérise par un temps de réponse inférieur à 2 secondes, la possibilité de fournir des mesures moyennes pour un pas de temps donné par l'utilisateur et mesure en continu jour et nuit.

Sur le site de 'Séché Environnement', la diode laser est installée pour un chemin optique de 300 mètres en Sud-Ouest du site en expoiltation (voire partie 1.1). Les miroirs de réflexion (boîte de 9 miroirs) sont donc installés à une distance de 300 mètres de l'émetteur/récepteur, sur une petite colline à une hauteur d'une dizaine de mètres par rapport au sol du rayonnement émis pour éliminer toute interférence avec les camions et les bâtiments présents sur le site. Le pas de mesure choisi sur le site est de 5 minutes.

4.1.2. Analyseur automatique HC51M

L'analyseur automatique HC51M fourni par 'Environnement-SA' est utilisé pour mesurer les hydrocarbures totaux (HCT), le méthane (CH_4) et les hydrocarbures non méthaniques. Son principe de mesure se base sur l'analyse de l'échantillon contenant les hydrocarbures par un détecteur à ionisation de flamme FID à grande sensibilité avec un débit d'hydrogène de 0,04 l/min (2 bars) et un débit d'air comburant de 0,5 $l.min^{-1}$ (2,5 bars). La distinction entre les hydrocarbures totaux et ceux non-méthaniques a lieu dans un four de conversion sélectif qui permet la destruction de tous les hydrocarbures à l'exception du méthane. Une fois la concentration des HCT et du CH_4 est déterminée, celle des HCNM est déduite. Le circuit d'échantillonnage d'air pollué est maintenu à une température constante mené d'une pompe à tête chauffée pour éviter les condensations avec un débit de 1,4 $l.min^{-1}$. En plus, il est muni d'un générateur d'air zéro interne et d'un compresseur d'air externe. Il fonctionne pour des températures allant de 10 à 35°C.

Il fournit une mesure toutes les 5 minutes et stocke les valeurs grâce à une fonction de sauvegarde de données. La gamme de mesure par le HC51M est programmable : 0-10/ 50/ 100/500/1000 ppm. La gamme utilisée dans nos mesures est 0-10 ppm. La limite de détection est de 0,05 ppm, la déviation de zéro est de 0,2 ppm après 7 jours et la dérive d'étalonnage est inférieure à 1% après 7 jours de mesure. Un étalonnage gazeux est réalisé toutes les semaines en utilisant un mélange du méthane (3 ppm) et propane (1 ppm) dilués dans l'air. La Figure 23 résume le fonctionnement de l'analyseur HC51M et présente ses différentes parties.

Sur le site, l'analyseur automatique HC51M est installé au site de 'La Guichardière', dans une petite maison et la pompe d'aspiration du mélange gazeux est fixée sur le toit de la maison à 3 mètres de hauteur.

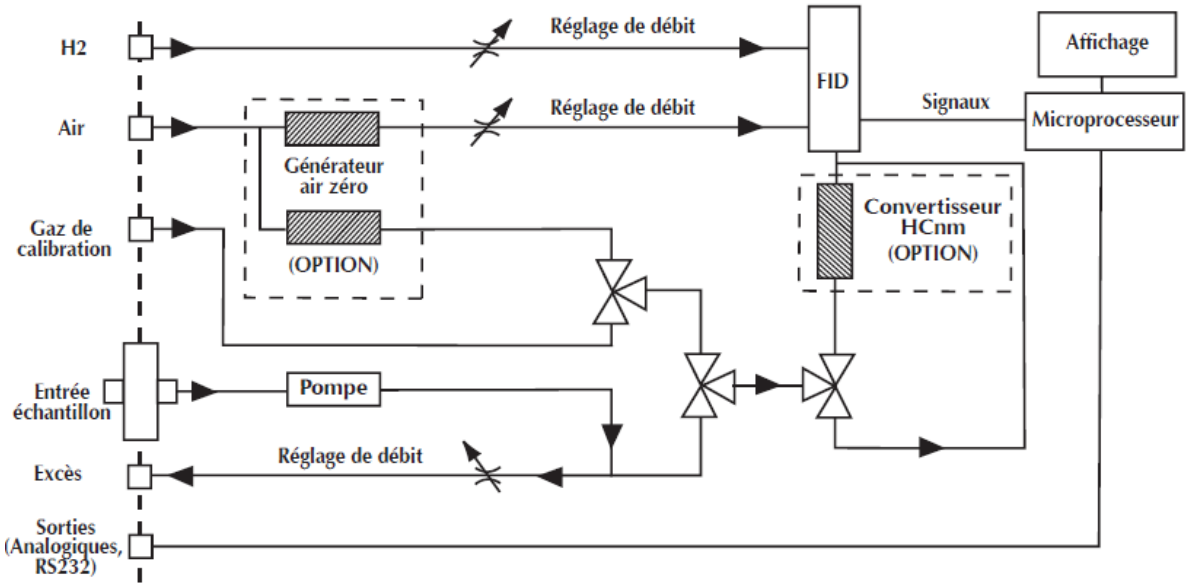


Figure 23 : Schémas du fonctionnement de l'analyseur on-line HC51M

4.2. Développement d'une méthode originale d'échantillonnage passif du méthane sur le site (mesure spatiale)

L'échantillonnage passif du méthane est assez peu rapporté dans la littérature. Seul un article de Godbout et al. (2006) concerne son échantillonnage actif. Il décrit une étude de choix d'un adsorbant capable de piéger le méthane, et, d'optimiser les conditions de désorption thermique des cartouches. L'adsorption du méthane est testée sur trois adsorbants : Zeolite 5A, Carboxen 1018 et Carboxen 1021 et les rendements d'adsorption obtenus étaient respectivement 26%, 18% et 19% (l'adsorption est faite par un dopage gazeux en utilisant une bouteille contenant 0,975 ppm de N_2O, 9,96 ppm de CH_4, 21 ppb de SF_6 dans l'azote pur avec un débit de 30 $ml.min^{-1}$ pendant 30 minutes). Le Zeolite 5A est choisi comme étant le meilleur adsorbant. Pour la désorption, le rendement maximal trouvé est de 51% pour une température de 250°C.

Dans le but de vérifier les résultats présentés dans ces travaux et d'étudier plus précisément le mode d'échantillonnage passif du méthane, plusieurs étapes ont été réalisées : choix d'adsorbant et optimisation des conditions de thermodésorption, mise en œuvre de l'adsorbant dans l'échantillonneur passif, validation du dispositif au laboratoire, évaluation de l'influence des conditions météorologiques et de la présence des COV sur le débit d'échantillonnage et validation du dispositif pour des mesures terrains.

Ces étapes sont brièvement présentées dans la partie suivante sans donner beaucoup de détails en raison d'un dépôt de brevet potentiel en cours sur cette méthode.

En comparant les caractéristiques de plusieurs adsorbants, leurs efficacités et leurs surfaces spécifiques, 5 supports ont été choisis pour tester l'adsorption du méthane. Après des expériences conduites sur l'influence de la concentration et du débit de prélèvement sur le volume de perçage, deux adsorbants sont retenus étant les plus efficaces. Compte tenu de ses propriétés hydrophiles (capte facilement les molécules d'eau) l'un de ces deux adsorbants est éliminé alors que l'autre est retenu comme adsorbant à utiliser pour échantillonner passivement le méthane.
Concernant l'analyse par thermo-désorption, deux paramètres ont été optimisés à savoir la température du chauffage du tube adsorbant et la durée du transfert du méthane capté vers le piège.

Après la fabrication des préleveurs et l'indentification des paramètres de thermo-désorption, plusieurs tests de validation de l'échantillonnage passif du méthane sont réalisés au laboratoire. Ils consistent à déterminer la gamme de mesure et la conservation des préleveurs après la campagne. Pour la gamme de mesure, des tests de linéarité de la masse captée en fonction de la concentration du méthane réalisés dans la chambre d'exposition ont validé l'utilisation de l'échantillonneur passif pour la mesure des concentrations moyennées sur 3 heures sur une gamme comprise entre 1,6 et 12 ppm. Un débit standard d'échantillonnage a été déterminé à environ 0,1 $ml.min^{-1}$. En plus, 5 essais en chambre d'exposition ont été réalisés, à 20°C, 50% d'humidité relative et avec une vitesse d'air de 2 $m.s^{-1}$, pour des concentrations en méthane respective 2, 4, 6, 8, et 10 ppm. Le coefficient de corrélation entre la masse échantillonnée et la concentration est de 0,96.

La limite basse de la gamme de mesure est contrainte essentiellement par la masse résiduelle de méthane contenue sur le préleveur. Cette masse a été estimée à partir de la droite d'étalonnage : elle est de 8,9 ±0,8 ng : ce qui équivaut, pour une durée d'échantillonnage de 3h, à une concentration ambiante de 0,86 ±0,10 ppm à 20°C (voir calcul d'incertitude ci-après). La limite haute de la gamme de mesure correspond à la concentration maximale pour laquelle, la relation de proportionnalité entre la concentration ambiante et la masse échantillonnée a été vérifiée.

Pour ce qui concerne la conservation des préleveurs après une campagne de mesure: le méthane est un gaz léger très volatil, d'où la nécessité de vérifier si la masse piégée sur les

cartouches d'échantillonnage se conserve pour une durée de quelques jours ou non. Dans ce but, 9 tubes dopés par une centaine de ng de méthane sont conversés dans plusieurs conditions : une série de 3 tubes est analysée directement après le dopage, les autres 6 tubes sont divisés en 3 séries de 2 tubes chacune conservées 22 jours après le dopage respectivement à température ambiante, au réfrigérateur et au congélateur. Les résultats montrent une influence des conditions de conservation sur la perte de masse du méthane piégée. C'est surtout la température de conservation qui joue un rôle important. A température ambiante après 22 jours, une perte négligeable de l'ordre de 1% est déterminée alors que ces pertes sont plus importantes pour une conservation au réfrigérateur (10%) et au congélateur (23%) (expliquée par la perte d'étanchéité des bouchons au froid par rétractation des matériaux). Il est donc conseillé de conserver les tubes d'échantillonnage du méthane à température ambiante et pour une durée maximale de 20 jours après l'exposition.

Comme dans le cas des COV, l'influence des paramètres météorologiques sur le débit d'échantillonnage du méthane est étudiée dans la chambre d'exposition en variant l'humidité, la température et la vitesse d'air. En plus, l'influence de la concentration ambiante du méthane et de la présence des COV dans l'atmosphère sur le débit d'échantillonnage est évaluée. Pour étudier l'influence des paramètres d'exposition, 8 essais sont réalisés dans la chambre d'exposition en variant les trois paramètres entre 2 niveaux bas et haut : la température entre 10 et 20 °C, l'humidité entre 20 et 80 % et la vitesse d'air entre 1 et 5 $m.s^{-1}$. Pour chaque expérience, 4 échantillonneurs sont exposés à la fois à une concentration de 2 ppm en méthane. Les résultats ont montré que la variation de la vitesse d'air entre 1 et 5 $m.s^{-1}$ et de l'humidité relative entre 20 et 80 % n'a aucune influence sur le débit d'échantillonnage. Par contre, une augmentation de température de 10 à 20°C conduit à une diminution du débit d'échantillonnage de 2% par degrés. Afin d'évaluer si la présence des COV dans l'air ambiant influe sur le débit d'échantillonnage du méthane, 4 essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition en introduisant un mélange du méthane (2 ppm) et des COV (ppb) à 25°C, 50% HR et 2 $m.s^{-1}$ VA. Les résultats montrent qu'aucune influence de la présence des COV dans l'air n'est détectée sur le débit d'échantillonnage du méthane.

A la fin, le calcul d'incertitude relative globale sur la concentration en méthane a été mené en utilisant la norme européenne NF EN 14662-4, 2005. En appliquant la loi de propagation des incertitudes relatives et en suivant la même méthodologie utilisée dans les cas d'échantillonnage passif COV, l'incertitude globale relative estimée pour la concentration du méthane déterminée par échantillonnage passif est de 11%.

5. Conclusion

En suivant l'objectif principal de cette étude : estimation des émissions surfaciques du méthane dans une installation de stockage des déchets non dangereux, ce chapitre a montré les différents dispositifs et méthodes utilisés pour réaliser des mesures de méthane et COV potentiellement « traceurs » des fuites de biogaz.

Les COV sont suivis en *'on-line'* en utilisant un analyseur online C6C12 en parallèle avec le méthane qui est mesuré en utilisant l'analyseur HC51M pour une période de 5 semaines sur le site. Ces mesures ont comme premier but d'identifier la présence ou non des COV traceurs du méthane ayant le site en exploitation comme source principale.

De plus, plusieurs campagnes de mesure par échantillonnage passif du méthane et des COV, dont les résultats seront présentés dans le chapitre 4, sont réalisées pour une durée d'échantillonnage respective de 3 et 9 heures ayant comme but de renseigner une distribution spatiale des concentrations en méthane et en COV sur le site d'étude. Les préleveurs Radiello commercialisés sont utilisés pour échantillonner les COV. Des tests de validation lancés dans le laboratoire ont permis de valider la possibilité d'échantillonner les COV pour une durée de 9 heures. De plus, une influence importante de la vitesse de vent entre 2 et 7 $m.s^{-1}$ est identifiée pour tous les COV. Conduisant à une incertitude relative globale sur la concentration entre 18 et 54 % selon le COV considéré.

Concernant le méthane, une nouvelle méthode d'échantillonnage développée et validée au laboratoire est utilisée sur le terrain. Aucune influence de la vitesse du vent n'est détectée sur le débit d'échantillonnage alors qu'une variation de 2 % du débit par degré de température est quantifiée. L'incertitude relative sur la concentration est de 11 %.

En plus, une diode laser installée en Sud-Ouest du site en exploitation depuis février 2012 pour un trajet optique de 300 mètres mesure en continu le méthane avec une mesure moyennée sur 5 minutes.

Toutes ces mesures seront utilisées pour quantifier les teneurs en COV et en méthane et valider le modèle direct de dispersion atmosphérique dans des conditions météorologiques différentes. De plus, ces mesures seront utilisées à la fin pour estimer les émissions surfaciques du méthane dans le chapitre 5.

Troisième Chapitre
Conditions de dispersion atmosphérique des polluants et leurs modélisations

III. Chapitre 3 : Conditions de dispersion atmosphérique des polluants et leurs modélisations

Comme déjà présenté dans le chapitre 1, plusieurs méthodes sont proposées et utilisées dans la littérature pour estimer des débits d'émission surfaciques des polluants. Au niveau des ISDND, les chambres à flux et les modèles du bilan de masse sont les plus utilisés. Ces méthodes comprennent plusieurs sources d'incertitude et beaucoup d'estimations prises en compte ce qui rend les résultats obtenus incertains. Des nouvelles méthodes qui se basent sur la dispersion atmosphérique des polluants sont développées comme les modèles inverses basés sur le comportement des polluants dans l'atmosphère pour plusieurs conditions météorologiques ou encore les ORS-RPM qui cartographient la répartition spatiale et le panache radial des concentrations en utilisant plusieurs appareils de mesure ce qui rend cette méthode complexe et coûteuse.

Pour répondre aux objectifs de la problématique de cette thèse présentée dans le chapitre 1, l'estimation du flux d'émission surfacique du méthane dans une ISDND, la méthode retenue se base sur la modélisation de la dispersion atmosphérique, on s'intéresse successivement: au comportement des polluants et de leurs concentrations en fonction des propriétés de l'atmosphère et des paramètres associés, à une étude bibliographique sur les modèles de la dispersion atmosphérique les plus répandus et utilisés dans la littérature et à la détermination des scénarios météorologiques types caractéristiques du site afin d'étudier la dispersion atmosphérique et d'estimer les débits d'émission pour les conditions météorologiques les plus fréquentes sur le site.

Le modèle de dispersion atmosphérique sert à prédire le panache polluant et les concentrations des composés d'intérêt dans l'atmosphère en fonction des caractéristiques du site d'étude. Cependant, le débit d'émission est pris comme une donnée d'entrée et il n'est pas géré par le modèle en fonction des conditions météorologiques. Pour le même site d'étude, plusieurs grandeurs des débits d'émissions peuvent être estimées en fonction des caractéristiques de l'atmosphère. Dans ce but, les paramètres influents sur l'émission

surfacique et la dispersion atmosphérique sont présentés en premier temps dans ce chapitre pour aboutir au choix des paramètres ayant le plus d'influence.

Ensuite, une étude bibliographique sur les modèles de dispersion est réalisée et une comparaison entre les modèles les plus utilisés est proposée afin d'utiliser celui qui est le plus adapté pour cette étude. Le modèle retenu est présenté après en détail en se concentrant sur les paramètres qu'il prend en compte pour le calcul des concentrations atmosphériques et ses limitations. Des tests de sensibilité du modèle aux différentes variables météorologiques sont aussi réalisés pour plus argumenter le choix des paramètres météorologiques à étudier.

Dans la dernière partie, une classification hiérarchique est réalisée pour identifier des scénarios météorologiques types qui caractérisent l'atmosphère du site d'étude. Ces scénarios sont considérés comme représentatifs des conditions les plus fréquentes. Ils seront utilisés pour caractériser les conditions de dispersion pendant les campagnes de mesure, valider le modèle direct et estimer les débits d'émission surfacique. Concernant l'émission surfacique (puisqu'on cherche une moyenne annuelle considérée homogène sur tout le site) cette moyenne prendra en compte les débits surfaciques estimés pour chaque scénario associés au pourcentage de représentation de ce dernier.

1. Paramètres influents sur l'émission surfacique d'un milieu poreux vers l'atmosphère

Produit en sous sol par la fermentation des déchets organiques, le biogaz subit plusieurs transformations notamment au niveau de sa composition et de son rendement de production avant d'être émis dans l'atmosphère (Widory et al., 2012). Cette émission surfacique est généralement contrôlée par le phénomène physique de diffusion et d'advection.

La diffusion du méthane, contenu dans le biogaz émis, au travers de l'interface milieu poreux/atmosphère est influencée par le déséquilibre entre les concentrations des composés en surface interne (surface sous sol) et externe de la zone étudiée (surface en contact avec l'atmosphère). L'advection est influencée pour sa part par le déséquilibre de pression entre la surface interne et externe.

L'influence des propriétés de l'atmosphère sur le flux surfacique émis par un milieu poreux est étudiée par des expériences réalisées dans des tunnels de vent, appareils très généralement

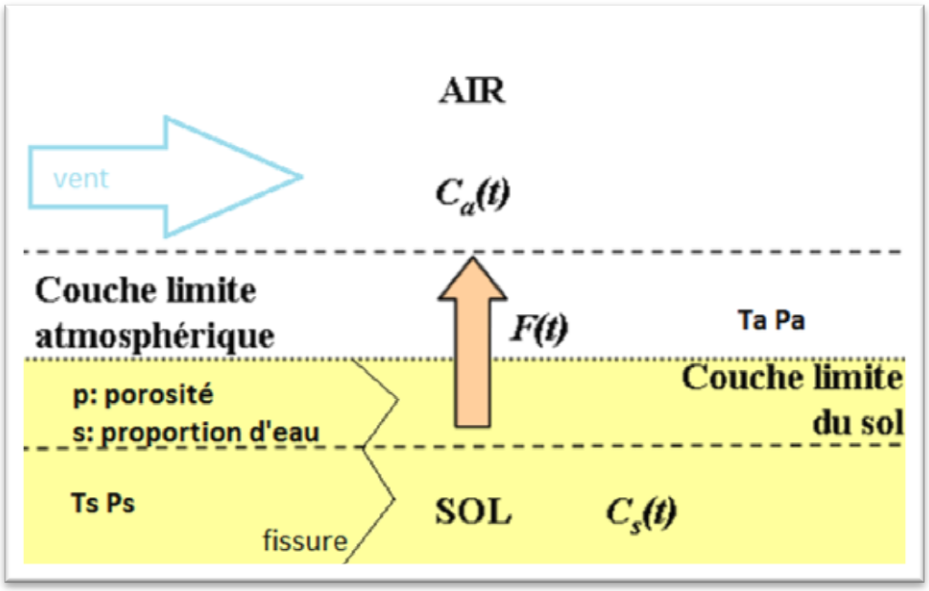
utilisés pour la mesure des émissions surfaciques des polluants (le principe et le fonctionnement de cet appareil sont déjà décrits dans le chapitre 1).

Lindberg et al. (2002), Zhang et al. (2002) et Reinchman et al. (2002) ont montré que l'augmentation de la concentration des polluants dans un tunnel de vent conduit à la diminution de l'émission par diffusion, de même qu'inversement, la diminution de cette concentration conduit à l'augmentation de l'émission par diffusion. En fait, l'augmentation de la concentration dans le tunnel de vent diminue la différence entre les concentrations superficielles et celles du sous le sol, diminuant par suite la diffusion naturelle des polluants du milieu le plus chargé vers celui moins chargé.

D'autre part, certains auteurs se sont attachés plutôt à l'influence des conditions climatiques sur l'émission. Selon Welles et al. (2001), Gilis et al. (2000) et Reichman et al. (2002), la pression influe sur l'émission par advection de telle façon que cette dernière diminue avec l'augmentation de la pression. L'influence de la pression est due comme dans le cas de la concentration à la différence de pression ΔP entre la surface superficielle et celle du sous-sol : si cette différence diminue suite à l'augmentation de la pression atmosphérique, l'émission surfacique devient plus faible. De plus, Leyris et al. (2005) a montré que l'augmentation de l'instabilité de la couche limite atmosphérique augmente l'émission par diffusion. Cette instabilité dépend surtout de la température d'où on peut déduire une influence de celle ci sur le flux d'émission surfacique par diffusion. Enfin, pour ce qui concerne l'influence du vent, toujours en utilisant un tunnel de vent, Riesenmey (2008) a démontré, en variant la vitesse de l'air entrant dans le tunnel entre 0,25 et 12,5 $m.s^{-1}$, que cette vitesse affecte également le flux d'émission. Plus précisément : une vitesse plus élevée conduit à une émission plus importante. L'effet de la vitesse du vent est en relation avec les concentrations qui diminuent avec l'augmentation de la vitesse d'air d'où l'augmentation du débit d'émission.

Les propriétés de la couverture qui sépare le milieu de production des polluants de l'atmosphère ont une influence importante sur le flux d'émission surfacique : ils influent sur le transport des gaz et sur les taux d'oxydation des polluants La couverture influe par son épaisseur , sa porosité qui permet la diffusion les molécules gazeuses vers l'atmosphère et aide la pénétration d'oxygène ce qui accélère l'oxydation, la proportion d'eau qui réduit la diffusion des polluants et aide à l'oxydation, et, la présence ou non des fissures qui offrent des chemins préférentiels pour les polluants vers l'atmosphère (Riesenmey, 2008).

La Figure 24 établie à partir des hypothèses énoncées ci-dessus présente la synthèse des différents paramètres influençant l'émission surfacique d'un polluant produit dans le sous-sol.



C_a : concentration atmosphérique, C_s : concentration sous sol, T_a : température atmosphérique, P_a : pression atmosphérique, T_s : température sol, P_s : pression sol, F : flux d'émission surfacique et (t) : unité de temps.

Figure 24 : Principaux paramètres influençant le flux d'émission surfacique du biogaz produit dans le sous-sol

2. Physique de la dispersion atmosphérique des polluants

Aux échelles locale et régionale, les polluants sont principalement émis dans la couche limite atmosphérique (CLA) dans laquelle leur concentration varie en fonction des conditions météorologiques et de la topographie de la région polluée. Ces paramètres météorologiques et topologiques influent sur la diffusion et le transport des polluants en agissant sur la turbulence et la stabilité de l'atmosphère (Suarez et al., 2002). Le transport des polluants représente le déplacement moyen des polluants, il dépend de ces paramètres météorologiques et topographiques mais également de la source d'émission. Alors que la diffusion des polluants représente leur déplacement par rapport au centre de gravité de leur panache : c'est la dispersion des particules, elle conduit à la modification de la forme du panache polluant et des teneurs atmosphériques.

Afin de décrire précisément le phénomène de dispersion atmosphérique des polluants, l'influence des différents paramètres météorologiques est présentée ci-dessous.

2.1. Le vent

Le vent est l'un des paramètres météorologiques le plus important influant sur la dispersion atmosphérique des polluants. Il intervient à toutes les échelles : tant par sa direction pour orienter les panaches de pollution que par sa vitesse pour diluer et entraîner les émissions des polluants. Il existe une relation entre la vitesse du vent et les niveaux de concentration des différents composés dans l'atmosphère. Cette influence varie selon la position de la source et elle augmente avec l'altitude : au fur et à mesure que les polluants s'élèvent, la dispersion est facilitée par le vent. Plus le vent augmente, plus les niveaux de pollution seront bas et le vent de faible vitesse conduit à une accumulation locale des polluants (Diaf et al., 2003).

De plus, les vitesses et les directions du vent fluctuent beaucoup et aléatoirement avec le temps et selon l'endroit, la topographie, le type de sol et les systèmes météorologiques présents. La fluctuation des caractéristiques du vent influe fortement sur la stabilité de la couche limite atmosphérique.

2.2. La température et l'ensoleillement

L'ensoleillement provoque le réchauffement des surfaces et conduit à des phénomènes de convection qui correspondent à des mouvements horizontaux et verticaux de l'atmosphère, puisqu'un gaz chaud est plus léger et volatil qu'un gaz froid.

Lorsque l'air au voisinage du sol est plus chaud qu'en altitude, il a tendance à s'élever, emportant avec lui les polluants (atmosphère instable). Cela favorise la dispersion verticale des polluants qui montent dans l'atmosphère et subissent une détente et un refroidissement.

En revanche, si l'air est plus froid au niveau du sol qu'en altitude, les polluants vont avoir tendance à stagner près du sol, c'est le phénomène d'inversion thermique (atmosphère stable) caractérisé par des fortes concentrations atmosphériques (Jourdin, 2007).

2.3. Le gradient vertical de température

Le gradient thermique vertical agit sur l'état thermodynamique de l'atmosphère et détermine sa stabilité verticale. Dans la troposphère, la température diminue avec l'altitude (- 1°C pour 100 mètres d'élévation quand l'air n'est pas saturé en vapeur d'eau et de - 0,6°C s'il est saturé en vapeur d'eau) et un volume d'air qui s'éloigne de sa position initiale subit donc une variation de température (Le Cloirec, 1998).

Cette situation ne freine pas la dispersion verticale des masses d'air, et donc des polluants qui continuent à monter jusqu'à ce qu'elles atteignent un certain équilibre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la densité de l'air ambiant soit la même que l'air montant. Mais il peut exister des situations d'inversion de température à partir d'une certaine hauteur. Dans ce cas, une couche d'air chaud se trouve au-dessus d'une couche d'air plus froid et joue le rôle de couvercle thermique (atmosphère stable). L'air pollué est alors bloqué par cette couche d'air chaud. Ce phénomène contribue à la pollution locale et peut conduire aux pics de pollution. Il se rencontre dans des situations météorologiques particulières :

• en début de matinée, suite à une nuit dégagée et sans vent, les couches d'air à proximité du sol se sont refroidies tandis que les couches immédiatement supérieures restent plus chaudes ;
• en hiver, lors de conditions anticycloniques (belle journée d'hiver ensoleillée, zone de hautes pressions) avec de faibles vents. Ces épisodes de pollution sont appelés « smog ».

La Figure 25 présente les trois types de gradient vertical de température les plus fréquents : gradient normal, gradient d'inversion thermique nocturne et gradient d'inversion thermique diurne. La Figure 26 présente l'état et le mouvement des polluants en cas de gradient thermique normal et en cas d'inversion thermique.

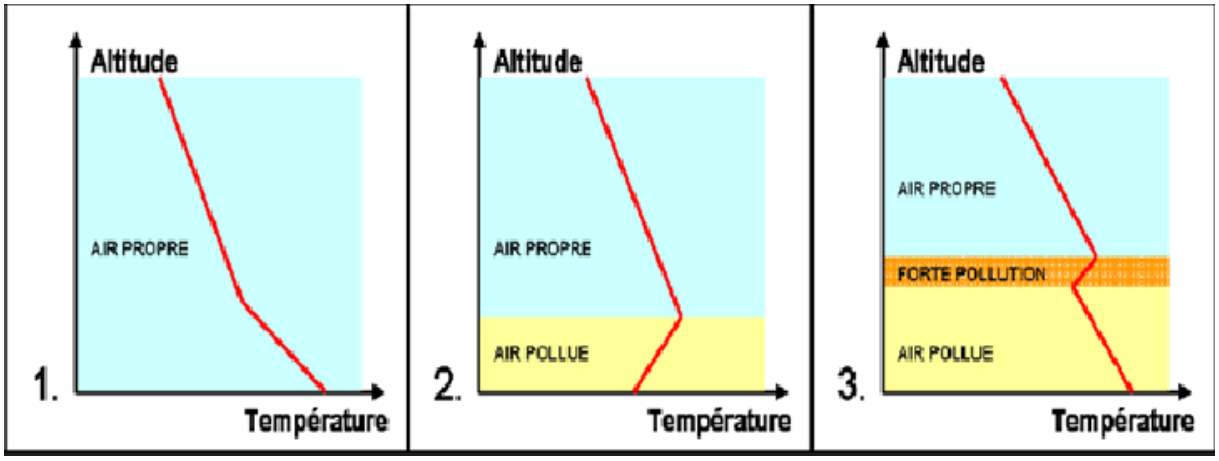


Figure 25: Différents types de gradients thermiques et qualité de l'air associée : 1 : gradient normal : température descendante avec l'altitude, 2 : inversion thermique nocturne, 3 : inversion thermique diurne de vallée (Riesenmey, 2008)

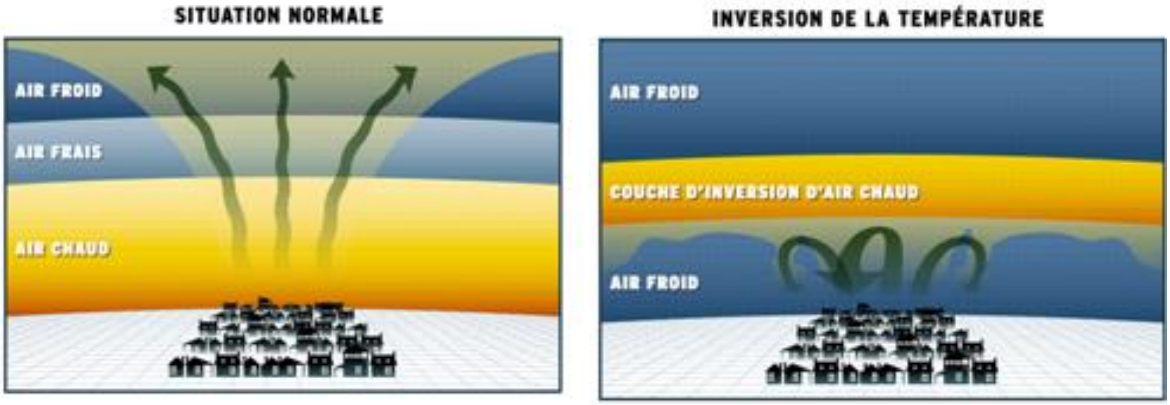
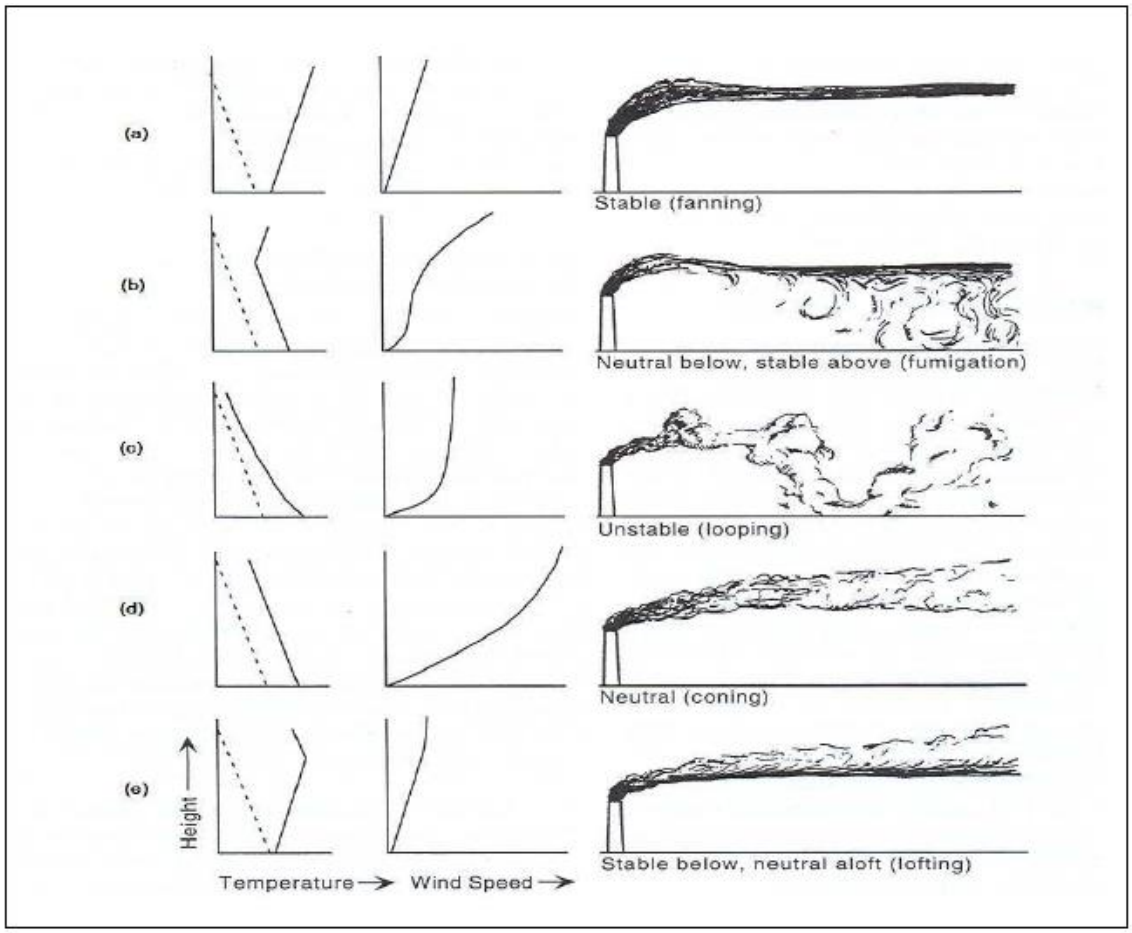


Figure 26: Mouvement normal et en inversion thermique des polluants (Riesenmey, 2008)

La Figure 27 illustre quelques exemples, montrant le comportement du panache de pollution en fonction du gradient de température et de la vitesse du vent.



(a) : Panache horizontal (fanning) ;(b) : Panache d'enfumage (fumigation) ; (c) : Panache sinueux (looping) ; (d) : Panache conique (coning) ; (e) : Panache tourmenté vers le haut (lofting)

Figure 27: Plusieurs exemples de comportement du panache selon le gradient de température et de vitesse du vent (Bolduc et Lateb, 2008)

(a) - Panache horizontal (fanning) : le panache s'étend horizontalement grâce à une forte inversion, ce type de dispersion se produit typiquement la nuit.

(b) - Panache d'enfumage (fumigation) : le panache se disperse rapidement vers le niveau du sol. Cette dispersion se produit peu après le lever du soleil lorsque l'instabilité d'air commence par le réchauffement du sol.

(c) - Panache sinueux (looping) : ce panache se produit souvent durant le jour à cause de la grande instabilité atmosphérique qui favorise une couche de mélange profonde dans laquelle la circulation thermique produit des mouvements ascendants et descendants, ce qui explique la forme sinueuse du panache.

(d) - Panache conique (coning) : cette forme de panache se produit par un gradient de température neutre, dans des conditions nuageuses et venteuses.

(e) - Panache tourmenté vers le haut (lofting) : Le panache se disperse lentement vers le haut. Cette dispersion se produit souvent lors du coucher du soleil grâce à une faible inversion (Bolduc et Lateb, 2008).

La stabilité de l'atmosphère peut être représentée par les classes de Pasquill de A (très instable) à F (très stable). Ces classes sont déterminées en fonction de la vitesse du vent mesurée à 10 m, le flux d'ensoleillement et la nébulosité ou du gradient de température verticale. Le Tableau 11 présente la détermination des classes de Pasquill en fonction des différentes conditions.

Tableau 11 : Détermination des classes de Pasquill en fonction de la vitesse du vent et du rayonnement solaire pendant la journée et de la vitesse du vent et du gradient vertical de la température pendant la nuit.

Jour				
Vitesse de vent ($m.s^{-1}$)	**Rayonnement Solaire ($W.m^{-2}$)**			
	≥ 925	925-675	675-175	<175
< 2	A	A	B	D
2-3	A	B	C	D
3-5	B	B	C	D
5-6	C	C	D	D
≥ 6	C	D	D	D
Nuit				
Vitesse de vent ($m.s^{-1}$)	**Gradient de température verticale (°C)**			
	< 0		≥ 0	
< 2	E		F	
2-2,5	D		E	
≥ 2,5	D		D	

2.4. La pression

Les champs de pression atmosphérique associés à des dépressions atmosphériques et aux anticyclones conditionnent la dispersion des polluants. Les zones de basses pressions correspondent généralement à une turbulence de l'air assez forte et donc des bonnes conditions de dispersion des gaz (situations dépressionnaires). Alors que dans les cas de hautes pressions où la stabilité de l'air ne favorise pas la dispersion des polluants, elles entraînent des épisodes de pollution (situations anticycloniques).

2.5. Les précipitations et l'humidité

La pluie diminue la teneur de l'atmosphère en polluants, elle a un rôle d'abattement des composés au sol. L'humidité de l'air interagit physiquement et chimiquement avec les polluants de l'atmosphère.

Les gouttes de pluie et les gouttelettes de brouillard absorbent les polluants gazeux et les particules pour les entraîner vers le sol. Les concentrations sont donc généralement plus élevées par temps sec (Diaf et al., 2003). De plus, les précipitations sont en général liées à une atmosphère instable, c'est à dire de bonnes conditions de dispersion atmosphérique des polluants.

2.6. La rugosité et le revêtement du sol

La rugosité et le revêtement du sol influencent la turbulence des masses d'air et par conséquent, la dispersion des polluants. Un sol rugueux augmente la turbulence et favorise la dispersion des polluants. L'effet de la rugosité diminue avec l'altitude (Diaf et al., 2003).

2.7. La topographie

Le relief joue un rôle important dans la dispersion des polluants. Il peut favoriser ou non cette dernière, selon sa constitution. Généralement, il peut être divisé en trois types, chacun influant différemment sur la circulation de l'air donc sur le comportement des polluants :

- La montagne est un obstacle à la circulation de l'air ;
- La plaine offre un couloir pour la circulation de l'air ;
- Le vallon peut canaliser l'air mais il peut aussi former un obstacle à la circulation de l'air et faciliter la stagnation des polluants (les polluants restent dans le vallon).

La plaine favorise la dispersion des polluants par le vent alors que les reliefs accidentés (vallées, falaises, collines etc.) canalisent les écoulements atmosphériques modifiant ainsi ses caractéristiques physiques (grandeurs moyennes et turbulentes). L'importance de ces modifications est liée à la taille et à la forme de l'obstacle (Jourdain, 2010).

Malgré la grande influence des conditions métrologiques, surtout du vent par sa direction et sa vitesse, on ne peut néanmoins pas se soustraire d'une étude détaillée du relief afin d'obtenir la dispersion exacte des polluants, puisqu'il peut conditionner plus que les autres facteurs cette dispersion.

2.8. Conclusion

L'étude de la dispersion atmosphérique des polluants semble être complexe puisque l'identification de la source et la mesure des concentrations dans l'atmosphère doivent être accompagnées d'une étude détaillée des caractéristiques de l'atmosphère (données météorologies) et de la topographie. Le vent représente par sa direction et sa vitesse un paramètre qui influence directement l'orientation et la dispersion du panache polluant. De plus, la température et son gradient vertical jouent un rôle important dans la dispersion verticale des polluants. Ils agissent sur l'énergie turbulente de l'atmosphère et déterminent sa stabilité verticale. Les teneurs en eau dans l'atmosphère représentées par l'humidité relative et

les précipitations diminuent les concentrations atmosphériques. Concernant la pression atmosphérique, les hautes pressions où la stabilité de l'air ne favorise pas la dispersion des polluants entraînent des épisodes de pollution et donc des accumulations locales de la pollution. Enfin, le relief du site d'étude joue un rôle important dans la dispersion des polluants. Selon son type (montagne, vallée, …), il peut aider ou empêcher la dispersion atmosphérique. Tous ces paramètres présentés définissent le comportement, les chemins et les taux de dilution des polluants dans l'atmosphère. C'est pourquoi, il est indispensable de les prendre en compte pour calculer le panache par modélisation de l'écoulement du composé d'intérêt.

3. Modélisation directe de la dispersion atmosphérique

La modélisation atmosphérique est largement utilisée à la fois dans le cadre réglementaire des dossiers d'étude d'impact des sources atmosphériques d'installation classée pour la protection de l'environnement (ICPE) et dans des études épidémiologiques. L'étude de la dispersion atmosphérique des polluants à partir d'une source d'émission implique donc plusieurs enjeux : les polluants d'intérêt et leurs propriétés, le site d'étude, la source d'émission, les conditions météorologiques, …

Modéliser un système c'est pouvoir prédire son comportement sous l'effet d'un stimulus bien connu. La modélisation de la dispersion des polluants décrit et traduit, sous la forme d'équations d'advection-diffusion de Navier-Stockes de l'atmosphère, l'ensemble des phénomènes de la mécanique des fluides appliqués à la dispersion atmosphérique.

Un modèle de pollution atmosphérique est constitué généralement d'un modèle météorologique couplé à un modèle de dispersion. Le modèle météorologique calcule les champs de vent, de température et de pression sur le domaine à partir de la résolution numérique des équations de la dynamique de l'atmosphère. Alors que l'étude de la dispersion atmosphérique des polluants doit permettre de connaître à tout instant et en tout point les concentrations des espèces relâchées dans l'atmosphère.

La modélisation directe de la dispersion atmosphérique des polluants permet d'estimer la concentration d'un composé cible pour différents points de l'atmosphère et pour une émission bien connue dans des conditions de dispersion différentes.

Généralement, les facteurs principaux influençant la dispersion atmosphérique sont : l'émission, les paramètres météorologiques et la topographie du site. L'objectif de la modélisation devient de plus en plus compliqué avec la complexité du système à modéliser (polluants, topographie, caractéristiques de l'atmosphère) et avec la difficulté de mesurer les paramètres. La Figure 28 résume sous forme d'un schéma la modélisation directe de dispersion atmosphérique.

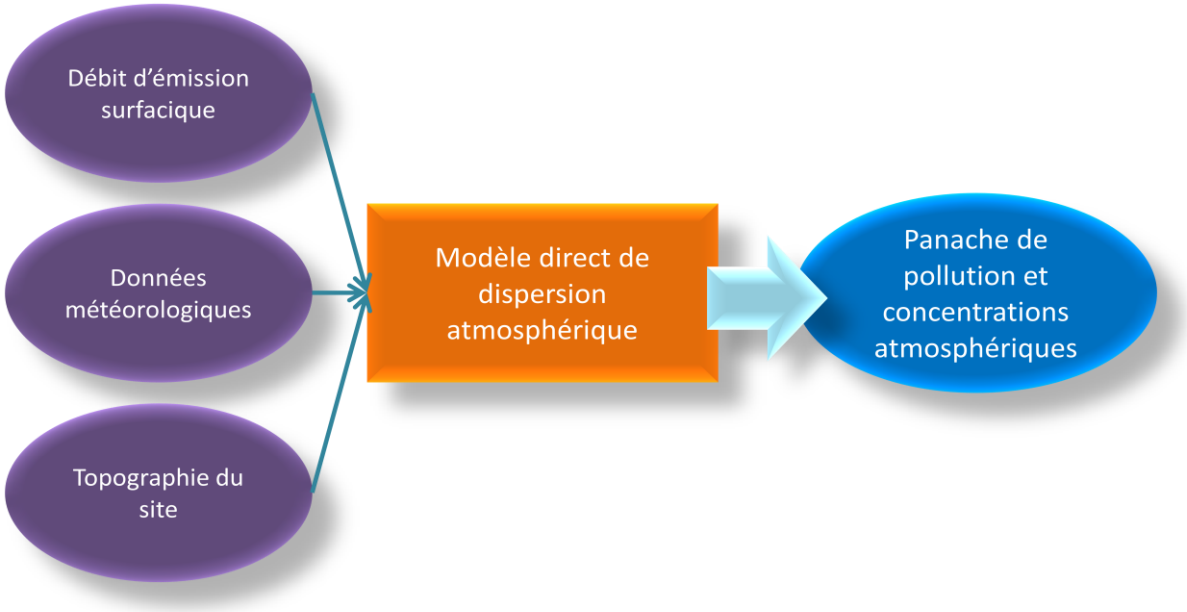


Figure 28 : Traitement des données et approche de la modélisation directe de dispersion atmosphérique

3.1. Les modèles de dispersion atmosphérique

Il existe généralement trois grandes techniques de modélisation de la dispersion atmosphérique turbulente des polluants.

3.1.1. Les modèles Lagrangiens

Les modèles lagrangiens analysent l'évolution d'une masse d'air suivie dans son mouvement en utilisant les connaissances sur les statistiques de la turbulence. Leur principe se base sur les trajectoires lagrangiennes d'un grand nombre de particules des polluants dans l'écoulement. Ainsi, le repère n'est pas fixe, au contraire des modèles Eulériens caractérisés par un repère fixe, mais suit le panache polluant étudié (Pourtier et al., 2007). Les modèles lagrangiens s'appuient dans la majorité des cas sur des données statistiques pour simuler les trajectoires des molécules de gaz : les écarts-types de fluctuation de vitesse (σ_{ui}) et les temps

caractéristiques d'autocorrélation (temps lagrangien T_{Li}) (Vendel, 2011). Dans la CLA, les échelles de temps du modèle lagrangien et les paramètres de la turbulence dépendent des conditions de stabilité qui sont décrits à l'aide du nombre de Richardson R_B = LMO / z_i, où LMO est la longueur de Monin Obukhov, et z_i est la hauteur du mélange. La longueur de Monin-Obukhov est calculée par l'équation suivante :

$$LMO = -\frac{u_*^3 \overline{\theta_v}}{Sg\left(\frac{H}{\rho C_p}\right)} \qquad \textbf{Équation 11}$$

Avec u_* est la vitesse de frottement ($m.s^{-1}$), $\overline{\theta_v}$ est la température potentielle (K), ρ est la masse volumique d'air ($kg.m^{-3}$) et C_p sa capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), H le flux d'énergie reçu ($W.m^{-2}$), S la constante de von-Karman et g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$).

Plusieurs modèles lagrangiens sont développés, les plus utilisés sont NAME (UK Met office, Ryall et Maryon, 1998, et, Muller et al., 2013) et APPOLO (Italian National Institute for Environmental Protection and Research, Desiato, 1993, et, Bellasio et al., 2012).

Dans le cas d'utilisation des modèles lagrangiens, le polluant est décrit par une série de particules de calcul, chaque particule transporte une masse spécifique et se déplace sous l'effet du vent et de la turbulence de l'atmosphère. Le mouvement de chaque particule est décrit par l'équation de Ryall et Maryon (1998) et il dépend des coordonnées de la particule, des coordonnées cartésiennes de la vitesse de la particule ($m.s^{-1}$), des fluctuations turbulentes et méso-échelles.

Les modèles lagrangiens sont les plus utilisés dans des situations de dispersion complexe avec une turbulence inhomogène, instationnaire ou non gaussienne et ils peuvent simuler à proximité de la source polluante (au contraire de la première génération des modèles gaussiens). Ils se caractérisent par des temps de calcul importants (quelques heures à plusieurs jours) surtout dans le cas de plusieurs sources. De plus, ils nécessitent beaucoup des données d'entrée concernant la source, le polluant et l'atmosphère avec un temps important de mise en forme de ces données. La précision des résultats donnés par un modèle Lagrangien dépend du nombre d'éléments suivis dans leur mouvement dans l'atmosphère (Pourtier et al., 2007).

3.1.2. Les modèles Eulériens

Les modèles eulériens considèrent un élément de volume et étudie les flux des particules fluides à travers ce volume. L'atmosphère est discrétisée en mailles élémentaires et les équations de la mécanique des fluides sont résolues de façon itérative pour chacune de ces mailles. Ces modèles sont utilisés avec des pas de temps d'une heure et des mailles d'une surface au sol de 1 km^2 minimum. La représentation eulérienne consiste à suivre le mouvement des polluants par rapport à un repère fixe. Ces modèles font appel aux équations de Navier Stockes (ENS) construites dans le cadre de la mécanique des milieux continus. Les modèles eulériens peuvent prendre en compte des descriptions entièrement 3D des champs météorologiques plutôt que des trajectoires individuelles (Wendum, 1998; Langner et al., 1998). Ils permettent d'intégrer des conditions d'écoulement complexes (obstacles, topographie marquée) et d'obtenir une analyse fine de la dispersion dans le temps. La précision des résultats dépend de la finesse du maillage (Pourtier et al., 2007).

Ces modèles sont considérés comme coûteux au niveau de temps de calcul et ils ne sont pas adaptés au voisinage des sources.

3.1.3. Les modèles Gaussiens

Les modèles gaussiens sont basés sur l'équation de transport-diffusion d'un polluant utilisée dans des conditions simplificatrices pour lesquelles il existe une solution analytique sous forme gaussienne. Pour le calcul de la concentration émise par une source ponctuelle (0, 0, z_s), avec x sous le vent, la concentration C est donnée par l'Équation 12.

$$C(x, y, z) = \frac{Q_s}{2\pi\,\sigma_y\sigma_z U} .\exp\left(\frac{-y^2}{2{\sigma_y}^2}\right). \exp\left(\frac{-(z-z_s)^2}{2{\sigma_z}^2}\right) \qquad \textbf{Équation 12}$$

Avec σ_y et σ_z sont les paramètres du panache de propagation (m), respectivement dans la direction parallèle et verticale au vent (écart-type de dispersion); U représente la vitesse d'air ($m.s^{-1}$) et Q_s est le débit en unité de masse.s^{-1}.

Les polluants sont issus d'une source ponctuelle avec une émission stable dans des conditions météorologiques stationnaires. Ces modèles considèrent que la distribution moyenne des particules se décrit verticalement et latéralement par des courbes gaussiennes et que les écarts-types verticaux et latéraux changent avec la distance en aval de la source horizontale.

Les modèles gaussiens sont simples à utiliser, avec des données d'entrée simples et une exécution rapide (Leroy et al., 2010), leur coût est faible par rapport à d'autres types des modèles. Ils servent à des études de type « sûreté » et ils sont des outils puissants d'aide à la décision dans la gestion des situations d'urgence (Leroy et al., 2010, et, Connan et al., 2014). Généralement, l'utilisation d'un modèle gaussien nécessite la détermination de l'écart-type de la dispersion horizontale et / ou verticale du panache.

Plusieurs générations des modèles gaussiens peuvent être distinguées. La première génération telle que celle de Pasquill (1961), de Briggs (1985) et de Doury (1981) et les modèles de la nouvelle génération telle que le modèle ADMS (Atmospheric Dispersion Modeling System). Ce dernier a été développé par le centre de recherche 'Cambridge Environmental Research Centre' (CERC, 2009) et utilisé pour plusieurs études de dispersion atmosphérique (Connan et al., 2013 et Hirtl et al., 2007). AERMOD (Aerodynamic Modeling System) a été developpé par 'American Meteorological Society (AMS)/United States Environmental Protection Agency (EPA)' et utilisé dans plusieurs travaux mentionnés dans la littérature (Tartakovsky et al., 2013, et, Rood, 2014).

Pour la première génération des modèles gaussiens, les écarts-types de dispersion ont été déterminés à partir de campagnes expérimentales et sont valables pour les conditions dans lesquelles ils ont été créés, principalement des rejets au niveau du sol et sur un terrain plat ou légèrement vallonné (Hage et Brown, 1965 ; Barad, 1958 ; Singer et Smith, 1966 ; Doury, 1972). Ces modèles s'appliquaient aux rejets de gaz neutres ou passifs. Le produit rejeté doit donc avoir une densité à peu près égale à celle de l'air (ou bien très dilué), une température identique à celle de l'air et une vitesse initiale relative nulle. La diffusion moléculaire est négligée pour des vents dont la vitesse est supérieure à 2 $m.s^{-1}$. Les calculs sont faits uniquement sur un terrain homogène et plat, l'étude de la dispersion des polluants se fait sur des distances de l'ordre de la dizaine de kilomètres et éloigné de la source. Ces modèles ont une difficulté à intégrer la variation spatiale des paramètres météorologiques (Jourdain, 2010). La nouvelle génération permet de prédire la dispersion dans l'atmosphère en fonction des propriétés de la couche limite de l'atmosphère et du site (topographie, la construction, la rugosité du sol). Ils estiment la dispersion dans l'atmosphère dans des conditions stables et neutres en se basant sur une distribution de concentration gaussienne. Une distribution asymétrique est utilisée pour des conditions instables (Leroy et al., 2010). Les modèles utilisent un pré-processeur météorologique pour calculer, en fonction de la stabilité atmosphérique, la hauteur de la couche limite (Z) et la longueur de Monin-Obukhov (LMO), utilisées pour définir les profils verticaux du vent et de la turbulence. Plusieurs modules leur

permettent de prendre en compte les effets de bâtiments, de la topographie et de la rugosité sur la dispersion et sur la trajectoire du panache.

Alors, comparé avec la première génération, la deuxième génération des modèles gaussiens montre de nombreux avantages surtout par rapport aux paramètres pris en compte pour étudier la dispersion atmosphérique. ADMS et AERMOD prennent en compte la topographie du site, étudient la dispersion proche de la source et ne se limitent pas à des polluants de même propriétés physiques que l'air (viscosité, masse volumique, …)

3.1.4. Choix du modèle

Une comparaison entre les modèles eulériens et lagrangiens effectuée par Jonas et al. (2007) a montré que le modèle lagrangien peut décrire le comportement du panache de polluant causé par des flux convectifs pour des petites durées, mais il exige un nombre de particules (masse) suffisant. Le modèle eulérien exige moins de temps de calcul mais le modèle lagrangien est plus efficace dans des conditions de régime transitoire.

Lutman et al. (2004) comparent un modèle gaussien (PANACHE) et un modèle de dispersion des particules lagrangien (NAME), ils concluent que le modèle gaussien est plus simple à utiliser mais il surestime les concentrations atmosphériques. D'autre part, l'implémentation du processus environnemental dans le modèle lagrangien semble être plus réaliste que dans le gaussien.

La nouvelle version des modèles gaussiens peut être la plus efficace pour des études simples de dispersion atmosphérique des polluants pour différentes conditions météorologiques. Ces modèles prennent en compte la topographie du site sauf dans le cas d'une topographie très complexe. Ils sont simples à utiliser et demandent moins de temps de calcul et de données d'entrée, mais ils sont moins précis que les modèles lagrangien et eulériens et ne peuvent pas être utilisés dans tous les cas.

En comparant les deux modèles gaussiens ADMS et AERMOD, AERMOD est plus rapide mais d'autre part ADMS est validé par des expériences récentes réalisées dans les tunnels de vents et il est le seul à pouvoir traiter le transport et la dispersion des rejets instantanés. De plus, il y a quelques différences dans les exigences pour l'entrée de la météorologie : AERMOD nécessite les profils verticaux du vent et de température alors qu'ADMS ne

nécessite qu'un seul niveau d'observation des vents et de température proche du sol comme donnée d'entrée.

Pour cette étude, étant limité par les données métrologiques disponibles, le modèle gaussien ADMS 4.2 est utilisé pour un cas de dispersion atmosphérique simple avec une topographie modérée sur un site d'étude pauvre en bâtiments et obstacles.

3.2. Le modèle gaussien ADMS

La prévision du panache de dispersion atmosphérique du méthane dans cette étude est réalisée par modélisation directe en utilisant un modèle gaussien évolué proposé dans le logiciel ADMS 4.2.

ADMS est un logiciel de modélisation de la dispersion atmosphérique à une échelle locale. Il permet de simuler différents types de rejet dans l'atmosphère à partir d'une ou plusieurs sources d'émission : linéaire, surfacique et volumique. Cette source est décomposée en plusieurs sous-sources ponctuelles et la concentration en un point récepteur est calculée en additionnant la contribution de chaque sous source. Pour une large surface d'émission, le modèle utilisé dans ADMS élimine les éléments de sources à contribution négligeable pour certaines positions des points récepteurs.

La dispersion des rejets est calculée par un modèle de distribution de concentration gaussienne en prenant en compte deux paramètres physiques : la hauteur de la couche limite et la longueur de Monin-Obukhov qui décrivent la couche limite atmosphérique. Il prend en compte la turbulence de l'atmosphère, non pas par des classes de stabilité (Pasquill) mais par un calcul analytique de la hauteur de la couche limite atmosphérique. Dans la plupart des situations, les champs d'écoulement et la turbulence sont calculés en utilisant le modèle de FLOWSTAR qui propose des solutions analytiques linéarisées des équations de mouvement et de continuité.

Pour les faibles vitesses de vent, ADMS réalise un traitement spécial pour calculer les concentrations dans l'atmosphère. Ce traitement se base sur une moyenne pondérée entre la concentration normale gaussienne et la concentration radiale dont la pondération est une fonction de la vitesse d'air mesurée à 10 m de hauteur.

Le modèle gaussien ADMS 4.2 prend en compte comme données d'entrée :

- la source d'émission: type de la source, localisation de la source, quantification du débit et identification de(s) polluant(s) à suivre.

- la topographie du site (Annexe 2) (MNT : Modèle numérique du terrain construit à partir des coordonnées x, y et z de plusieurs points sur le site),

- les paramètres météorologiques et l'altitude pour laquelle les vents sont mesurés,

- le quadrillage de la zone d'étude et le maillage.

- la rugosité du terrain,

- les propriétés de(s) polluant(s) à suivre : le type des polluants (gaz ou particule), le bruit de fond, …

Pour cette étude, sur une ISDND composée de deux sites distincts: le premier fermé et le deuxième en exploitation, deux sources surfaciques sont distinguées. Pour chaque source, l'émission du méthane est supposée homogène et le flux est calculé en divisant le débit par la surface totale. Le site fermé représente 1/5 du biogaz émis et le reste du biogaz est produit par le site en exploitation qui est considéré comme étant la source principale du biogaz sur le site (suite à des calculs réalisés pas Séché et déjà mentionnés avant). Le débit total utilisé dans la modélisation directe est une moyenne du débit estimé par une étude réalisée par l'ADEME en utilisant la méthode du bilan de masse.

Les conditions météorologiques utilisées dans le modèle et dans toute cette étude sont des mesures fournies par une station locale du site 'Séché Environnement' placée sur le sommet du centre fermé 'Mezerolles'. Cette station fournit comme données météorologiques: la température atmosphérique, la pression atmosphérique, la vitesse et la direction du vent, l'humidité relative et les précipitations. Des autres données sont récupérées de la station météorologique de Laval : le taux d'ensoleillement et la couverture nuageuse.

Des tests d'influence des conditions météorologiques sur le panache polluant et les concentrations calculées par ADMS 4.2 pour une émission surfacique constante montrent un rôle important de la direction du vent et de la topographie sur l'orientation et la forme du panache de dispersion du méthane. D'autre part, la vitesse du vent, la longueur de Monin-Obukhov et la hauteur de la couche limite sont les paramètres les plus influents sur la dispersion atmosphérique et les concentrations du méthane. La température, l'humidité et les

précipitations montrent une faible influence directe sur les concentrations atmosphériques modélisées. Ces résultats sont présentés en détail dans l'Annexe 3.

Dans notre cas d'étude et par manque de données concernant le profil vertical de la température et de la vitesse de vent, la hauteur de la couche limite atmosphérique n'est pas calculée. Elle sera estimée par ADMS 4.2 en fonction des données météorologiques fournies et de la LMO. Pour déterminer la stabilité de l'atmosphère, les classes de Pasquill sont identifiées pour chaque heure.

Puisque les propriétés de l'atmosphère jouent un rôle essentiel dans la dispersion atmosphérique et la détermination des concentrations en méthane, plusieurs conditions de dispersion doivent être testées pour valider le modèle direct utilisé et estimer l'émission surfacique par modélisation directe. Les résultats de validation du modèle direct et d'estimation d'émission surfacique du méthane seront comparés dans le chapitre 5 en fonction des conditions de dispersion.

4. Détermination des scénarios météorologiques par la méthode de classification hiérarchique

Compte tenu de l'influence des paramètres météorologiques sur la dispersion atmosphérique du méthane, cette partie décrit les étapes de détermination par classification hiérarchique des scénarios météorologiques représentatifs du site d'étude. Ces scénarios sont déterminés pour identifier des situations météorologiques les plus représentatives du site afin de différencier les grandes familles de conditions de dispersion des polluants. Ils seront utilisés pour valider le modèle direct pour plusieurs situations météorologiques.

L'identification des scénarios météorologiques types de l'atmosphère du site d'étude repose sur le choix de la méthode de classification et de la distance entre individus retenus, et, des variables qui caractérisent les individus.

4.1. Méthode de classification hiérarchique

Une classification hiérarchique est une méthode statistique qui a comme objectif principal de répartir les éléments d'un ensemble en groupes. Chaque élément caractérisé par n variables appartient à un groupe. Plusieurs contraintes sont imposées dans une classification : le groupe doit être le plus homogène possible et les groupes doivent être les plus différents possibles

entre eux. C'est une classification hiérarchique puisqu'elle ne se contente pas d'une partition mais repose sur une hiérarchie de parties qui constituent un arbre binaire appelé dendrogramme.

La réalisation d'une classification hiérarchique nécessite plusieurs étapes :

- Choix de la méthode de classification et de calcul de distance entre les individus ;
- Identification des individus ;
- Choix des variables qui décrivent chaque individu.

Plusieurs méthodes peuvent se distinguer pour une classification hiérarchique selon la méthode de calcul de la distance entre les différents éléments et la stratégie d'agrégation utilisée.

4.1.1. Calcul de la distance entre deux éléments

Trois méthodes sont distinguées pour le calcul de la distance entre deux éléments lors d'une classification :

1. Distance en valeur absolue : d (x, y) = $\sum_{i=1}^{p}|x_i - y_i|$
2. Distance euclidienne : d (x, y) = $\sqrt{\sum_{i=1}^{p}(x_i - y_i)^2}$
3. Distance euclidienne au carré : d (x, y) = $\sum_{i=1}^{p}(x_i - y_i)^2$

p est le nombre de variables qui caractérisent chaque élément, et, x et y deux éléments entre lesquels on calcule la distance.

4.1.2. Stratégies d'agrégation

Deux types de méthode sont proposés pour classer les individus : les méthodes agglomératives hiérarchiques et la méthode des centres mobiles.

Les méthodes agglomératives (manuel STATGRAPHICS):

Les méthodes agglomératives commencent en considérant que chaque individu forme seul une classe, les classes seront ensuite obtenues en groupant les éléments deux à deux en se basant sur les distances qui les séparent. Une fois la première agglomération effectuée, le processus continue jusqu'à arriver au nombre de classe désiré.

Ces méthodes diffèrent par la façon de déterminer la distance entre deux classes qui contiennent plusieurs éléments, voici une description des différentes méthodes de calcul de cette distance, donc, de classification :

1. Voisin le plus proche : la méthode du voisin le plus proche calcule la distance entre deux classes comme étant la distance minimale entre un membre quelconque de la première classe et un autre quelconque de la deuxième.
2. Voisin le plus éloigné : dans ce cas, la distance entre deux classes est la distance maximale entre membre quelconque de la première classe et un autre quelconque de la deuxième.
3. Centroïdes : la distance entre deux classes est celle entre les deux centroïdes de ces classes. Le centroïde d'une classe est placé aux valeurs moyennes pour chaque variable pour tous les individus de la classe.
4. Médiane : la distance entre deux classes est celle entre les deux médianes de chaque classe pour toutes les variables.
5. Moyenne des groupes : la distance entre deux classes est dans ce cas une distance moyenne entre les membres de deux classes.
6. Méthode de Ward : la distance entre deux classes est définie en calculant les carrés des écarts autour des moyennes des deux classes si ces deux dernières sont combinées. Cette méthode est un complémentaire de l'analyse en composantes principales et constitue la meilleur méthode de classification par des distances euclidienne (Saporta, 1990).

La méthode des centres mobiles

La méthode des centres mobiles s'applique uniquement lorsqu'on sait à l'avance combien de classes k on souhaite obtenir. En fonction du nombre de classe souhaité (k), k individus choisis au hasard sont considérés somme des noyaux des k classes. Ensuite :

- Les autres individus sont groupés à la classe dont le noyau est le plus proche de chacun d'eux ;
- Les centroïdes de chaque classe sont recalculés ;
- La distribution sur les k classes est définie à nouveau en déterminant pour chaque individu s'il est plus proche du centroïde de la classe à laquelle il appartient ou du centroïde d'une autre classe. Les centroïdes des nouvelles classes sont recalculés ;
- Ce processus se répète jusqu'à ce qu'aucun changement ne survienne.

Le résultat d'une classification hiérarchique est principalement un dendrogramme. Sur le dendrogramme, des lignes sont tracées pour identifier les différentes classes qui sont groupées à chaque étape et l'axe vertical informe sur la distance entre les classes combinées à chaque étape.

On détermine ainsi le nombre d'individus qui appartiennent à chaque classe et le pourcentage qu'il représente. De même, on obtient pour chaque classe les moyennes des différentes variables. Les individus sont aussi représentés dans des repères 2D et 3D sous formes de nuages des points (les axes sont choisis par l'utilisateur parmi les variables retenues).

4.1.3. Choix de la méthode de classification

La stratégie d'agrégation choisie pour une classification hiérarchique influe directement sur la distribution des individus sur les classes et sur les propriétés de chaque classe.

Selon les définitions vues ci-dessus de chaque méthode, pour les méthodes agglomératives, la méthode de Ward est la plus utilisée et recommandée pour réaliser une classification hiérarchique (Saporta, 1990). La méthode des centres dépend du choix des premiers k individus qui représentent les premières k classes.

Pour bien comparer les différentes méthodes de classification, plusieurs essais ont été lancés sur STATGRAPHICS en changeant à chaque fois la méthode pour les mêmes variables et individus. Toutes les méthodes agglomératives à l'exception de la méthode de Ward ont conduit à une distribution assez hétérogène des individus puisque la grande majorité des individus ont été groupés dans une seule classe parmi les 5 (une classe contient plus de 90% des individus). Seules deux méthodes qui ont abouti à une répartition homogène sur les 5 classes : la méthode de Ward et celle des centres mobiles. Or la distribution des individus dans les classes varie significativement entre ces deux méthodes.

Suite aux tests réalisés et aux recommandations issues de la littérature, la méthode de Ward associée à la distance euclidienne au carré sera utilisée pour la classification hiérarchique. En fait, la méthode de Ward comparée à plusieurs méthodes de classification hiérarchique et non hiérarchique dans des travaux de littérature a montré une capacité élevée à identifier les classes les plus distinctes et à grouper les individus ayant des propriétés proches (Willett, 1987). Les performances de la méthode de Ward est mise en évidence par Brown (1997) et Downs (1994).

4.2. Choix des individus et des variables

Ayant comme but d'identifier les scénarios météorologiques types représentatifs des conditions atmosphériques du site d'étude et démontrant une bonne sensibilité/influence comme données d'entrée du modèle gaussien direct, le choix des individus et des variables météorologique qui les caractérisent s'est avéré complexe.

Le modèle gaussien utilisé dans cette étude (ADMS 4.2) prend en compte l'influence des caractéristiques de l'atmosphère sur la dispersion atmosphérique donc sur le panache polluant. ADMS se base essentiellement sur la longueur de Monin-Obukhov LMO et la hauteur de la couche limite atmosphérique pour identifier la stabilité de l'atmosphère. Ces deux paramètres sont testés et ils ont montré un grand effet sur les niveaux des concentrations modélisées.

Ayant la possibilité de déterminer LMO qui dans son calcul prend en compte la vitesse de vent, la radiation solaire et la pression atmosphérique qui sont des paramètres météorologiques identifiés dans l'étude bibliographique comme ayant une influence significative sur la dispersion atmosphérique, LMO est choisie comme variable caractérisant les individus pour la classification.

La hauteur de la couche limite ne sera pas calculée par manque des données, mais puisque la stabilité de l'atmosphère joue un rôle essentiel dans la dispersion verticale des polluants, les classes de Pasquill sont identifiées de A (très instable) à F (très stable) et constituent une variable caractéristique des individus dans la classification.

La direction du vent n'est pas considérée comme une variable dans cette classification puisque son rôle se résume à orienter le panache (pas des obstacles pris en compte en modélisation). La dernière variable utilisée pour caractériser les individus de la classification est la température atmosphérique, facteur agissant à la fois sur la dispersion verticale et la diffusion des polluants. La température est choisie puisqu'elle ne figure pas directement dans le calcul de LMO et dans la détermination des classes de Pasquill contrairement à la vitesse du vent qui figure dans les deux.

Les individus à choisir peuvent représenter des périodes de temps de 15 min, 30 min, horaires, journalières, … Puisque sur ADMS la modélisation est réalisée pour chaque heure et pour prendre en compte la variation journalière des conditions météorologiques, les individus représentent des valeurs moyennes horaires. Ils représentent l'année, le mois, le jour et l'heure. La classification hiérarchique est réalisée pour des données de l'année 2013 et 2014.

Les scénarios déterminés sont aussi validés pour l'année 2012. Chaque heure est caractérisée par : LMO, classe de Pasquill et température atmosphérique. La distance entre les individus et la méthode de classification utilisée sont présentées dans la partie suivante.

4.3. Résultats de détermination des scénarios météorologiques

La classification hiérarchique est réalisée avec le logiciel STATGRAPHICS Centurion XVI version 16.1.17. Elle est forcée à 5 classes. Le nombre maximal de scénarios est fixé à 5 afin de ne considérer que les principaux scénarios météorologiques caractéristiques de l'atmosphère du site.

L'objectif de la thèse étant de développer une méthode simple et robuste de quantification de CH_4 émis par le site à partir d'une mesure continue et locale du CH_4, il est important d'identifier un nombre raisonnable de scénario météo permettant de représenter les conditions météorologiques influant sur la dispersion du méthane.

Les résultats de la classification hiérarchique sont donnés sous plusieurs formes : tableaux représentant les caractéristiques de chaque classe (centroides, pourcentage d'individus) (Tableau 12), dendrogramme (Figure 29) et distribution des points dans un repère 2D en fonction des variables choisies (Figure 30).

Tableau 12 : Paramètres caractéristiques des 5 scénarios météorologiques identifiés par la classification hiérarchique

		Centroide		
Classe	**Fréquence d'occurrence %**	**LMO (m)**	**Pasquill**	**Température (°C)**
1	31	-1654	C-D	3,3
2	39,9	-2179	C-D	14,1
3	12,9	8	E-F	9,7
4	16	-56	A-B	15,1
5	0,2	-432366	D	9,2

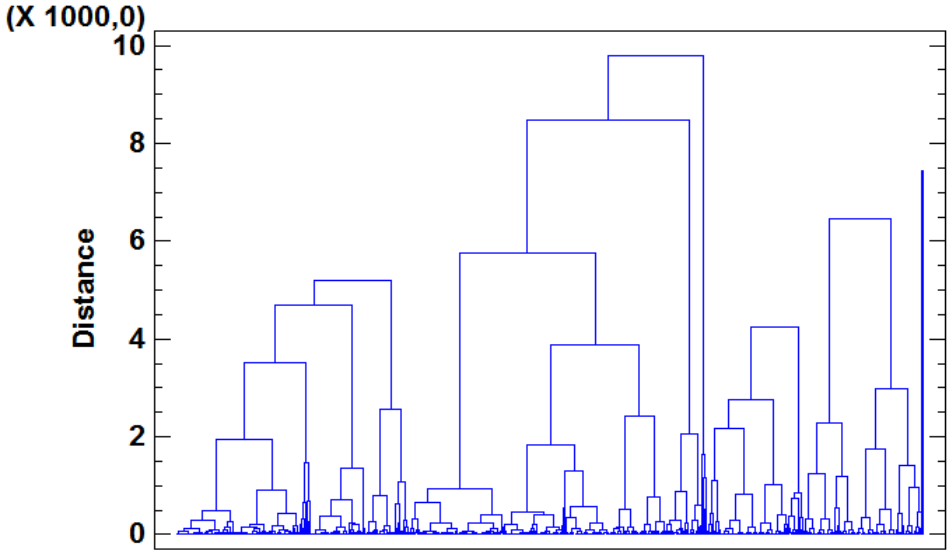
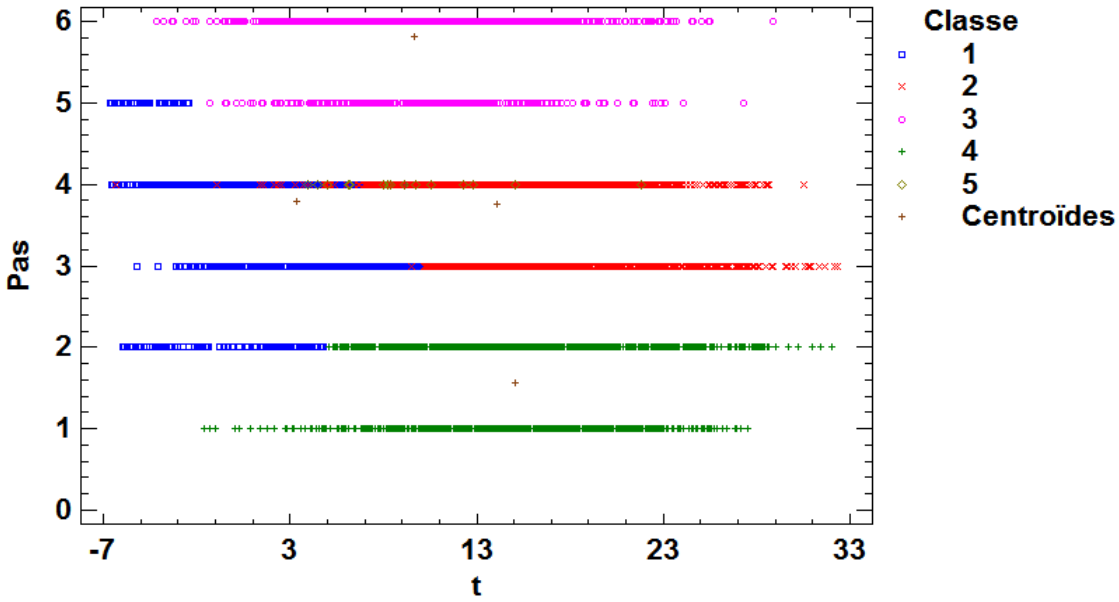


Figure 29 : Dendrogramme représentant les classes identifiées par la classification hiérarchique avec la distance entre les individus en utilisant la méthode de Ward et la distance Euclidienne au carré



Pas : classes de Pasquill avec 1, 2, 3, 4, 5, 6 représentent respectivement les classes A, B, C, D, E et F
T : la température en °C

Figure 30 : Nuage des points 2D montrant la répartition des individus de la classification hiérarchique des 5 classes sur les classes de Pasquill et de la température

Les résultats présentés dans le Tableau 12 la Figure 30 montrent que les deux classes 1 et 2 sont caractérisées par une atmosphère à stabilité neutre (D) et légèrement instable (C). La différence entre ces deux classes est remarquable au niveau de la température de leurs centroides (3,3 °C pour la classe 1 et 14,1 °C pour la classe 2) et la distribution des leurs individus en fonction de la température (Figure 30) : la classe 1 est plutôt représentative des

heures à faibles températures (<12 °C) alors que la classe 2 représente des individus à température supérieure à 5°C. De plus, LMO est plus élevée en valeur absolue pour la classe 2 que celle de la classe 1, ce qui traduit une instabilité plus importante pour la classe 2. La classe 3 représente des situations caractérisées par une atmosphère très stable (classes de Pasquill E et F) distribuées sur une large gamme de température (entre -3 et 29 °C). Au contraire, les situations d'atmosphère très instables sont représentées par la classe 4 toujours distribué sur une large gamme de température (entre -2 et 33 °C). De sa part, la classe 5 contient 0,2% des individus seulement et groupe des heures neutres caractérisées par une LMO positive très élevée.

Afin de caractériser plus finement les différents scénarios météorologiques, plusieurs diagrammes en bâtons montant la distribution de la vitesse de vent (Figure 31), la température (Figure 32) et la période nuit/jour (Figure 33) sur les différents scénarios sont construits.

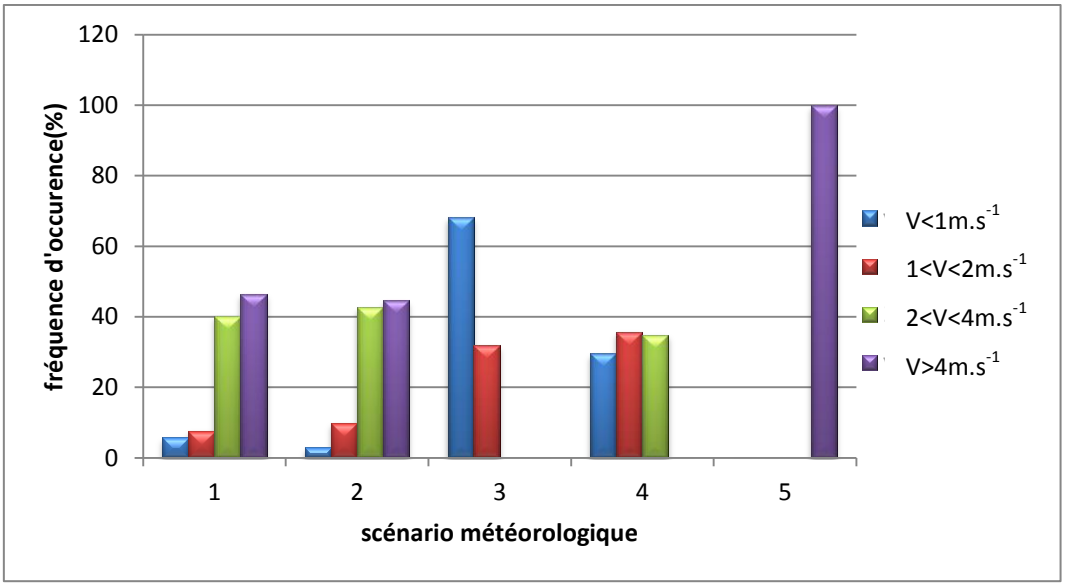


Figure 31 : Distribution des vitesses de vent sur les différents scénarios météorologiques

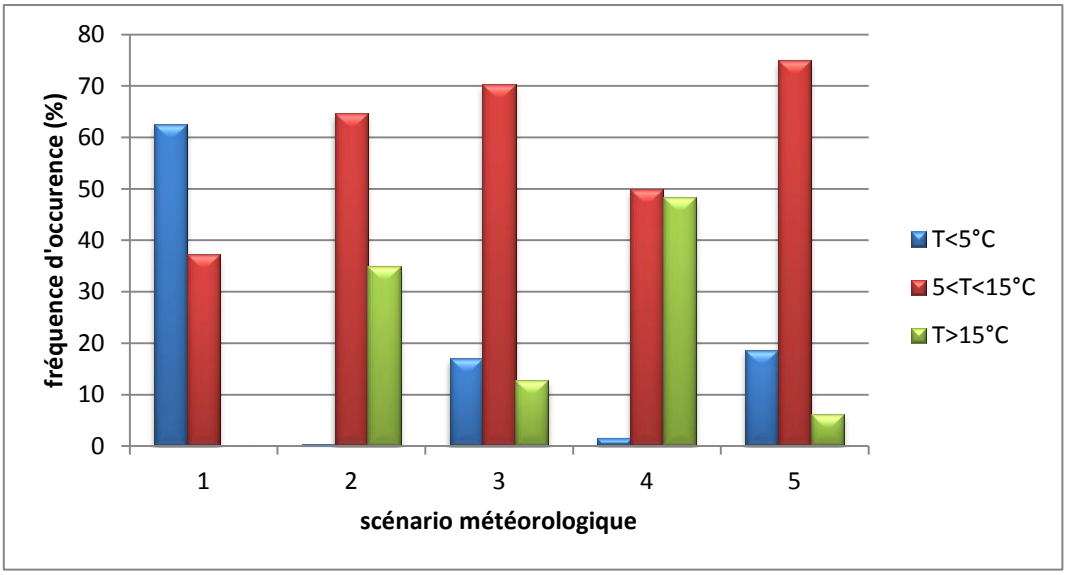


Figure 32 : Distribution des températures sur les différents scénarios météorologiques

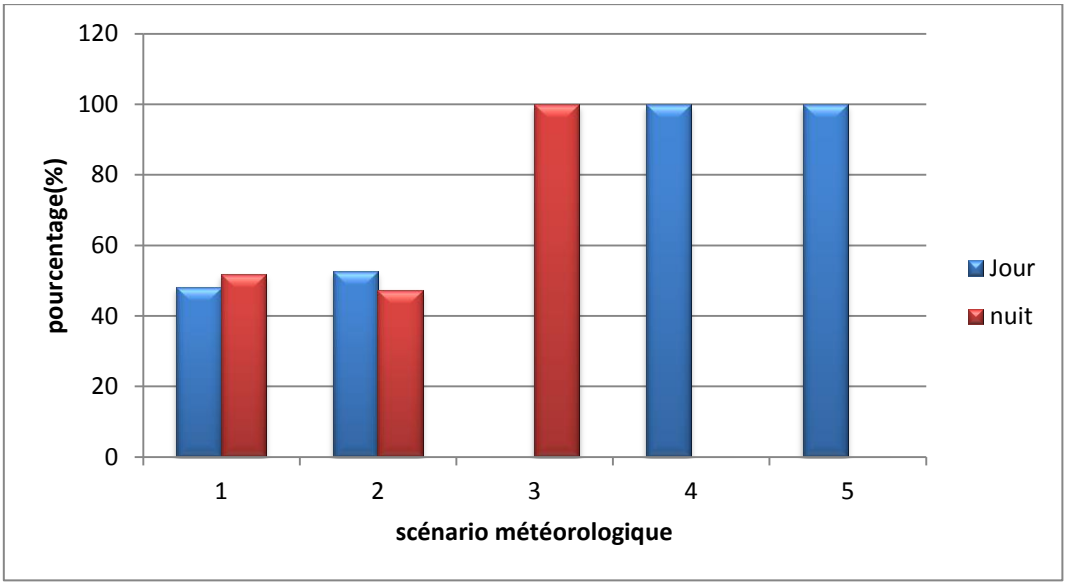


Figure 33 : Distribution nuit et jour pour les différents scénarios météorologiques

L'analyse des diagrammes présentés ci-dessus montre que : la différence entre les deux scénarios 1 et 2 qui sont caractérisés par les mêmes propriétés au niveau de stabilité de l'atmosphère est plutôt la température qui est pour 63% des individus du scénario 1 inférieure à 5°C alors que pour 99% des individus du scénario 2 elle est supérieure à 5°C. Ces deux scénarios montrent une distribution quasiment identique des vitesses de vent : 85% des individus sont caractérisés par une vitesse supérieure à 2 $m.s^{-1}$. Le scénario 3 identifié comme stable est représentatif de la période nocturne avec des vitesses de vent inférieures à 2 $m.s^{-1}$. Au contraire, le scénario 4 représentatif d'une atmosphère très instable ne contient que des

heures diurnes et la vitesse du vent peut atteindre 4 $m.s^{-1}$ comme valeur maximale. Le dernier scénario 5 caractérise des heures du jour spécifiques avec des vitesses de vent supérieures à 4 $m.s^{-1}$.

A l'exception du cinquième scénario qui ne contient que 0,2 % des individus, les 4 scénarios météorologiques identifiés par la méthode de la classification hiérarchique représentent 4 conditions de dispersion différentes : neutre avec des températures faibles, neutre avec des températures moyennes, stables et instables.

5. Conclusion

Les polluants émis dans l'atmosphère subissent plusieurs mouvements verticaux et horizontaux représentés par les phénomènes de transport et de diffusion. En fonction de ces mouvements sont réparties les concentrations des polluants dans l'atmosphère. Les variables météorologiques les plus influentes sur la dispersion atmosphérique sont la vitesse et la direction du vent, la stabilité de l'atmosphère et la température.

Afin d'étudier la dispersion atmosphérique du méthane et tracer son panache de pollution dans l'atmosphère du site d'étude 'Séché Environnement', un modèle gaussien de dispersion est choisi : ADMS 4.2. Des tests d'influence réalisés sur ADMS ont montré un rôle important de la topographie, les caractéristiques du vent (vitesse et direction) et de LMO sur le panache de pollution du méthane et un rôle moins important de la température et la pression atmosphérique.

Dans le but de valider le modèle de dispersion direct et d'estimer ensuite les flux d'émission surfacique pour différentes conditions météorologiques, une identification des scénarios météorologiques représentatifs du site est réalisée. En utilisant la méthode de classification hiérarchique et des individus caractérisées par 3 variables : LMO, classe de Pasquill et température, 5 scénarios sont identifiés. A l'exception du cinquième scénario qui ne contient que 0,2 % des individus, les 4 scénarios météorologiques identifiés représentent 4 conditions de dispersion différentes : neutre avec des températures faibles, neutre avec des températures moyennes, stables et instables.

Dans le chapitre suivant, les résultats des campagnes de mesure du méthane et des COV sur le site sont représentés et analysés en fonction des conditions atmosphériques et des scénarios

déjà identifiés. Ensuite, le dernier chapitre présente la validation du modèle direct et l'estimation des émissions surfaciques du méthane pour différents scénarios.

Quatrième Chapitre

Etude de la dynamique temporelle et la répartition spatiale des concentrations en méthane et COV en fonction des conditions environnementales

IV. Chapitre 4 : Etude de la dynamique temporelle et la répartition spatiale des concentrations en méthane et COV en fonction des conditions environnementales

Les campagnes de mesures réalisées, dont les conditions de réalisation et le déroulement ont été déjà détaillés dans le chapitre 2, sont au nombre de trois et ont des objectifs différents:

- la campagne renseignant les mesures résolues dans le temps en COV/méthane réalisées pour un mois (été 2013) en utilisant des analyseurs automatiques dans le but de chercher un traceur du méthane sur le site,

- la campagne renseignant les mesures résolues dans le temps en méthane depuis février 2013 jusqu'au mois de juin 2014 en utilisant une diode laser pour déterminer les teneurs atmosphériques en méthane sur le site et estimer ensuite des émissions surfaciques,

- par échantillonnage passif des COV et du méthane le 30 mai 2013 et le 2 juillet 2013 pour obtenir une répartition spatiale des concentrations sur le site,

A partir des outils de représentation telles que les profils d'évolution temporels et les roses de pollution, les résultats de la campagne estivale résolue dans le temps des mesures simultanées en méthane et en COV sont analysés en positionnant le site de mesure sous différentes sources d'émission en fonction de la direction du vent. Ensuite, en se basant sur les résultats analysés, les COV majoritaires présents dans l'atmosphère du site 'Séché Environnement' sont identifiés dans un premier temps et la présence d'un traceur du méthane est étudiée dans un deuxième temps.

Concernant la diode laser qui mesure en continu le méthane, c'est la source principale des données qui sera utilisée pour identifier le rôle du site 'Cousinière' sur une large série de mesures et l'influence des conditions météorologiques représentées par les scénarios types déjà identifiés dans le chapitre 3. Les mesures de la diode seront donc analysées dans cette partie en fonction de la direction du vent et des scénarios météorologiques.

Les campagnes d'échantillonnage passif des COV et du méthane sont présentées et analysées dans la deuxième partie de ce chapitre dans l'esprit de valider sur le terrain les techniques et les durées d'échantillonnage déjà testées au laboratoire, d'obtenir une répartition spatiale des concentrations et d'identifier les sources principales de fortes teneurs. Chaque campagne d'échantillonnage passif a été menée au cours d'une seule journée, les résultats ne peuvent pas donc être généralisés car ils ne sont pas assez représentatifs.

1. Etude de la dynamique temporelle des concentrations en COV et en méthane

1.1. Dynamique temporelle des concentrations en COV et en méthane mesurées à 'La Guichardière' en juin 2013 en fonction des conditions de vent

La campagne résolue dans le temps a été réalisée pendant le mois du juin 2013 pour mesurer les COV et le méthane sur un site fixe 'La Guichardière'. La position de l'analyseur automatique est présentée dans le chapitre 2, Figure 14.

1.1.1. Conditions météorologiques correspondant à la campagne estivale 2013

Les données météorologiques utilisées pour qualifier les conditions météorologiques et analyser les résultats de cette campagne sont celles mesurées par la station météo de 'Séché Environnement' localisée au sommet de l'ISDND fermée 'Mezerolles'. Les moyennes de la température, de l'humidité relative et de la pression atmosphérique sur le mois de mesure sont respectivement de 13±4 °C, 80±13 % et 995±6 hPa. L'humidité relative et la pression atmosphérique ne montrent pas de variations importantes sur la période de la campagne, alors que la température horaire varie entre 4 et 26 °C. L'influence de ces 3 paramètres sur le panache issu du site de stockage est probablement dominée par d'autres paramètres déjà présentés dans le chapitre 3, à savoir, la direction de vent et sa vitesse et la stabilité de l'atmosphère. L'influence des profils verticaux de la température et du vent ne peut pas être étudiée suite à un manque des données fournies par la station météorologique qui rend le calcul de ces profils impossible.

La rose des vents correspondant à la période de la campagne est présentée dans Figure 34 associée à une carte qui distingue les différents secteurs de direction de vent pour lesquelles certaines parties du site 'Séché' peuvent être des sources d'émission de plusieurs polluants (pas nécessairement du biogaz).

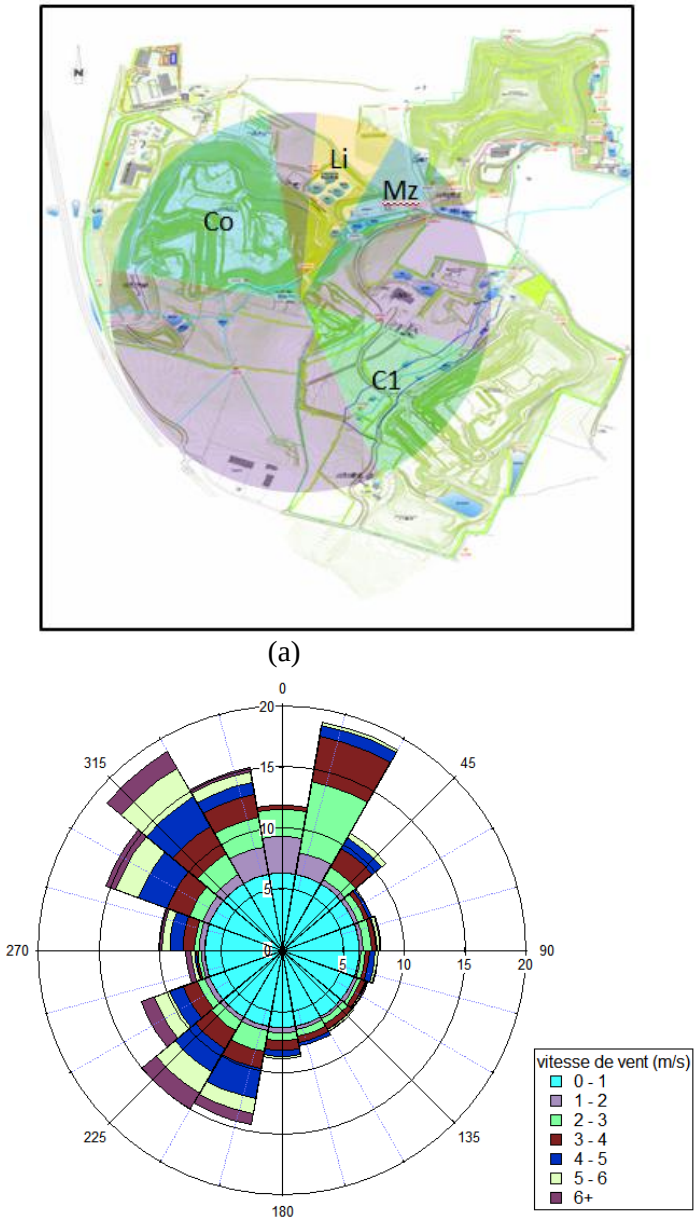


Figure 34 : (a) Différents secteurs d'influence du site 'Séché Environnement' sur le site de mesure en fonction des directions du vent et (b) rose des vents pour la période de mesure 28 mai - 2 juillet 2013

Le site de mesure est potentiellement exposé à des émissions spécifiques:

- de l'ISDND en exploitation 'Cousinière' (Co) représentée par le secteur bleu ciel (Nord-Ouest entre 280 et 350 degrés) pour 31 % du temps,
- des bassins de traitement des lixiviats (Li) représentés par le secteur jaune (entre 5 et 30 degrés) pour un peu plus de 14 % du temps,
- de l'ISDND fermée 'Mezerolles' (Mz)), incluant le site de la coopérative CODEMA, représentée par le secteur bleu marin (entre 30 et 50 degrés) pour 6 % du temps,
- de l'ISDD (C1) représentée par le secteur vert (entre 105 et 155 degrés) pour 4% du temps.

En mauve se distinguent toutes les autres directions du vent pour lesquelles le site de mesure n'est soumis à aucune émission spécifique identifiée : hors influence (environ 45%). Pour ce qui concerne la vitesse des vents, les vents forts ($v > 4 m.s^{-1}$) sont concentrés dans le secteur Ouest de la rose (entre 180 et 380 degrés) où le site de mesure est potentiellement exposé aux émissions du site 'Cousinière' ou hors influence.

Etant faiblement présents sur la rose des vents, les deux secteurs qui exposent l'analyseur à l'ISDND fermée (Mz) et l'ISDD (C1) sont regroupés avec le secteur 'hors influence' du site, dans les profils temporels présentés après, pour faciliter l'analyse des données et afin de focaliser les interprétations des résultats sur les zones susceptibles d'être potentiellement à l'origine des fortes émissions. Pour la suite, on distingue donc deux zones dont l'émission peut influer les mesures résolues dans le temps : ISDND en exploitation (Co) et bassins de traitement des lixiviats (Li).

1.1.2. Description du jeu de données des concentrations en COV

1.1.2.1. Concentrations ambiantes moyennes et maximales

Suivis en continu pendant un mois, plus de 20 COV (C6-C12) sont identifiés. Le Tableau 13 présente pour la majorité des COV détectés : la moyenne, la médiane, l'écart-type, les valeurs minimale et maximale calculées sur toute la période de la campagne. Les mesures du 8 juin entre minuit et 4 h du matin ne sont pas prises en compte suite à un incendie survenu à la CODEMA et qui a provoqué des pics de concentration remarquables pour la majorité des COV. De plus, pour le calcul de la moyenne et les écarts-types, les valeurs inférieures à la limite de détection ne sont pas prises en compte, ce qui n'est pas le cas pour les médianes.

Tableau 13 : Concentrations (ppb) moyennes, médianes, minimales et maximales des COV mesurées à 'La Guichardière' durant la campagne estivale 2013 avec l'occurrence (%) des mesures inférieures à la limite de détection

(ppb)	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Min	Max	% des concentrations <LD
2-Methylpentane	0,13	0,07	0,16	<LD ~0,01	1,6	6
3-Methylpentane	0,52	0,47	0,39	0,02	2,41	0,3
1-Hexene	0,04	<LD ~0,01	0,05	<LD ~0,01	0,26	76
N-Hexane	0,06	0,02	0,08	<LD ~0,01	0,7	37
Cyclohexane	0,07	<LD ~0,01	0,46	<LD ~0,01	4,36	97
2,2,4-Trimethylpentane	0,03	0,01	0,02	<LD ~0,01	0,2	55
n-Heptane	0,02	<LD ~0,01	0,02	<LD ~0,01	0,22	73
Octane	0,08	0,01	0,11	<LD ~0,01	1,1	47
n-Nonane	0,17	<LD ~0,01	0,19	<LD ~0,01	1,15	68
n-Décane	0,08	<LD ~0,01	0,34	<LD ~0,01	4,22	64
Chloroform	nd	<LD ~0,01	nd	0,05	5,9	97
Trichloroethylene	nd	<LD ~0,01	nd	0,02	0,43	95
Benzène	0,06	0,05	0,06	<LD ~0,01	0,75	5
Toluène	0,09	0,07	0,09	<LD ~0,01	0,99	3
Ethylbenzène	0,05	0,02	0,07	<LD ~0,01	0,85	33
m,p-Xylène	0,06	0,04	0,07	<LD ~0,01	0,73	12
Styrène	0,07	0,02	0,09	<LD ~0,01	0,82	42
o-Xylène	0,07	0,02	0,09	<LD ~0,01	1,37	30
1,3,5-Trimethylbenzène	0,14	<LD ~0,01	0,27	<LD ~0,01	3,21	67
1,2,4-Trimethylbenzène	0,13	<LD ~0,01	0,38	<LD ~0,01	6,54	65
1,2,3-Trimethylbenzène	0,2	<LD ~0,01	0,44	<LD ~0,01	4,93	66
I-Propylbenzène	0,14	<LD ~0,01	0,47	<LD ~0,01	9,63	71
N-Propylbenzène	0,11	<LD ~0,01	0,62	<LD	9,46	65

				~0,01		
Benzaldehyde	0,02	<LD ~0,01	0,07	<LD ~0,01	0,67	80
α-Pinène	0,27	0,13	0,52	<LD ~0,01	10,03	2
β-Pinène	0,15	<LD ~0,01	0,63	<LD ~0,01	13,79	68
Limonène	0,1	<LD ~0,01	0,25	<LD ~0,01	2,93	10

Les résultats du Tableau 13 montrent que :

- Pour les hydrocarbures mesurés les plus légers à 6 atomes de carbone, les 2 et 3 méthylpentane se caractérisent par les moyennes et les médianes les plus élevées (0,13 et 0,52 ppb) avec une concentration qui ne dépasse pas 2,41 ppb. Alors que pour les alcanes les plus lourds, le N-nonane est le majoritaire avec une moyenne de 0,17 ppb.
- Les BTEX sont présents avec des teneurs proches (entre 0,05 et 0,09 ppb comme moyenne) et des écart-types relativement importants (entre 0,06 et 0,09 ppb). Le composé majoritaire parmi eux est le toluène avec une moyenne de 0,09 ppb et un maximum de 0,99 ppb avec seulement 3% des valeurs inférieures à la limite de détection.
- La concentration moyenne maximale des aromatiques (hors BTEX) mesurée est de 0,2 ppb (1,2,3 triméthylbenzène). Les composés de cette famille sont présents dans l'atmosphère avec des moyennes non négligeables et une variabilité assez significative avec plus de 60% des mesures inférieures à la limite de détection.
- Les trois terpènes détectés (α-pinène, β-pinène et limonène) se caractérisent par des moyennes et des médianes importantes (0,27, 0,15 et 10 ppb respectivement comme moyennes) et une concentration maximale détectée de 13,8 ppb pour le β-pinène. Les terpènes sont identifiés par Gallego et al. (2012), Orzi et al. (2010) et Moreno et al. (2014) comme étant les composés majoritairement présents dans l'atmosphère des ISDND ayant comme source plusieurs activités sur le site comme les déchets frais, le site de compostage et les bassins des lixiviats.
- Les concentrations des composés chlorés sont inférieures à la limite de détection (0,01 ppb) sur la majorité de période de mesure (95 et 97% du temps), et par conséquent les moyennes et les écarts-types ne sont pas calculés.

Plusieurs études dans la littérature se sont intéressées à réaliser des campagnes de mesures résolues dans le temps pour identifier et quantifier les COV en zones urbaines et rurales. Ces mesures sont comparées dans le Tableau 14 avec celles de la campagne réalisée à 'La Guichardière' pour bien évaluer l'impact du site 'Séché Environnement'. De plus, des mesures de concentrations en COV dans l'atmosphère d'une ISDND réparties par Davioli et al. (2003) en utilisant des sacs Nalophan sont présentées : ces mesures sont des moyennes de plusieurs concentrations mesurées à côté de différentes sources sur l'ISDND (lixiviats, biogaz et déchets frais).

Tableau 14 : Comparaison des concentrations (ppb) moyennes mesurées durant la campagne estivale 2013 à 'La Guichardière' avec des concentrations données dans la littérature dans une ISDND et en zones urbaines et rurales.

Teneurs Moyennes (ppb)	Séché Environnement	ISDND (Davioli et al., 2003)	Site rural de fond (France) (Sauvage et al., 2007)	Site urbain (Paris 2005) (Troussier et al., 2006)	Site urbain (Marseille 2001-2003) (Troussier et al., 2006)
2-Methylpentane	0,13±0,16		0,03±0,03		
3-Methylpentane	0,52±0,47		0,03±0,03		
Benzène	0,06±0,06		0,15±0,12	0,36	1,58
Toluène	0,09±0,09	1,19±0,35	0,27±0,29	1,32	3,86
Ethylbenzène	0,05±0,07	0,37±0,14	0,04±0,03	0,19	0,79
m,p-Xylène	0,06±0,07	0,51±0,16	0,13±0,12	0,62	2,56
Styrène	0,07±0,09				
o-Xylène	0,07±0,09	0,46±0,16	0,04±0,04	0,20	0,79
1,3,5-Trimethylbenzène	0,14±0,27	0,18±0,04	0,008±0,006	0,07	0,20
1,2,4-Trimethylbenzène	0,13±0,38	0,15±0,07	0,04±0,03	0,19	0,52
1,2,3-Trimethylbenzène	0,20±0,44	0,50±,0,16	0,01±,0,1	0,14	0,23

Dans un premier temps, la comparaison des teneurs atmosphériques en COV mesurées sur le site de 'Séché Environnement' et celles données par Davioli et al. (2003) pour une autre ISDND, montrent que des concentrations très significativement plus faibles sont mesurées sur le site 'Séché environnement' pour le toluène, ethylbenzène, m,p-xylène et o-xylène. Cependant, pour les trois triméthylbenzène, les teneurs mesurées sur 'Séché' et celles données dans la littérature sont comparables.

Dans un deuxième temps, la comparaison entre les concentrations dans l'atmosphère de 'Séché Environnement' et celles données dans la littérature en zones urbaines et rurales montrent que :

- Les concentrations observées à 'La Guichardière' sont supérieures à celles enregistrées en site rural de fond pour le 2 et 3-méthylpentane et les TMB. Alors que pour des autres COV, le site rural est un peu plus chargé en benzène, toluène, m,p-xylène. Il convient néanmoins d'être vigilant car seul un mois des données est pris en compte sur le site 'Séché Environnement' alors que pour les sites ruraux et urbains, il s'agit des moyennes annuelles.
- Par comparaison aux sites urbains, le site urbain français de Marseille est le plus chargé en COV avec des concentrations moyennes plus importantes observées pour tous les COV et plus élevées que celles du site de mesure 'La Guichardière'. Alors que, le site urbain de Paris présente des teneurs légèrement plus élevées de celles mesurées à 'Séché Environnement' pour la majorité des composés à l'exception des trimethylbenzènes pour lesquels des teneurs comparables sont mesurées.

A partir de la simple observation des paramètres statistiques associés aux concentrations des composés présentées dans le Tableau 14 mesurées sur le site de 'La Guichardière' (très proche de l'ISDND), il semblerait que l'influence du site d'émission soit limitée. Deux hypothèses pourraient expliquer cette faible influence :

- le fait que le site de mesure soit faiblement soumis à l'influence de certaines sources du site, cette hypothèse peut être écartée suite à l'analyse réalisée dans le paragraphe 1.1.1 de ce chapitre qui a montré que pour 45% du temps, le site de mesure était potentiellement soumis à l'influence de l'ISDND et des bassins de traitement des lixiviats ,
- des probables faibles émissions des différentes parties du site. Ces faibles émissions peuvent être expliquées par l'étanchéité des couvertures déchets/atmosphère utilisées pour limiter les fuites surfaciques et protéger l'environnement et par une efficacité importante au niveau du captage du biogaz, traitement des lixiviats et des autres déchets.

Les analyses qui vont être conduites par la suite : profils temporels et roses de concentrations vont nous permettre de valider ou non la dernière hypothèse.

(A.N. : des autres valeurs de concentrations atmosphériques en COV, données dans la littérature, mesurées par l'échantillonnage passif sont présentées dans la parte 2.1)

1.1.2.2. Profils temporels et roses de pollution de quelques COV majoritaires

Compte tenu du fait que 27 COV ont été détectés (ceux présentés dans le Tableau 13) sur le site de mesure et afin de permettre une analyse spatio-temporelle des concentrations la plus judicieuse possible, la matrice de corrélation de tous les COV mesurés a été calculée afin

d'identifier la présence ou non de corrélations entre plusieurs COV. A savoir que la présence d'une corrélation significative entre plusieurs COV s'explique par une ou des sources communes principales d'émission de ces COV et par une distribution des teneurs atmosphériques comparable. L'objectif de cette analyse est d'identifier des groupes de COV ayant des comportements comparables représentatifs de sources d'émission et des processus de dispersion identiques. Dans ce cas, il suffira dans la suite de ce travail de comparer la corrélation entre les concentrations du composé majoritaire de chaque groupe avec celles du méthane afin d'identifier ce composé ou groupe de composés comme traceur du méthane émis par l'ISDND. Cependant, l'absence d'une corrélation pour certains COV n'implique pas obligatoirement aucune source d'émission commune mais peut être une contribution différente des sources d'émission aux teneurs mesurées. Par exemple, plusieurs polluants peuvent avoir les mêmes sources d'émission mais avec des contributions assez différentes selon les sources ce qui conduit à une corrélation faible entre eux.

Le Tableau 15 présente une partie de la matrice de corrélation pour plusieurs COV, le tableau complet est présenté dans l'Annexe 4.

Tableau 15 : Matrice de corrélation de quelques COV mesurés à 'La Guichardière' durant la campagne estivale 2013

	2MP	**3MP**	**Hex**	**TMP**	**Hep**	**No**	**Bz**	**To**	**m,pX**	**oX**	**135TMB**	**α-P**	**β-P**
2MP	**1,00**												
3MP	0,44	**1,00**											
Hex	**0,65**	0,25	**1,00**										
TMP	**0,46**	0,44	0,30	**1,00**									
Hep	**0,52**	0,33	0,41	**0,67**	**1,00**								
No	0,21	**0,46**	0,11	0,26	0,12	**1,00**							
Bz	0,23	0,12	0,17	**0,85**	**0,56**	0,09	**1,00**						
To	0,42	0,29	0,41	**0,83**	**0,65**	0,21	**0,85**	**1,00**					
m,pX	**0,49**	0,29	0,34	0,43	0,44	0,19	0,31	**0,49**	**1,00**				
oX	0,37	0,34	0,33	0,27	0,32	0,10	0,22	0,33	0,34	**1,00**			
135TMB	0,16	0,29	0,10	0,16	0,10	0,11	0,01	0,11	0,04	-0,03	**1,00**		
α-P	0,27	0,34	0,15	0,21	0,14	0,17	0,07	0,16	0,17	0,14	0,25	**1,00**	
β-P	0,05	0,09	0,01	0,05	0,03	0,05	0,02	0,06	0,01	0,05	0,11	0,29	**1,00**

2MP(2-methylpentane), 3MP(3-methylpentane), Hex(Hexane), TMP (trimethylpentane), Hep(heptane), No(nonane), Bz (benzene), To(toluène), m,pX(m,p xylène), oX(o xylène), 135TMB (1,3,5 triméthylbenzène), α-P (α-pinène) et β-P (β-pinène)

Les résultats de corrélation montrent que pour la majorité des COV, un faible facteur de corrélation (<0,7) est identifié. Les faibles valeurs de corrélation montrent la présence de sources diverses et variées des COV sur le site, très peu des COV peuvent être associés à une

source spécifique et unique. La contribution des sources d'émission de COV varie d'un composé à un autre ce qui explique donc les faibles corrélations.

La matrice de corrélation montre que le 2-méthylpentane possède une corrélation significative avec une large gamme des COV comme le n-hexane (0,65), le n-heptane (0,52) et le m,p-xylène (0,49).

Le toluène est fortement corrélé avec plusieurs COV comme le trimethylpentane (0,83), l'heptane (0,65), le benzène (0,85) et le m,p-xylène (0,49).

Etant deux composés majoritaires dans leurs groupes, le 2-methylpentane et le toluène sont retenus et ils représenteront deux groupes des COV pour lesquels des bonnes corrélations ont été identifiées.

Concernant les alcanes lourds, des faibles corrélations sont détectées avec tous les autres COV et même entre eux, pour cela le N-nonane, majoritaire des alcanes lourds est retenu pour représenter ce groupe.

Les terpènes (α-pinène, β-pinène et limonène), présents avec des concentrations significatives sur le site, montrent une absence de corrélation avec tous les COV et même entre eux. En fait, les terpènes possèdent comme sources principales la végétation du site, le site de séchage d'herbes de la CODEMA et le biogaz. Une contribution différente de chaque source sur les émissions des trois terpènes peut expliquer l'absence de corrélation entre eux. Le terpène majoritaire, α-pinène, représentera néanmoins cette famille.

Pour ce qui concerne les xylènes et comme déjà vu, le m,p-xylène est bien corrélé à plusieurs COV comme le toluène et le 2-methylpentane ce qui n'est pas le cas pour l'o-xylène caractérisé par des faibles facteurs de corrélation. Etant majoritaire parmi les COV détectés, avec 70% des valeurs supérieures à la limite de détection, l'o-xylène est aussi retenu.

Des autres groupes comme les trimethylbenzènes et les chlorés ne seront pas analysés dans la suite puisque la majorité des concentrations mesurées est inférieure à la limite de détection.

Parmi tous les COV identifiés et présentés dans le Tableau 13, le profil temporel de la variation des concentrations en fonction de la direction du vent (code de couleur) pour les COV représentatifs retenus suite à la matrice de corrélation : 2-methylpentane, N-nonane, toluène, o-xylène et α-pinene est présenté dans la Figure 35. Dans les profils temporels, trois directions de vent sont distinguées en fonction des sources influant sur le site de mesure.

Cependant, les périodes à faibles vitesses de vent (< 1m.s^{-1}) associées à des directions incertaines sont présentées en rouge.

De plus, la Figure 36 présente pour les mêmes COV les roses de pollution qui montrent la dispersion des concentrations sur toutes les directions de vent. Ces concentrations sont aussi différenciées en fonction de la vitesse de vent en utilisant un code de couleur.

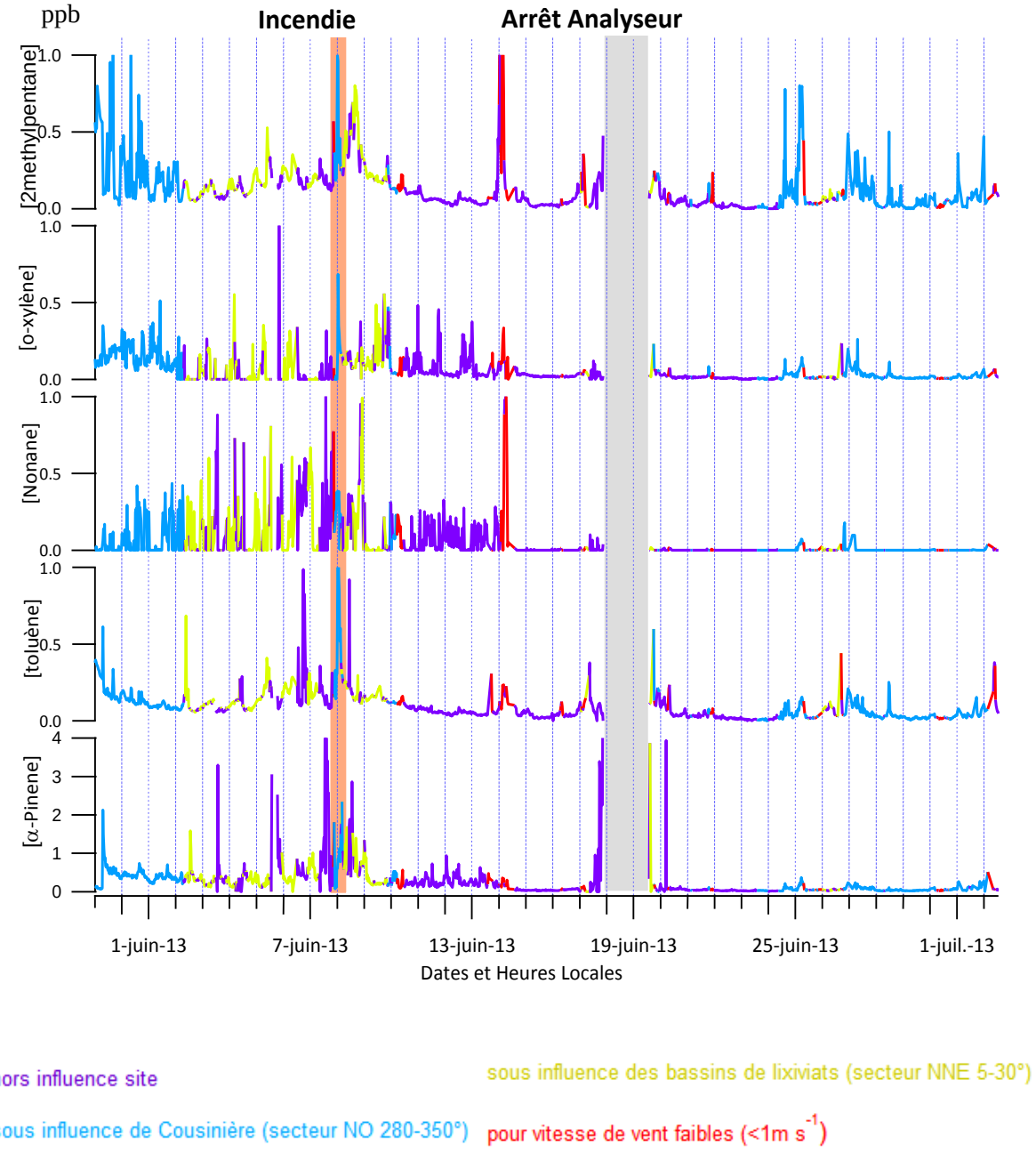


Figure 35 : Profils temporels des concentrations des COV (ppb) représentatifs mesurés sur le site de 'La Guichardière' du 28 mai au 2 juillet 2013

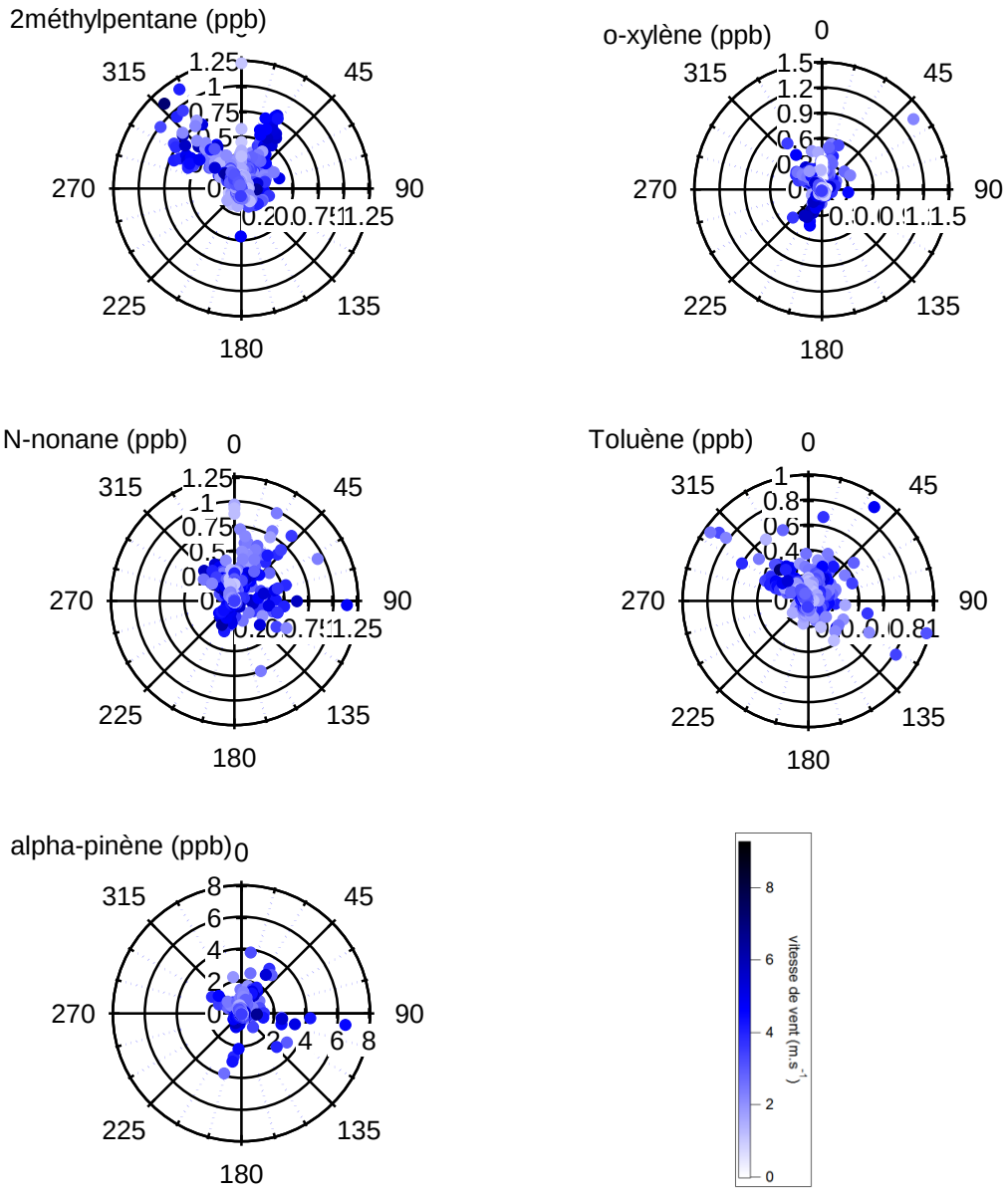


Figure 36 : Roses de pollution (ppb) de plusieurs COV majoritaires susceptibles d'être un traceur du méthane

Pour le 2-methylpentane, le profil temporel montre une dynamique à variation importante (supérieure à 0,4 ppb) pour la majorité de temps où l'analyseur C6-C12 est exposé aux émissions de 'Cousinière' : entre le 20 mai et le 2 juin et entre le 27 et le 30 juin. Ces périodes représentent aussi la majorité des fortes concentrations en 2-methylpentane, supérieures à 0,5 ppb, mesurées sur le site. La dynamique temporelle est faiblement repérée pour des directions de vent positionnant l'analyseur sous les émissions des bassins lixiviats entre le 2 et le 6 juin. Les concentrations mesurées pour ces périodes, sous influence des bassins lixiviats, sont plus faibles que celles pour l'analyseur exposé aux émissions de 'Cousinière' avec quelques pics distingués le 5, 6 et 8 juin avec respectivement 0,55 ; 0,4 et 0,8 ppb. Cependant, les périodes

de non influence, entre 10 et 13 juin et 14 et 16 juin, sont caractérisées par une stabilité remarquable et des faibles concentrations (<0,2 ppb). Sur la rose de pollution présentée dans la Figure 36, deux secteurs des fortes concentrations en 2-methylpentane peuvent être distingués : le Nord-Ouest où la diode est sous l'influence de 'Cousinière' avec des vitesses de vent moyennes (la majorité est inférieure à 3 $m.s^{-1}$) et le Nord-Nord-Est où la diode est sous l'influence des bassins lixiviats avec des fortes vitesses de vent (la majorité est supérieure à 4 $m.s^{-1}$). Ces deux secteurs montrent que les sources principales du 2methylpentane sur le site sont le site en exploitation 'Cousinière' et les bassins de traitement des lixiviats ce qui est validé par les pics de concentrations distingués pour ces deux directions dans le profil temporel.

L'o-xylène présente dans son profil temporel une dynamique à amplitude de variation moyenne qui ne dépasse pas 0,4 ppb pour la majorité du temps. Cette dynamique est remarquée pour la période allant du 28 mai jusqu'au 14 juin, elle devient négligeable pour le reste de la campagne. Cette différence en dynamique, à partir du 14 juin, peut être expliquée par un changement au niveau des sources d'émission d'o-xylène sur le site ou dans son entourage. Pour ce qui concerne les pics de concentrations, ils sont distingués pour les trois directions de vent : sous influence de 'Cousinière' avec 0,3-0,4 ppb entre 29 mai et 2 juin, sous influence des bassins de lixiviats avec 0,5 ; 0,3; 0,3 ; 0,45 et 0,52 ppb respectivement les 4, 5, 6, 8 et 9 juin, et, hors influence du site avec 1,3 ; 0,3, 0,35 respectivement les 6, 7 et 8 juin et des pics de l'ordre de 0,4 ppb les 9, 10 et 11 juin. Cette distribution des fortes teneurs en o-xylène sur toutes les directions de vent est validée dans la rose de pollution présentée à la Figure 36 où trois secteurs de concentrations élevées sont distingués : Nord-Ouest caractérisé par des vitesses de vent moyennes (sous l'influence de Cousinière), Nord-Nord-Est caractérisé par des vitesses de vent moyennes (sous l'influence des bassins des lixiviats) et Sud-Ouest caractérisé par des fortes vitesses de vent (hors influence du site). L'o-xylène est fortement identifié dans le biogaz émis par une ISDND dans l'étude réalisée par Moreno et al. (2014) avec une concentration moyenne de 47,9 ppb alors que 2,6 ppb seulement sont mesurés à côté des bassins lixiviats. La contribution de ces deux sources sur les teneurs en o-xylène est validée mais avec une différence beaucoup plus faible par Davoli et al. (2003) : les concentrations moyennes sont respectivement à côté de l'ISDND et des lixiviats 0,42 et 0,38 ppb.

Le profil temporel de l'alcane lourd majoritaire, le N-nonane, présente une dynamique à variation importante de concentration qui dépasse parfois 0,8 ppb pour la période entre 29 mai

et 14 juin. Cette dynamique est plus importante pour la période allant de 2 au 8 juin, caractérisée par des vents positionnant l'analyseur sous l'influence des bassins lixiviats et hors influence. Pour cette période, la majorité des pics sont distingués avec des concentrations supérieures à 0,5 ppb. L'influence des bassins lixiviats sur les fortes teneurs en N-nonane est aussi identifiée dans la rose de pollution avec un secteur Nord-Nord-Est qui groupe une grande partie des concentrations élevées caractérisées par des faibles vitesses de vent (<3m.s^{-1}). Alors que, les concentrations élevées pour des directions de vent hors influence sont d'origine Ouest avec des fortes vitesses de vent (> 4m.s^{-1}). De plus, des pics de concentrations entre 0,4 et 0,5 ppb sont distingués pour le N-nonane entre le 29 mai et le 2 juin pour des directions de vent Nord-Ouest positionnant le site de mesure sous l'influence de 'Cousinière'. Moreno et al. (2014) ont détecté des teneurs importantes en N-nonane dans les émissions du biogaz sur une ISDND (76 ppb) et dans les déchets frais de compostage (51,1 ppb). Cependant et au contraire de nos résultats, des concentrations plus faibles ont été mesurées autour des bassins des lixiviats (6,1 ppb).

Pour ce qui concerne le toluène, son profil temporel se distingue par une faible dynamique ; des périodes de stabilité de concentrations sont distinguées : entre le 11 et le 13 juin et entre le 21 et 24 juin. Des fortes amplitudes de variation du profil temporel sont identifiées mais pour des courtes périodes (entre 5 et 7 juin et entre 26 et 28 juin). Plusieurs pics de toluène sont distingués et répartis sur plusieurs directions de vent : entre 0,2 et 0,6 ppb sous l'influence de 'Cousinière', entre 0,2 et 0,65 sous l'influence des bassins des lixiviats et entre 0,2 et 0,9 hors influence. Le toluène possède donc plusieurs sources d'émission validées par la rose de pollution où trois grands secteurs de fortes concentrations peuvent être différenciés : Nord-Ouest, Nord-Nord-Est et Sud-Est. Les fortes teneurs mesurées pour des directions de vents hors influence sont en majorité du Sud-Est. Les deux sources principales du toluène, ISDND et bassins des lixiviats, sont aussi validées par Moreno et al. (2014) avec respectivement 504 et 22 ppb comme concentrations moyennes à coté de chaque source. Alors que Davoli et al. (2003) n'identifient pas le biogaz comme source principale du toluène (0,79 ppb) mais les lixiviats avec une concentration moyenne de 1,62 ppb.

Le profil temporel de l'α-pinène montre, comme dans le cas du toluène, une faible dynamique de variation des concentrations pour certaines périodes : entre le 29 mai et le 1 juin et entre le 9 et le 17 juin. Des pics de concentrations sont distingués surtout pour des directions de vent où le site de mesure est hors influence du site, entre 2,5 et 3,7 ppm pour le 3, 5, 8, 20 juin par exemple. Quelques pics ayant comme sources les bassins des lixiviats sont distingués: 1,5

ppb le 2 juin et le 8 juin. L'absence de l'influence des parties du site sur les fortes concentrations en α-pinène est validée par sa rose de pollution où les deux secteurs de vent à fortes concentrations sont Est, Sud-Est et Sud-Sud-Ouest. Au contraire de ces résultats, l'α-pinène est fortement présent dans le biogaz émis par l'ISDND étudié par Moreno et al. (2014) avec une concentration de 1572 ppb.

1.1.3. Description du jeu de données des concentrations en méthane

Le méthane, suivi en continu sur le site de 'La Guichardière' en parallèle avec les COV, en utilisant l'analyseur CH_4/HCT dont les caractéristiques et la position sont détaillées dans le chapitre 2, est le composé d'intérêt de cette étude étant majoritairement présent dans le biogaz produit par l'ISDND.

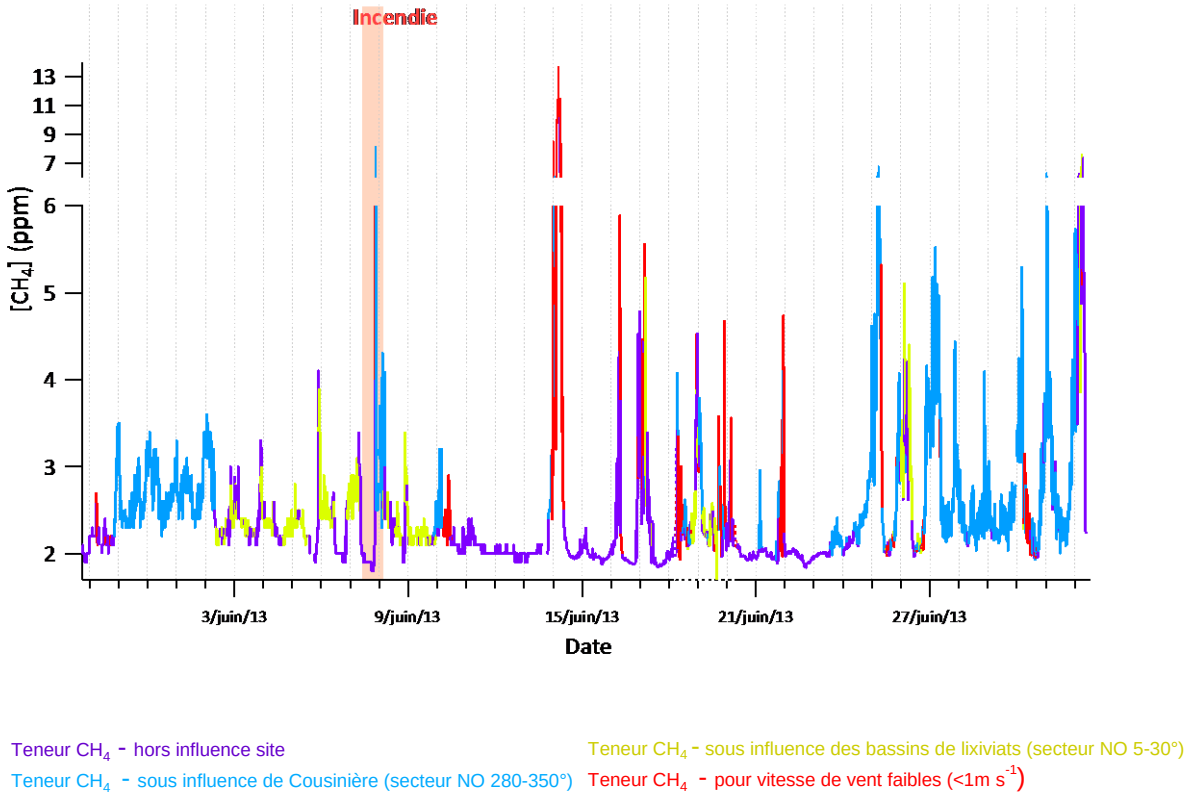
1.1.3.1. Les concentrations moyennes et maximales

La concentration moyenne en méthane sur la période de la campagne de juin 2013 est de 2,48±0,86 ppm. Les concentrations varient entre 1,8 et 7 ppm pour toutes les mesures à l'exception d'une seule valeur de 13,7 ppm détectée dans la journée du 14 juin caractérisée par une faible vitesse de vent (< 1m.s^{-1}) ce qui rend difficile l'analyse de la direction de vent d'une manière précise. Cette valeur extrême peut correspondre à une activité particulière sur le site au niveau des réseaux de captage du biogaz ou de sa combustion. En séparant les mesures fournies par l'analyseur en fonction de la direction du vent pour des vitesses de vent supérieures à 1m.s^{-1}, la concentration moyenne en méthane lorsque l'analyseur est sous l'influence des émissions de l'ISDND (31% du temps) est de 2,78± 0,72 ppm légèrement supérieure à celle lorsque l'analyseur n'est pas soumis aux émissions du site 2,24±0,55 ppm.
Une étude réalisée dans la littérature par Hedge et al. (2003) dans l'atmosphère d'une ISDND à Taiwan, âgée de 2-3 ans, montre que les moyennes mensuelles des concentrations en méthane sur le site varient entre 2,64 et 20 ppm donc significativement supérieures à celle mesurée pendant le mois de juin sur le site de 'Séché Environnement' (2,48 ppm).

1.1.3.2. Profil temporel et rose de pollution du méthane en fonction de la direction et de la vitesse du vent

Pour une étude plus détaillée des teneurs atmosphériques en méthane, le profil temporel de la variation des concentrations atmosphériques est tracé en fonction de la direction du vent dans la Figure 37 (code de couleur) : bleu ciel pour l'analyseur exposé aux émissions de

'Cousinière', jaune pour analyseur exposé aux émissions des bassins de traitement des lixiviats et mauve pour toutes autres directions et en rouge se distinguent les périodes à faibles vitesses de vent (< 1m.s^{-1}).



Chaque graduation sur l'axe de la date correspond au minuit (00h) de chaque jour

Figure 37 : Profil temporel du méthane (ppm) mesuré sur le site de 'La Guichardière' du 28 mai au 2 juillet 2013

Le profil temporel du méthane montre une variation significative des concentrations pour la majorité de temps à l'exception de certaines périodes caractérisées par des directions de vents qui positionnent l'analyseur hors influence du site : entre le 10 et le 14 juin, et, entre le 22 et le 23 juin. Ainsi lorsque le site de mesure est hors influence, les teneurs observées sont comprises entre 1,7 et 2 ppm ce qui est tout à fait en accord avec les teneurs de fond observées en méthane dans la littérature entre 1,74 et 1,9 ppm (IPCC, 2007 et Tate et al., 2012).

L'amplitude de variation, des concentrations en méthane, la plus élevée est distinguée pour deux cas :

- faibles vitesses de vent (< 1m.s^{-1}) repérées en rouge sur la Figure 37 : les 14, 6, 17, 20 et 21 juin avec une amplitude de variation supérieure à 3 ppm,
- Sous l'influence des émissions du site 'Cousinière', entre le 25 juin et le 1 juillet. Dans ce cas les teneurs présentent également une forte amplitude de variation dépassant les 3 ppm avec des pics de concentrations élevées (> 5ppm).

Ainsi, il apparait une dynamique jour/nuit remarquable sur le profil temporel du méthane avec des pics de concentration plus élevées mesurées pendant la nuit. Sur le profil temporel, le minuit de chaque jour est représenté par une graduation. Les pics de concentrations sont facilement remarquables autour de la graduation de chaque jour pour la majorité de temps : 1, 2, 3, 4, 6, 7, 15, 16, 17, 19, 20 et 21 juin par exemple. Cette augmentation nocturne des teneurs atmosphériques en méthane peut être liée à une atmosphère stable (classe de Pasquill E et F) caractéristique des périodes nocturnes ou bien aux faibles vitesses de vent nocturnes.

Pour ce qui concerne les pics de concentration en méthane, deux périodes peuvent être distinguées : avant le 15 juin, la majorité des pics ne dépasse pas 4 ppm alors qu'après la majorité des pics sont supérieures à 4 ppm.

Les pics de concentration sont variables et identifiés pour différentes conditions de vent :

- Les périodes de mesure caractérisées par des faibles vitesses de vent (< 1m.s^{-1}) sont distinguées par des fortes concentrations en méthane : entre 4 et 13 ppm le 14 juin et respectivement 5,9 ; 5,6 ; 4,9 ; 4,9 et 5,1 ppm les 16, 17, 20, 22 et 25 juin.
- Pour la direction de vent Nord-Ouest qui positionne l'analyseur sous l'influence de 'Cousinière', la majorité des pics de concentrations sont identifiés. Ces pics sont entre 3 et 3,5 ppm pour la période allant de 29 mai jusqu'au 2 juin. Des pics plus importants sont distingués pour ces directions de vent après le 25 juin, par exemple 6,8 ppm le 26 juin, entre 5 et 5,2 ppm le 27 juin, 5 et 6,8 ppm respectivement le 30 juin et le 1 juillet. Les concentrations en méthane les plus élevées mesurées à la fin de la campagne de mesure, par comparaison avec celles mesurées au début, sont expliquées par des activités particulières sur le site source du méthane comme l'ouverture d'une ancienne alvéole et par des conditions météorologiques plus stables pour cette période.
- Certains pics de concentration en méthane sont identifiés pour des périodes où l'analyseur est hors influence ou soumis aux émissions des bassins lixiviats, par exemple, 3,2 ; 4 ; 3,2 et 5 ppm respectivement le 4, 6, 9 et 26 juin. Les fortes concentrations mesurées pour ces directions de vent peuvent être expliquées par des

sources de méthane instantanées et particulières sur le site, par un changement important de la direction de vent mesurée à la station météo et la direction effective sur le site ou par des conditions météorologiques de dispersion particulières.

Afin d'évaluer, plus précisément, l'influence de la direction de vent et, particulièrement, du site 'Cousinière' et des conditions météorologiques sur les teneurs atmosphériques du méthane sur le site, la Figure 38 présente la rose de pollution du méthane en fonction des scénarios météorologiques caractéristiques du site. Les données utilisées pour tracer la rose sont des moyennes horaires de toute la campagne.

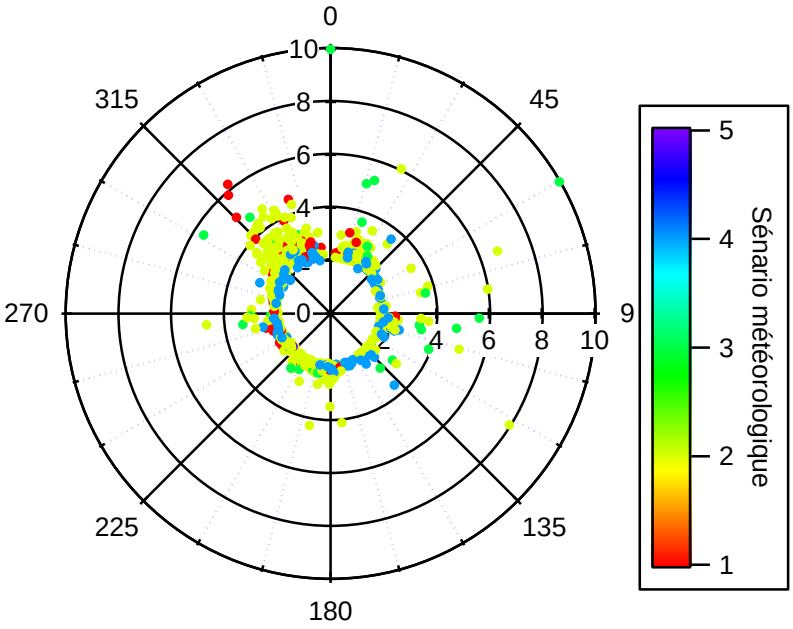


Figure 38 : Rose de pollution du méthane (ppm) mesuré sur le site de 'La Guichardière' du 28 mai au 2 juillet 2013 en fonction des scénarios météorologiques

La rose de pollution du méthane montre que la majorité des concentrations supérieures à 3 ppm sont observées sur le secteur de direction de vent Nord-Ouest pour lequel le site de mesure est exposé aux émissions de site 'Cousinière', ce qui valide donc l'ISDND en exploitation 'Cousinière' comme source principale du méthane. Quelques fortes concentrations, supérieures à 4 ppm, sont distingués pour des directions de vents Nord-Est et Est pour les quelles l'analyseur est soit soumis aux émissions des bassins lixiviats soit hors influence. La majorité de ces concentrations est associée au scénario météorologique 3, le scénario stable, d'où la possibilité d'expliquer ces fortes teneurs par des conditions de dispersion atmosphérique particulières stables. En fait, une atmosphère très stable est

caractérisée par une accumulation locale des polluants, et, pour ces périodes les vitesses de vent sont faibles et la direction ne joue plus un rôle essentiel.

D'autre part, le scénario 4 instable, est bien distingué par des concentrations faibles, qui ne dépassent pas les 3 ppm que pour 2 valeurs, ce qui est attendu puisque dans une atmosphère instable une dispersion verticale importante des polluants a lieu conduisant à des faibles teneures atmosphériques en polluants.

1.1.4. Identification des COV traceurs du méthane

L'un des buts principaux de cette campagne d'observation était d'identifier la présence ou non des COV traceurs du méthane, émis par l'ISDND, parmi ceux identifiés dans l'atmosphère du site. A savoir qu'un traceur spécifique du méthane, principalement émis par les fuites du biogaz, est un composé qui possède la même source d'émission et par conséquent suit l'évolution spatio-temporelle du méthane dans l'atmosphère. Dans ce but, les graphes de corrélation COV/méthane sont tracés pour les COV représentatifs choisis après l'étude de corrélation conduite dans la partie 1.1.2.2 de ce chapitre. Ces graphes sont ensuite analysés en fonction des différents secteurs de vent pour identifier si un des COV peut être considéré comme un traceur du méthane sur site ou non. Les graphes de corrélation sont présentés dans la Figure 39 pour tous les COV représentatifs.

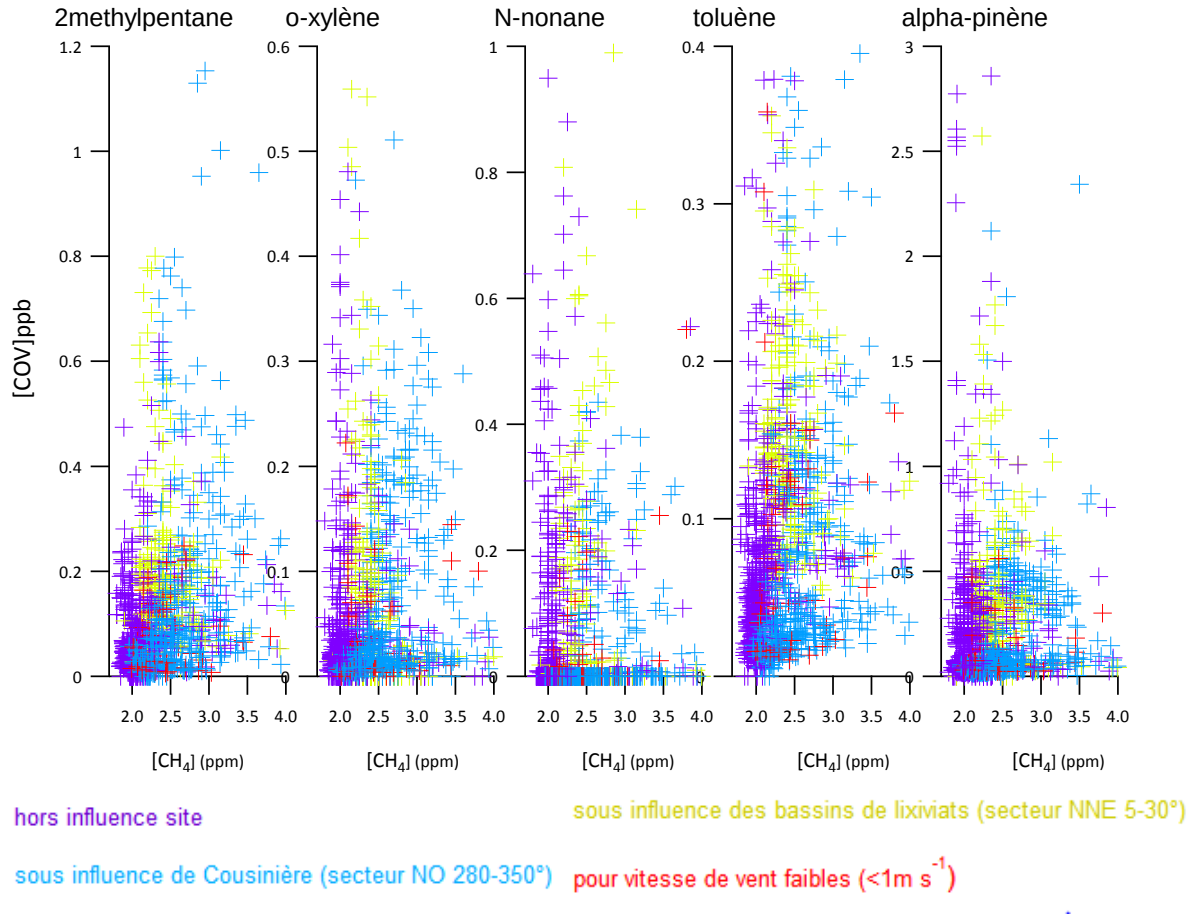


Figure 39 : Graphique de corrélation : [CH4] vs. [COV]

Sur les graphes de corrélations se distinguent des nuages de points caractérisés par des gammes de ratio [COV]/[CH4] spécifiques à chaque condition de vent pour tous les COV. Ainsi, lorsque le site de mesure est sous l'influence du site 'Cousinière' ces ratios sont nettement plus faibles: la concentration du méthane augmente pour ces directions de vent alors que celles des COV restent faibles pour une large majorité d'observations conduisant à une accumulation horizontale des points (associés à cette direction de vent) au niveau de l'axe horizontal du méthane ou augmentent de manière relativement limitée.

A l'opposé, pour les directions de vent de non influence, les points sont accumulés verticalement tout proche du l'axe vertical des COV traduisant une augmentation des concentrations en COV accompagnée de faibles concentrations en méthane. Les graphes de corrélation montrent ainsi que les teneurs en COV, peuvent être élevées tout aussi bien en conditions d'influence ou non, attestant de sources diverses pour ces composés.

Les résultats des graphes de corrélation montrent qu'aucun COV peut être considéré comme un traceur spécifique du méthane dans le biogaz émis par l'ISDND. En fait, ayant plusieurs sources autre que l'ISDND et étant impactées par l'entourage du site, les concentrations des COV semblent être influencées d'une manière plus importante par ces autres sources (Hors ISDND) que par le biogaz. Dans le cas d'autres études (Davoli et al., 2003 et Fang et al. 2012), des concentrations en COV plus importantes ont été mesurées et des traceurs du méthane pourraient potentiellement être identifiés à cause d'une émission plus importante du biogaz de l'ISDND. Mais dans ce cas d'étude, la bonne étanchéité de la couverture des déchets et l'efficacité du réseau de captage de biogaz se confirme par la faible contribution de l'ISDND aux COV présents dans l'atmosphère du site mesurés à faibles teneurs par comparaison aux valeurs données dans la littérature.

Cependant, parmi les pics détectés sur le chromatogramme, deux pics correspondants à des hydrocarbures légers se caractérisant par un temps de rétention de 47 et 68 secondes pourraient être des traceurs du méthane. L'analyseur C6-C12 utilisé est étalonné pour quantifier les COV ayant un nombre de carbone entre 6 et 12, mais, il détecte néanmoins les composés plus légers de manière semi-quantificative et l'identification ne peut pas être réalisée de manière facile et unique. Ces deux composés dont les roses de pollution sont présentés à la Figure 40 sont caractérisés par un secteur de vent Nord-Ouest lié à de fortes concentrations (analyseur soumis aux émissions du site 'Cousinière'). Les graphes de corrélation composé/méthane sont présentés dans la Figure 41.

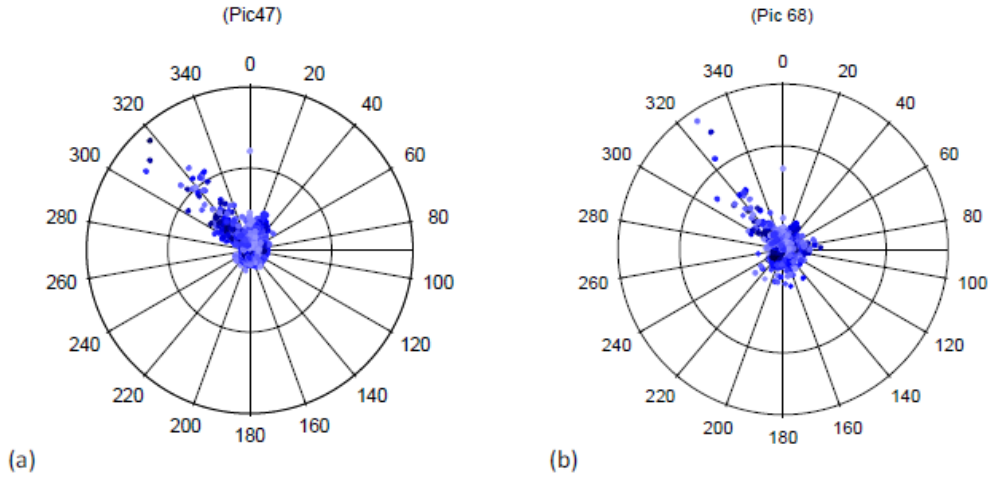


Figure 40 : Rose de pollution des pics 47 et 68 qui correspondent à deux composés légers susceptibles d'être des traceurs du méthane

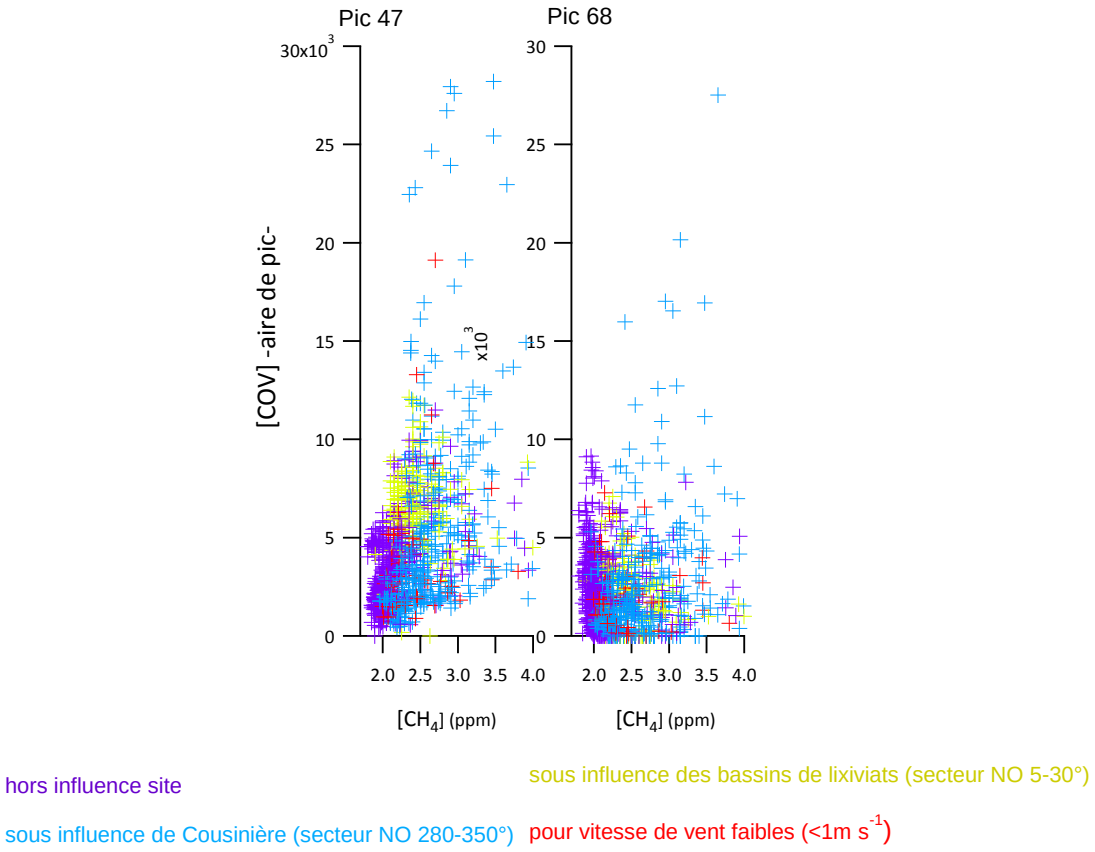


Figure 41 : Graphique de corrélation : [CH4] vs. [COV] pour les deux pics 47 et 68

Les graphes de corrélation montrent qu'au contraire des COV analysés précédemment, l'augmentation des teneurs du composé associé au pic 47 est accompagnée par une augmentation des concentrations du méthane. Ce qui est moins remarquable pour le pic 68.

Un nuage des points étroit relativement resserré peut être observé pour le pic 47 traduisant une meilleure corrélation entre les concentrations de l'espèce associée à ce pic 47 et les concentrations du méthane, il peut être donc considéré comme un traceur du méthane émis par l'ISDND. Le pic 68 ne montre pas cette corrélation sachant que sa rose de pollution identifie des fortes concentrations pour le secteur Nord-Ouest : une autre source, autre que l'ISDND, placée en Nord-Ouest influe peut être sur les teneurs du composé associé au pic 68.

1.1.5. Conclusion

L'échantillonnage passif des COV en utilisant des préleveurs Radiello est une technique utilisée dans la littérature et validée dans cette étude (chapitre 2) pour des mesures permettant de renseigner la répartition spatiale des concentrations en COV. Cependant, pour des mesures environnementales, le méthane n'a jamais été échantillonné passivement dans les travaux

mentionnés dans la littérature étant un composé léger et difficilement adsorbé. Dans le but d'avoir accès à la répartition spatiale des teneurs en méthane, l'identification des COV traceurs du méthane dans le biogaz émis par une ISDND peut être une solution permettant de calculer les concentrations en méthane à partir de celles de ces COV. La campagne résolue dans le temps pendant un mois sur le site 'Séché Environnement' et qui fournit des mesures en continu du méthane et des COV dont les résultats ont été présentés avant, a montré que parmi les COV C6-C12 suivis, aucun composé ne possède l'ISDND comme source principale et unique des fortes concentrations comme c'est le cas pour le méthane. Donc, aucun traceur du méthane n'a pu être identifié. Cependant, un hydrocarbure léger non identifié par l'analyseur C6-C12 montre une rose de pollution proche de celle du méthane, une bonne corrélation avec les concentrations du méthane et possède le site 'Cousinière' comme source unique. Pour l'identifier, un analyseur d'hydrocarbures légers doit être utilisé. Ce composé traceur pose probablement le même problème que celui du méthane concernant son échantillonnage passif étant très léger pour être adsorbé par les tubes Radiello et pour être donc mesuré en de multiples sites.

1.2. Analyse de la dynamique temporelle et de l'effet des conditions météorologiques sur les concentrations en méthane mesurées par la diode laser

Comme déjà décrit dans le chapitre 2, ce sont les concentrations fournies par la diode laser qui seront utilisées, dans un premier temps, pour valider le modèle de dispersion direct et pour estimer par approche directe et inverse les émissions surfaciques dans un deuxième temps pour plusieurs conditions de dispersion. Le fonctionnement de la diode a commencé en février 2013 jusqu'au juin 2014. Pour certaines périodes allant de quelques heures à quelques semaines, la diode s'est arrêtée de fournir des mesures pour des raisons techniques, ces périodes représentent 16% de la période totale de mesure.

Sur la période de mesure qui dépasse un an, les concentrations en méthane varient entre le bruit de fond et 13 ppm avec une moyenne de 2,5±1,3 ppm (ces valeurs sont calculées en fixant 1,5 ppm comme valeur minimale du bruit de fond du méthane mesurée par la diode). La concentration moyenne en méthane lorsque la diode est sous l'influence des émissions de l'ISDND est de 2,8± 1,1 ppm légèrement supérieure à celle lorsque l'analyseur n'est pas soumis aux émissions de ce site 2,25±1,0 ppm. Ces moyennes comparées à des autres travaux mentionnés dans la littérature, ne montrent pas des valeurs très élevées des teneurs en

méthane dans l'atmosphère de 'Séché Environnement'. Hedge et al. (2003) mesurent le méthane dans l'atmosphère du site Shan-Chu-Ku en Nord du Taiwan âgé de 2-3 ans, les moyennes mensuelles entre janvier 1999 et mars 2000 varient entre 2,64 et 20 ppm, elles sont beaucoup plus élevées que celles mesurées à 'Séché Environnement'. Cependant, une campagne de mesure réalisée par Ito et al. (2001) en novembre 1996 dans une zone métropolitaine au Japon influencée par deux ISDND en exploitation donne une moyenne mensuelle de 1,93 ppm, les concentrations varient entre le bruit de fond (1,7 ppm) et 3,5 ppm. En Suisse, dans une région agricole, des campagnes de mesure du méthane sont réalisées par Bamberge et al. (2014) dans le but de comprendre les facteurs qui influent sur les concentrations spatiales du méthane, les points de mesure sont répartis entre une montagne et une vallée en juillet 2012. La concentration moyenne en méthane pour les mesures en vallée varie entre 1,9 et 5,8 ppm alors que celle dans la montagne varie entre 1,88 et 7,66 ppm. Le site 'Séché Environnement' de Changé ne semble pas être un grand émetteur du méthane par comparaison à une zone agricole et à d'autres ISDND, ce qui valide l'hypothèse déjà mentionnée sur l'étanchéité de la couverture des déchets et l'efficacité du réseau de captage de biogaz.

1.2.1. Analyse des concentrations en méthane en fonction des conditions de vent

Le profil temporel de la variation des concentrations en méthane est présenté à la Figure 42 pour deux échantillons d'environ deux mois chacun, choisis pour deux périodes différentes de l'année 2013 (ces périodes ont été choisies car elles comportent le moins d'interruptions du fonctionnement de la diode laser). Sur le profil temporel du méthane se distinguent deux couleurs : rouge pour les directions de vent où la diode est exposée aux émissions de Cousinière et mauve pour toutes autres directions. Les zones grises sont associées à des périodes de pics de concentration associées à de faibles vitesses de vent. On utilise toujours les mêmes données météorologiques fournies par la station de 'Séché Environnement'.

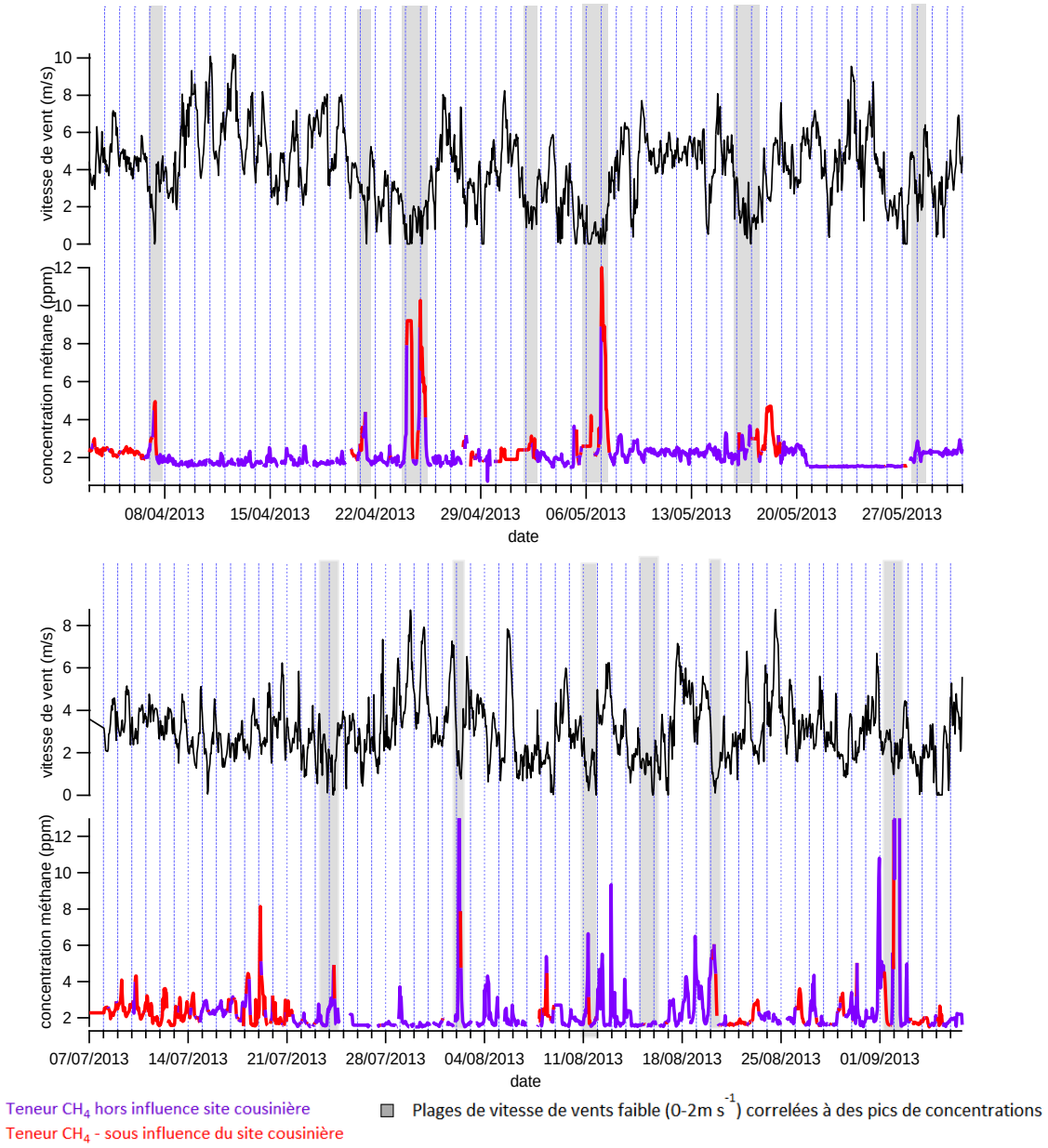


Figure 42 : Profil temporel du méthane pour des concentrations mesurées par la diode laser entre le 3 avril et le 21 mai 2013, et, entre le 7 juillet et le 6 septembre 2013.

Les profils temporels du méthane montrent :

- Pour les directions de vent où la diode laser est hors influence des émissions du site 'Cousinière' : une faible amplitude de variation des concentrations pour la majorité des périodes. Cette faible variation est associée à des vitesses de vent relativement élevées (> 3 $m.s^{-1}$) entre : le 8 et le 21 avril 2013, le 8 et le 15 mai 2013, et, le 28 juillet et le 2 aout 2013. Pendant les deux mois d'été, juillet et aout 2013, la majorité des pics les plus élevés est mesurée pour des périodes de vents positionnant la diode hors influence de 'Cousinière' : les 2, 11 et 13 aout et les 1 et 2 septembre. Ces pics ne

sont pas tous associés à des faibles vitesses de vent. La différence entre les directions de vent mesurées au sommet de 'Mezerolles' (site d'implantation de la station météo) et les directions de vent effectives sur le site d'implantation de la diode ou des conditions de dispersion particulières peuvent expliquer ces fortes teneurs potentiellement observées lorsque la diode est hors influence.

- Pour les directions de vent où la diode laser est exposée aux émissions de 'Cousinière ' : une faible amplitude de variation des concentrations en méthane est distinguée pour des vitesses de vent importantes (> 3 $m.s^{-1}$), entre 7 juillet et 15 juillet 2013, pendant cette période plusieurs pics de 4 ppm sont identifiés. Pendant les deux mois d'avril et mai 2013, les pics les plus élevés du méthane sont respectivement 5 ; 8,8 ; 10,2 ; 10,2 ; 7,8 et 8,9 ppm le 7, 24, 24, 25, 25 avril et le 7 mai et ils sont associés à des faibles vitesses de vents (< 2$m.s^{-1}$) et pour des directions de vent positionnant la diode sous l'influence de 'Cousinière'.
- De plus, une dynamique nuit/jour est remarquable sur les profils temporels du méthane : pour la majorité des données, les concentrations associées aux périodes nocturnes sont plus élevées que celles des périodes diurnes. Cette dynamique est le résultat d'une différence au niveau de la stabilité de l'atmosphère, de la température et de la vitesse de vent entre la nuit et le jour. A savoir que la graduation de l'axe du temps représente le minuit de chaque jour. C'est tout proche de cette graduation la majorité des pics de concentrations est distinguée validant la dynamique nuit/jour.

Afin de bien évaluer l'influence des émissions surfaciques du biogaz, l'ISDND, sur les concentrations du méthane, la rose de pollution du méthane est tracée sur la Figure 43 (en utilisant toutes les données de la diode laser disponibles). Cette rose distribue les plages de concentration sur toutes les directions du vent.

Pour cette rose et les autres présentées après, juste les données associées à des vitesses de vent supérieures à 0,1 $m.s^{-1}$ sont retenues en conservant un doute sur la validité des directions de vent fournies par l'anémomètre pour des vitesses inférieures à 1 $m.s^{-1}$.

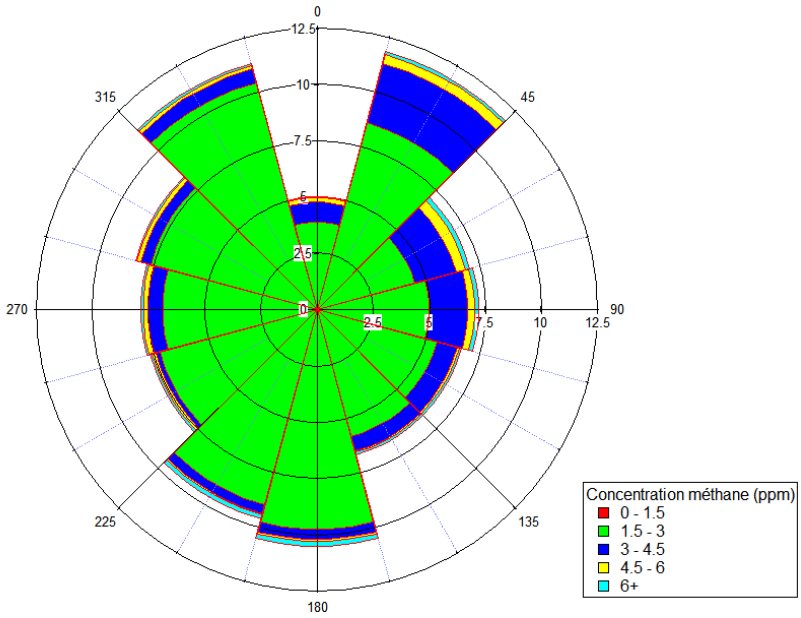


Figure 43 : Rose de pollution du méthane mesuré par la diode laser entre mi février 2013 et juin 2014.

La rose de pollution du méthane présentée dans la Figure 43 montre que la diode laser est directement exposée aux émissions du site de 'Cousinière' pour 31 % du temps (Nord, Nord-Nord-Est, Nord-Est-Est et Est).

Sur toute la période de mesure, les concentrations en méthane dépassent 3 ppm pour 13,5% du temps. Plus de 60% (suite à un calcul fait en utilisant les données de la rose de pollution) des concentrations supérieures à 3ppm sont identifiées pour les secteurs de direction Nord, Nord-Nord-Est, Nord-Est-Est et Est pour lesquels la diode est exposée aux émissions du site Cousinière, ce qui valide ce site comme source principale de méthane.

Concernant les teneurs élevées en méthane mesurées pour les autres directions de vent, plusieurs explications peuvent être possibles : des vents faibles ($v < 1 m.s^{-1}$) ne peuvent pas être associés à une direction de vent précise, les vents mesurés sur la colline du site fermé au niveau de la station météo ne reflètent pas toujours les directions effectives sur l'ISDND, des sources instantanées du biogaz (fuite dans les réseaux de captage, combustion du biogaz) ont eu lieu pour certaines périodes ou des conditions de stabilité particulières de l'atmosphère qui conduisent à une accumulation locale des polluants (une atmosphère très stable où l'effet de la diffusion demeure plus important que celui de la convection).

1.2.2. Analyse des concentrations en méthane en fonction des scénarios météorologiques

Afin d'évaluer l'impact des caractéristiques météorologiques de l'atmosphère sur les teneurs atmosphériques en méthane et dans le but de comprendre les fortes concentrations mesurées pour des directions de vent pour lesquelles la diode laser n'est pas exposée aux émissions de 'Cousinière', les concentrations du méthane mesurées par la diode sont analysées en fonction des scénarios météorologiques caractéristiques du site.

Les conditions météorologiques représentatives des situations les plus fréquentes et distinctes sur le site sont présentées en détail dans le chapitre 3, où cinq scénarios météorologiques typiques du site 'Séché Environnement' de Changé ont été identifiés dont 4 sont retenus représentant 99,8% des individus. Ces 4 scénarios caractérisent plusieurs conditions de dispersion en distinguant une atmosphère : neutre à faibles températures, neutre à températures élevées, stable et instable.

Dans un premier temps, le profil temporel du méthane pour les même périodes précédemment présentées dans la Figure 44 est tracé en fonction des scénarios météorologiques (code de couleur) et de plus la vitesse de vent est représentée en différenciant deux gammes de direction du vent : diode exposée (rouge) et diode non exposée (mauve) à l'émission.

Figure 44 : Profil temporel du méthane pour des concentrations mesurées par la diode laser entre 3 avril et 21 mai 2013, et, entre 7 juillet et 6 septembre 2013 en fonction des scénarios météorologiques.

Pour le profil temporel des deux mois avril-mai 2013 : les pics les plus élevées (supérieurs à 8 ppm) sont identifiés pour le scénario 3 qui caractérise une atmosphère très stable (24 et 25 avril et 7 mai). De plus, la majorité des pics appartenant à ce scénario est identifiée pour des

directions de vent pour lesquelles la diode n'est pas exposée à l'émission de 'Cousinière' et généralement ces pics sont associés à des faibles vitesses de vent (< 3m.s^{-1}) : 28 avril, et, 5 ,16 et 28 mai. Pour les autres scénarios, la majorité des concentrations supérieures à 2 ppm est mesurée pour des directions de vent où la diode est exposée aux émissions de l'ISDND (entre 3 et 8 avril et entre 17 et 19 mai 2013) et appartiennent aux scénarios 1 et 2.

Pour les deux mois estivaux juillet et aout 2013, le scénario 2, relativement stable et caractérisé par des températures élevées, est bien identifié pour 69 % des individus. Les pics de concentration les plus élevés se divisent entre le scénario 2 neutre (19 juillet, 12, 13 et 19 aout) et le scénario 3 stable (2 aout et 2 septembre). Les périodes instables appartiennent à des périodes de journée, elles accompagnent des diminutions en concentration la plupart du temps (14, 15, 16 et 17 juillet).

L'influence des conditions météorologiques et plus précisement de la stabilité de l'atmosphère est étudiée ensuite pour toute la période février 2013-juin 2014 en traçant les roses de pollution du méthane séparement pour chaque scénario. Ces roses sont présentés à la Figure 45.

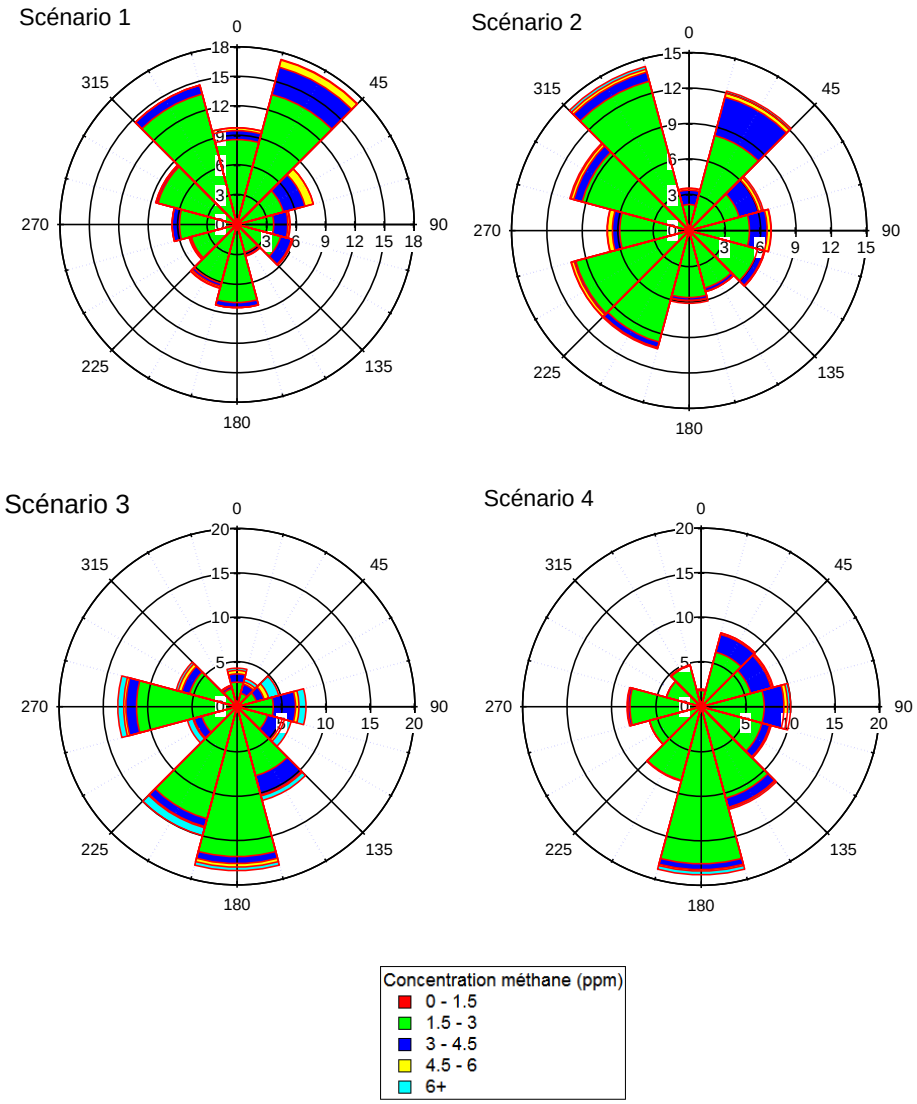


Figure 45 : Rose de pollution du méthane pour chaque scénario météorologique pour les données 2013-2014

Les deux scénarios 1 et 2 qui caractérisent une atmosphère neutre ou légèrement instable (classes de Pasquill C et D) montrent une répartition attendue des fortes concentrations en méthane (C > 3 ppm) sur les secteurs du vent N, N-E et E (diode exposée aux émissions) avec respectivement pour le scénario 1 et le scénario 2, 74 % et 75% des fortes concentrations (> 3 ppm) sont associées à ce secteur. Cependant, une différence est remarquée au niveau de concentrations supérieures à 4,5 ppm (jaune et bleu ciel) qui sont plus fréquentes dans le scénario 1 et bien distinguées pour la direction du vent NE. Cette différence peut être expliquée par le fait que le deuxième scénario est caractérisé par une valeur absolue de LMO supérieure que celle du premier, ce qui se traduit par une atmosphère plus instable (scénario 2) et une dispersion verticale plus importante des polluants.

Le scénario 3 groupant des situations d'atmosphère très stables (classes de Pasquill E et F) groupe des fortes concentrations en méthane distribuées sur toutes les directions. Cette distribution peut avoir deux sources : le scénario 3 stable contient la majorité des individus à faibles vitesses de vent ($v < 1 m.s^{-1}$) qui sont donc associés à des directions de vent incertaines, ou, dans une atmosphère stable, une faible influence des effets convectifs a lieu par comparaison aux effets diffusifs ; la diffusion horizontale dans ce cas est plus importante que celle verticale avec une accumulation locale des polluants, et, le rôle de la direction du vent est moins important.

Dans le scénario 4 identifié comme instable (classes de Pasquill A et B) avec des fortes radiations solaires et des vitesses de vents moyennes, 68 % des concentrations supérieures à 3 ppm sont distribuées sur les secteurs NNE, EEN et E (diode exposée aux émissions de Cousinière). De plus, ce scénario est le moins marqué par des fortes teneurs en méthane (> 4,5 ppm) ce qui est logique dans une atmosphère instable caractérisée par une dispersion verticale importante des polluants.

1.2.3. Conclusion

Les mesures de la diode laser entre février 2013 et juin 2014 confirme pour la majorité des données, le site 'Cousinière' comme source principale du méthane dans l'atmosphère. Les conditions météorologiques montrent un effet important sur les teneurs atmosphériques en méthane dont les plus influentes sont : la direction du vent et sa vitesse, LMO et la stabilité de l'atmosphère. Les scénarios météorologiques identifiés dans le chapitre 3 représentent des situations de dispersion distinctes et valident les hypothèses concernant l'effet de la stabilité de l'atmosphère sur les concentrations en méthane: l'atmosphère stable est associée à des fortes concentrations réparties dans toutes les directions alors qu'une atmosphère instable est associée à des faibles concentrations. Le rôle des conditions météorologiques sur les émissions surfaciques sera étudié dans le chapitre 5.

2. Mesures spatiales du méthane et des COV dans l'atmosphère du site

Le chapitre 2 détaille dans une partie les échantillonneurs passifs des COV fabriqués par les fournisseurs Radiello et utilisés dans plusieurs études dans la littérature et du méthane développés au laboratoire au cours de cette étude et jamais utilisés dans des travaux mentionnés dans la littérature. Les deux échantillonneurs validés dans le laboratoire, sont ensuite testés pour plusieurs conditions météorologiques dans la chambre atmosphérique et associés à des valeurs d'incertitude calculées pour chaque composé. Dans cette partie, les résultats des deux campagnes de mesure de la répartition spatiale des concentrations en COV et en méthane en utilisant des préleveurs passifs sont présentés et analysés en fonction des conditions météorologiques.

2.1. Résultats et analyse des concentrations spatiales en COV mesurées par des échantillonneurs Radiello le 30 mai 2013

Comme déjà présenté dans le chapitre 2, une campagne de mesure est réalisée le 30 mai 2013 sur le site de 'Séché Environnement' entre 7h et 16h en utilisant les échantillonneurs Radiello. Les conditions de réalisation de cette campagne avec la position des préleveurs sont détaillées dans la première partie du chapitre 2. Neuf points d'échantillonnage ont été placés sur le site en fonction de la direction du vent par rapport au site 'Cousinière'.

Parmi les COV échantillonnés, dix composés sont retenus pour être analysés. Ce choix est basé sur plusieurs critères :

- COV majoritaires des familles identifiées dans la composition du biogaz capté par les réseaux de 'Séché Environnement',

- COV identifiés comme répétables par échantillonnage passif selon les expériences menées dans la chambre d'exposition (chapitre 2).

Le Tableau 16 présente pour les 9 points d'échantillonnage passif, les concentrations moyennes sur 9 heures. Les points sont divisés en fonction de leur position par rapport à l'ISDND et à la direction du vent (Nord-Ouest) : amont, site et aval. Les concentrations moyennes de chaque partie sont aussi présentées et associées à l'incertitude relative (pour les

composés dont l'incertitude est calculée par des tests au laboratoire ou estimée en se basant sur celle d'un autre composé de propriétés chimiques voisines).

Tableau 16 : Concentrations (ppb) des COV pour les 9 points d'échantillonnage avec les moyennes des trois parties : amont, site et aval

	Amont site			Site en exploitation				Aval site					Incertitude
COV	**1**	**5**	**Moyenne**	**3**	**4**	**6**	**Moyenne**	**2**	**7**	**8**	**9**	**Moyenne**	
Isopentane	**0,31**	1,56	0,95	1,19	0,65	1,49	1,12	0,31	**2**	0,82	0,61	0,93	31%
Pentane	**<LD**	0,2	0,1	0,24	0,17	0,24	0,2	0,17	**0,68**	**<LD**	0,2	0,26	
2-Methylpentane	**<LD**	**0,11**	0,06	0,09	0,03	**0,11**	0,08	**<LD**	**0,11**	0,06	0,03	0,05	
Benzène	0,75	0,72	0,74	0,75	0,82	0,47	0,68	**1,03**	0,69	**0,53**	0,69	0,73	
Toluène	**0,11**	0,13	0,13	0,21	0,19	0,21	0,21	**0,32**	0,21	0,19	0,16	0,22	35%
ethylbenzene	**<LD**	**<LD**	<LD	0,05	0,05	0,07	0,03	**0,18**	0,05	0,07	0,02	0,08	
m,p-xylene	**0,09**	0,14	0,12	0,23	0,12	0,32	0,22	**0,72**	0,21	0,28	0,18	0,34	32%
tetrahydrofurane	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
cyclohexane	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
décane	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	

En bleu se distinguent les concentrations minimales et en rouge celles maximales

Les COV majoritairement présents sont l'isopentane (entre 0,31 et 2 ppb), le pentane (entre LD et 0,68 ppb), le benzène (entre 0,53 et 1,03 ppb), le toluène (entre 0,11 et 0,32 ppb) et le m,p-xylène (entre 0,09 et 0,72 ppb).

Les concentrations présentées dans le Tableau 16 montrent que :

- Pour pentane, toluène, ethylbenzène et m,p xylène des concentrations moyennes légèrement plus faibles en amont du site (respectivement 0,1 ; 0,13 ; < LD et 0,12 ppb) qu'en aval (respectivement 0,26 ; 0,22 ; 0,08 et 0,34) sont observées. De plus, les concentrations minimales de ces 4 composés sont toutes détectées en amont du site et celles maximales en aval mais avec des différences peu significatives. Compte tenu de ces observations, l'ISDND contribue à des faibles émissions de ces composés. Mais, l'ISDND ne peut pas être considérée comme source principale et unique puisque, pour certains points, les concentrations en amont du site sont supérieures à celles en aval : pour le pentane, par exemple, le point 5 (amont site) est à 0,2 ppb alors que le point 9 placé en aval est à une concentration inférieure à la limite de détection.
- Le méthylpentane et le benzène ne montrent pas un effet significatif de l'ISDND avec des moyennes quasiment identiques pour les trois parties (amont, site et aval), entre 0,05 et 0,08 ppb pour 2methylpentane et entre 0,68 et 0,74 ppb pour le benzène.

Les résultats de la répartition spatiale des COV majoritaires pour cette campagne de mesure, menée au cours d'une seule journée, période courte ne pouvant pas être considérée comme représentative, montrent une faible contribution du biogaz émis par l'ISDND aux concentrations en pentane, toluène, éthylbenzène et m,p-xylène. Cette faible influence de l'ISDND a aussi été mise en évidence au travers des résultats de la campagne résolue dans le temps et présentés dans la première partie.

Pour cette campagne d'échantillonnage passif limitée à une courte durée d'échantillonnage et à une seule direction de vent, la contribution des autres sources potentielles de COV, hors ISDND, ne peut pas être évaluée et comparée à celle du site 'Cousinière' comme cela a été fait pour la campagne d'observation en continu. D'autres campagnes d'étude de la répartition spatiale de la concentration des COV seront nécessaires (conditions de dispersion et directions de vents différentes), afin de permettre une comparaison de l'influence des différentes parties du site sur les teneurs atmosphériques en COV.

Les teneurs de quelques COV (toluène, m,p-xylène, éthylbenzène et décane) trouvés dans la littérature pour des mesures en atmosphère des ISDND en utilisant les échantillonneurs Radiello sont comparées avec celles calculées dans l'atmosphère de 'Séché Environnement' dans le Tableau 17.

Les teneurs des COV mesurées directement à côté d'une alvéole ouverte en France ou des fuites du biogaz en Espagne sont significativement plus élevées que celles mesurées dans l'atmosphère d'ISDND pour tous les COV représentés.

Cependant, les concentrations en toluène sont comparables pour les sites de Corée, de Chine et de Turquie et légèrement supérieures à celles de 'Séché Environnement'.

Pour le m,p-xylène, les concentrations du site 'Séché' sont : assez comparables à ceux mesurées en Chine par Ying et al. (2012) mais avec un maximum moins élevé pour ce dernier, inférieures à celles mesurées en Coré et en Turquie (entre 0,09 et 2,33 ppb) et négligeables devant les teneurs élevées du site Shanghai en Chine (entre 10,15 et 35,06 ppb). L'étylbenzène mesuré sur le site de 'Séché' est à des teneurs inférieures (<LD-0,18 ppb) que celles mesurées dans le site de Turquie (0,03-1,14 ppb).

Tableau 17 : Comparaison des concentrations moyennes mesurées sur le site le 30 mai avec des autres valeurs données dans la littérature pour plusieurs ISDND.

Composés	Site de mesure littérature	Concentration (ppb)	Séché environnement Changé	Concentration (ppb) min-max
Toluène	Dae Gu (Coré) (Kim et al. 2008)	1,3 -17,2		
	Shanghai (Chine) (Fang et al. 2012)	3,2-46,5		
	Hangzhou (Chine) (Ying et al. 2012)	0,5-16	Amont	0,11-0,13
			Site	0,19-0,21
	Izmir (Turquie) (Dincer et al. 2006)	0,4-12,6	Aval	0,16-0,32
	Open cell (France) (Chiriac et al. 2007)	2187		
	Fuites biogaz (Espagne) (Moreno et al., 2014)	504		
m,p-xylène	Dae Gu (Coré)	0,09-2,51		
	Shanghai (Chine)	10,15-35,06	Amont	0,09-0,14
	Hangzhou (Chine)	0,005-0,13	Site	0,12-0,32
	Izmir (Turquie)	0,09-2,33	Aval	0,18-0,72
	Fuites biogaz (Espagne)	172		
Ethylbenzène	Izmir (Turquie)	0,03-1,14	Amont	<LD
	Open cell (France)	96	Site	0,05-0,07
	Fuites biogaz (Espagne)	145,1	Aval	0,02 -0,18
Décane	Fuites biogaz (Espagne)	120	Amont	<LD
			Site	<LD
			Aval	<LD

2.2. Résultats et analyse des concentrations spatiales en méthane mesurées par échantillonnage passif pour deux séries horaires le 2 juillet 2013

Après le développement et la validation au laboratoire d'une méthode qui permet d'échantillonner le méthane passivement pour une durée d'échantillonnage de 3 heures et l'étude de l'influence des paramètres météorologiques, les résultats de la campagne de mesure de terrain réalisée le 2 juillet pour deux créneaux horaires (7h-10h et 10h-13h) déjà décrite en détail dans le chapitre 2 sont présentés et analysés dans cette partie.

Pour les deux séries horaires, 6 points d'échantillonnage sont fixés durant toute la campagne sur le site toujours en fonction de la direction du vent et de l'ISDND. Entre 7h et 10h du matin, la direction du vent était Sud-Est avec une vitesse moyenne de 2,8 $m.s^{-1}$. L'atmosphère variait entre neutre (classe de Pasquill D) et relativement instable (classe de Pasquill C) et

appartenait au scénario 2. Entre 10h et 13h la direction du vent a légèrement changé pour devenir Sud avec une vitesse moyenne de 1,8 $m.s^{-1}$. L'atmosphère est devenue instable (classes vcde Pasquill A et B) et cette période appartenait au scénario météorologique 4. La Figure 46 et la Figure 47 montrent deux cartes de répartition des concentrations moyennes en méthane (sur 3 heures) pour chaque point d'échantillonnage. La couleur du point fait référence à sa position par rapport à la direction du vent : bleu pour les points amont, jaune pour le point sur site et rouge pour les points directement aval ou dans l'entourage aval du site. De plus le rectangle rose est la concentration mesurée par la diode laser moyennée sur 3 heures à comparer avec la valeur d'un échantillonneur passif placé sur les miroirs de la diode. Un échantillonneur (parmi les six échantillonneurs placés) a été fixé à 'La Guichardière' pour être comparé avec la mesure fournie par l'analyseur online HCNM dont la moyenne sur 3 heures est présentée dans le rectangle jaune.

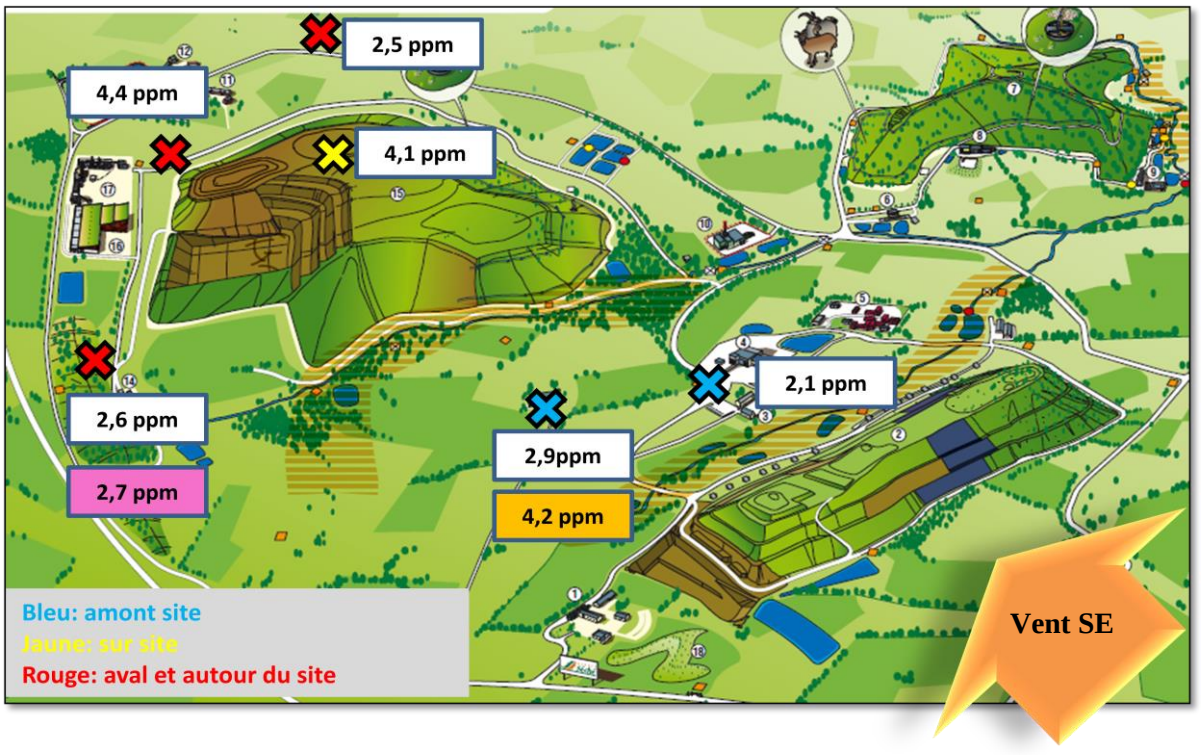


Figure 46 : Répartition spatiale des concentrations en méthane passif mesurées pour le premier créneau horaire 7h-10h

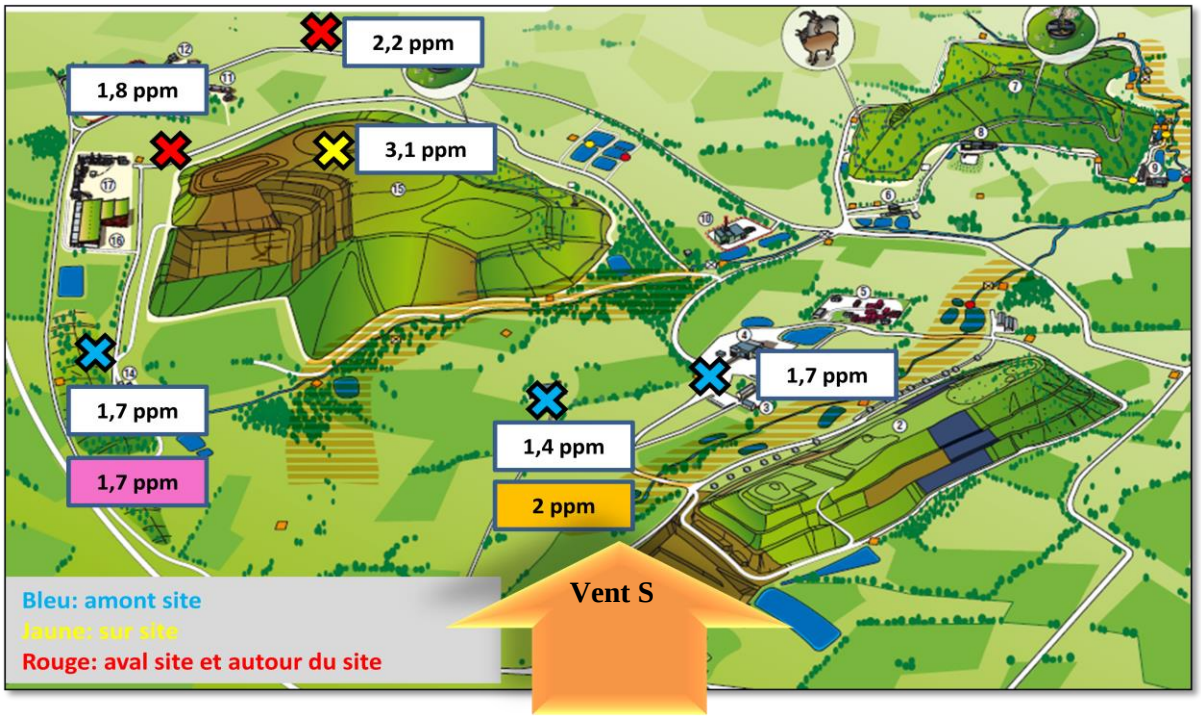


Figure 47 : Répartition spatiale des concentrations en méthane passif mesurées pour le premier créneau horaire 10h-13h

Pour la première série, entre 7h et 10h, les concentrations moyennes du méthane ± la valeur d'incertitude sont respectivement 2,5±0,3 ; 4,1±0,4 et 3,2±0,3 en amont, sur et en aval du site 'Cousinière'. La concentration maximale mesurée est de 4,4 ppm pour le préleveur positionné directement en aval du site et celle minimale est de 2,1 ppm pour le point amont le plus éloigné du site. La répartition des concentrations en fonction de la direction du vent par rapport au site 'Cousinière' valide ce dernier comme une source du méthane avec des concentrations les plus élevées associées aux préleveurs sur et directement en aval de 'Cousinière'. En comparant avec les mesures résolues dans le temps moyennées sur 3 heures, la diode laser fournit quasiment la même valeur (2,7 ppm) que celle calculée pour l'échantillonneur passif (2,6 ppm) ce qui n'est pas le cas pour la comparaison entre l'analyseur HCNM (4,2 ppm) et le préleveur passif (2,9 ppm) dont la différence peut être expliquée par l'incertitude liée aux deux techniques de mesure, la différence entre la hauteur de prélèvement de chaque mesure (l'échantillonnage passif à 1,5 mètres de hauteur par rapport au sol et point d'échantillonnage de l'analyseur à environ 3 mètres).

Concernant la deuxième série entre 10h et 13h, les concentrations moyennes du méthane ± la valeur d'incertitude sont respectivement 1,6±0,2 ; 3,1±0,2 et 2,2±0,2 ppm en amont, sur et en aval de 'Cousinière' (le point à 1,8 ppm dans l'entourage du site qui ne peut pas être considéré en aval étant non soumis aux émissions de 'Cousinière'). La répartition des

concentrations spatiales confirme le site 'Cousinière' comme émetteur de méthane avec une différence de 1,5 ppm entre la valeur amont et celle mesurée sur le site. La comparaison des concentrations déterminées par échantillonnage passif avec celles mesurées par les analyseurs on-line montre, comme dans le cas de la première série, une cohérence des valeurs diode et échantillonnage passif (1,7 ppm) alors qu'une différence de 0,6 ppm existe entre la moyenne fournie par l'analyseur HCNM (2 ppm) et celle déterminée en passif (1,4 ppm).

Les teneurs atmosphériques en méthane montrent une différence entre les deux créneaux horaires : elles sont plus élevée.s entre 7h-10h avec un maximum de 4,2 ppm qui diminue à 3,1 ppm entre 10h et 13h. Comme mentionné auparavant, entre 7h et 10h l'atmosphère est neutre (scénario 2) tandis qu'après 10h l'atmosphère est devenue instable, caractérisée par les classes de Pasquill A et B, et appartenant au scénario 4. Cette instabilité qui offre de bonnes conditions de dispersion verticale des polluants aboutit à des faibles teneurs, déjà validé pour les mesures de la diode laser, ce qui explique donc cette différence entre les deux séries.

Une étude réalisée par Ito et al. (2001) étudie l'influence de deux ISDND sur les concentrations atmosphériques du méthane dans une zone métropolitaine en Japon. Dans ce but, plusieurs points de mesure du méthane ont été choisis dans le centre de la ville étudiée et son entourage et à côté des ISDND. Le méthane est mesuré par un GC/FID et des moyennes horaires sont calculées et analysées. Les concentrations mesurées dans la ville, montrent que les teneurs maximales sont détectées pour certaines directions de vent positionnant la ville sous l'influence des émissions des ISDND. Une répartition spatiale en fonction de la direction de vent est distinguée, et, les concentrations maximales sont mesurées à coté des ISDND, cette concentration dépasse le bruit de fond en aval des ISDND et reste quasi-constante (entre 1,79 et 1,91 ppm) dans l'entourage de la zone étudiée faiblement influencée par le panache du méthane. De plus, ces concentrations sont plus importantes pour des conditions d'atmosphère stable.

3. Conclusion

Les campagnes de mesures résolues dans le temps et de la répartition spatiale des concentrations atmosphériques en méthane et en COV montrent que :

- Des faibles teneurs en COV sont mesurées sur le site de 'Séché Environnement', elles sont expliquées par des faibles émissions des différentes sources d'émission présentes

sur site. De plus, l'ISDND n'est pas identifiée comme source principale et unique de ces COV. Mais, l'analyse des teneurs en fonction des directions de vent identifie plusieurs sources à contributions différentes pour les COV majoritaires mesurés. Les faibles teneurs et l'influence négligeable de l'ISDND traduisent donc une couverture étanche des déchets et un réseau de captage efficace du biogaz limitant ses fuites à l'atmosphère.

- Les concentrations en méthane mesurées directement à côté de l'ISDND et dans son entourage montrent une concentration moyenne relativement faible de l'ordre de 2,5 ppm. Les fortes concentrations du méthane sont bien distinguées pour des périodes d'influence d'ISDND validant ce site comme source principale et unique du méthane.
- L'étude des graphes de corrélation des COV et du méthane montre qu'aucun COV ne peut pas être identifié comme un traceur du méthane émis par les fuites du biogaz de l'ISDND. En fait, les COV détectés sur le site possèdent plusieurs sources dont la contribution est plus importantes que celle de l'ISDND ce qui n'est pas le cas pour le méthane. Pour estimer les émissions du méthane ou celles du biogaz émis par l'ISDND, le méthane est donc le seul composé qui peut être suivi.

L'analyse détaillée des profils temporels du méthane montre aussi une dynamique nuit/jour remarquable avec des teneurs plus élevées mesurées en périodes nocturnes. Une dynamique de variation de concentration en méthane plus importante est identifiée pour les périodes à faibles vitesses de vent (< $1 m.s^{-1}$) et sous l'influence de 'Cousinière'. De plus, l'effet des conditions météorologiques et plus précisément de la stabilité de l'atmosphère montre que la majorité des fortes concentrations surtout celles repérées pour des directions de vents ne positionnant pas la diode laser sous l'influence de 'Cousinière', appartiennent au scénario 3 stable caractérisé par des faibles vitesses de vent et une accumulation locale des polluants. Alors que, pour le scénario 4 spécifique d'atmosphère instable à forte dispersion atmosphérique verticale, des faibles teneurs atmosphériques en méthane sont distinguées.

Par conséquence, dans le but d'estimer les émissions surfaciques du méthane émis par les fuites du biogaz d'ISDND à l'atmosphère, les concentrations en méthane résolues dans le temps et celles de la répartition spatiale seront utilisées pour valider le modèle de dispersion direct dans un premier temps et de calculer par différentes méthodes directes et inverses les flux surfaciques dans un deuxième temps.

Cinquième Chapitre
Méthodes d'estimation des émissions surfaciques de méthane par modélisation

V. Chapitre 5 : Méthodes d'estimation des émissions surfaciques de méthane par modélisation

Le modèle Gaussien ADMS 4.2 choisi dans le chapitre 3 pour décrire et prédire le comportement du méthane dans l'atmosphère sera aussi utilisé dans ce chapitre pour estimer les émissions surfaciques en méthane sur le site d'étude.

Avant de l'utiliser pour prédire les teneurs atmosphériques, le modèle ADMS est validé dans la première partie en utilisant des données spatiales et temporelles mesurées sur le site par les préleveurs Radiello® et la diode laser. La validation repose sur la comparaison des teneurs et de la dynamique temporelle des concentrations fournies par le modèle direct avec celles mesurées sur le site par échantillonnage passif pour une validation à partir de la répartition spatiale des concentrations et par la diode laser pour une validation de la dynamique horaire des teneurs.

Dans une deuxième partie, deux méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane sur le site sont proposées. La première méthode repose sur une approche inverse développée et validée pour plusieurs scénarios et différentes concentrations réelles mesurées sur le site. Ensuite, la deuxième méthode proposée repose sur une méthode statistique de régression linéaire entre le débit d'émission surfacique et la concentration atmosphérique calculée par les équations gaussiennes pour une position donnée. Dans cette partie, un coefficient de linéarité K sera déterminé pour différentes conditions météorologiques représentées par les 4 scénarios météorologiques types.

1. Validation du modèle de dispersion Gaussien

La validation du modèle gaussien ADMS 4.2, se base sur la comparaison de la dynamique temporelle et des teneurs atmosphériques en méthane modélisées et celles mesurées sur le site pour les mêmes conditions de dispersion. Deux comparaisons sont réalisées et présentées dans cette partie : en utilisant les concentrations spatialisées de la campagne du 2 juillet 2013 et en utilisant des séries de mesures temporelles fournies par la diode laser (2013-2014).

Dans les tests de validation réalisés, l'émission surfacique du méthane est supposée constante pour les deux sites 'Cousinière' et 'Mezerolles'. La contribution de chaque source (ISDND) à la quantité de méthane émise à l'atmosphère est supposée égale à leur contribution à la quantité du biogaz captée sur le site : 80% pour 'Cousinière' et 20% pour 'Mezerolles'. Suite au calcul réalisé par l'ADEME sur le site, utilisant la méthode du bilan de masse (ADEME, 2007), une émission surfacique annuelle en méthane du site est estimée pour plusieurs années. En se basant sur ces calculs et en considérant l'hypothèse sur la contribution de chaque site à l'émission de méthane, les débits de 'Mezerolles' D_{Mez} et de 'Cousinière' D_{Cous} utilisés sont :

D_{Mez}=1463963 kg $CH_4.an^{-1}$ = 45,422 g $CH_4.s^{-1}$

D_{Cous} = 5855852 kg $CH_4.an^{-1}$ = 185,688 g $CH_4.s^{-1}$

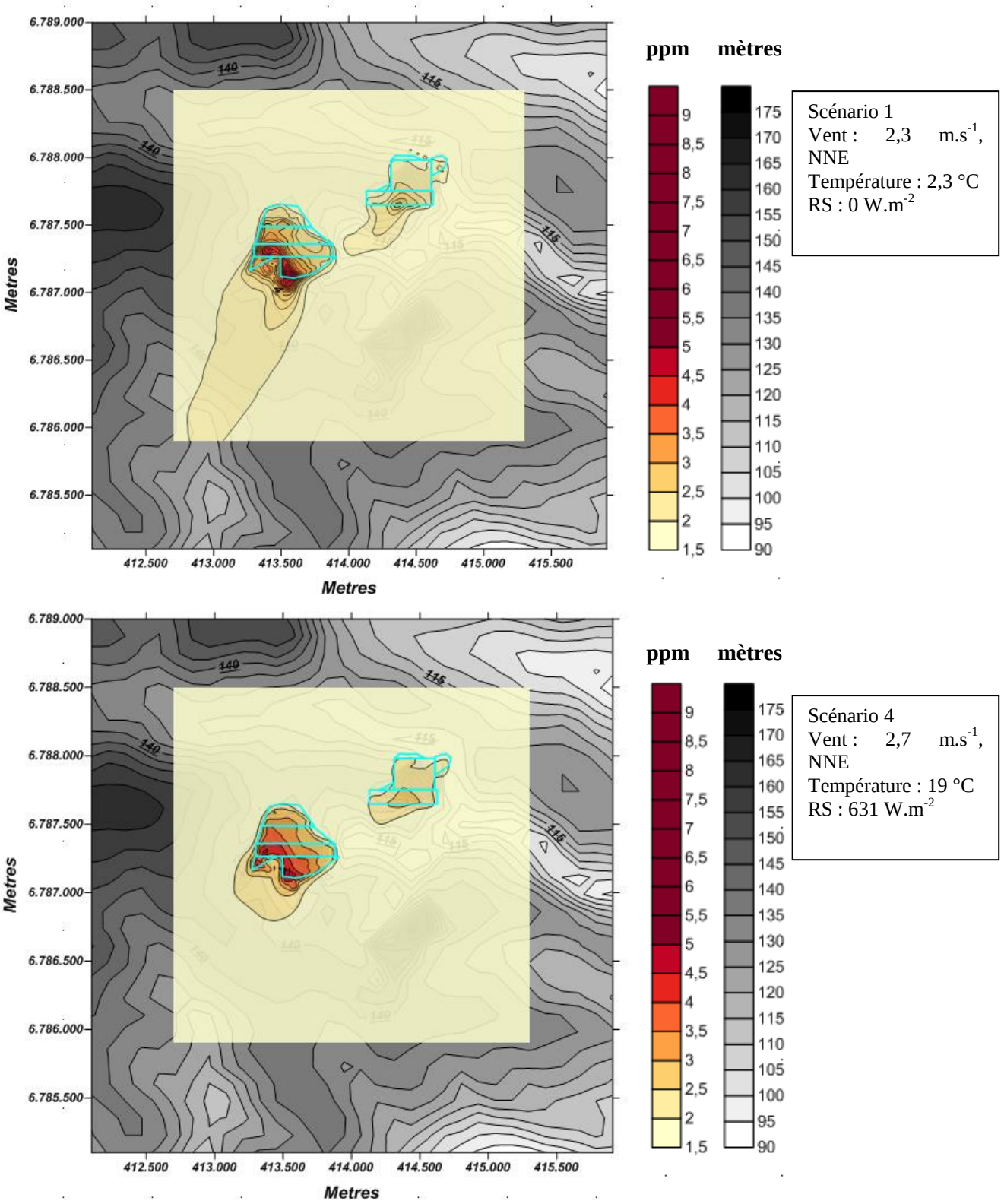
Le flux d'émission surfacique est ensuite calculé en divisant le débit par la surface de chaque source. Soit:

F_{Mez}= 3,32.10^{-4} g $CH_4.m^{-2}.s^{-1}$

F_{Cous} = 8,72.10^{-4} g $CH_4.m^{-2}.s^{-1}$

Le modèle Gaussien est alimenté par les conditions météorologiques réelles de chaque heure : la température de l'atmosphère, le rayonnement solaire, les précipitations, la vitesse et la direction du vent et la LMO. Ces valeurs sont fournies ou calculées par la station météo de 'Séché Environnement' placée sur le sommet de 'Mezerolles' (voire Figure 13) et par la station de 'Météo-France' de Laval pour la nébulosité et la radiation solaire intervenant dans le calcul de la LMO et la détermination des classes de Pasquill.

Dans la Figure 48 sont présentés deux exemples de panache de dispersion du méthane, à 2 mètres de hauteur sur le site d'étude, tracés par ADMS pour deux conditions météorologiques différentes. Les deux conditions utilisées sont présentées dans le Tableau 21 : première condition du scénario 1 et deuxième condition du scénario 4. Les deux sources d'émission sont distinguées par des limites en bleu et les flux estimés par ADEME sont utilisés (flux constants). De plus la topographie du site est représentée par son MNT en code couleur gris et les niveaux de concentrations sont distingués par les couleurs dégradées rouge-jaune. A savoir que la limite de la zone d'étude fournie au modèle direct est plus petite que celle du MNT et que le bruit de fond est fixé à 1.7 ppm pour les deux panaches.



En bleu se distinguent les limites des deux sources d'émission 'Cousinière' et 'Mezerolles'
Les limites de la modélisation sont plus petites que celles du MNT du site.
RS : Radiation Solaire

Figure 48 : Deux panaches de dispersion atmosphérique de méthane tracés par ADMS pour les mêmes débits d'émission et dans deux conditions météorologiques différentes

1.1. Validation spatiale du modèle gaussien direct

Les mesures par échantillonnage passif du méthane, méthode développée et validée dans le laboratoire (partie 4.2, Chapitre 2), obtenues lors d'une campagne terrain réalisée sur le site de 'Séché' (partie 2.2, Chapitre 4) sont utilisées pour valider le modèle gaussien direct choisi dans cette étude. La validation est réalisée pour différents points répartis sur le site en fonction de la direction du vent. Cette répartition est présentée dans le chapitre 2, Figure 16 et Figure 17, et les concentrations moyennes sur 3 heures sont présentées dans le chapitre 4, Figure 46 et Figure 47. Pour chacune des deux séries 7h-10h et 10h-13h, le modèle ADMS est lancé pour 3 heures consécutives caractérisées par des conditions météorologiques horaires spécifiques. Pour chaque heure, la concentration modélisée en méthane est déterminée pour les six points d'échantillonnage (voire Figure 16 pour les points d'échantillonnage) et une moyenne sur 3 heures est ensuite calculée en chaque point.

La localisation exacte des points d'échantillonnage en utilisant un GPS n'a pas été réalisée pendant la campagne de mesure, ces points sont donc repérés cartographiquement sur le site 'Séché Environnement'. Une incertitude due à la différence entre les positions réelles des points d'échantillonnage sur le site (Figure 16) et celles approximatives sur la carte utilisées pour la modélisation doit être prise en compte.

Le Tableau 18 présente, pour la première série horaire 7h-10h, un exemple des concentrations horaires modélisées par ADMS à partir desquelles les moyennes sont ensuite calculées sur trois heures. Les concentrations horaires valident, par comparaison à celles moyennées, une variation horaire non négligeable due à une variation des conditions météorologiques. Cette variation est repérée pour les points influencés par les émissions du site en fonction de la direction de vent : point 3, 4 et 5. Ensuite, la Figure 49, présente le graphe de comparaison des moyennes absolues tri-horaires issues des mesures par échantillonnage passif et celles obtenues par modélisation pour tous les points d'échantillonnage des deux séries horaires. L'incertitude sur les concentrations du méthane liée à l'échantillonnage passif est estimée à 10% (Chapitre 2) alors que l'incertitude des concentrations calculées par le modèle direct n'est pas calculée. L'incertitude sur la concentration modélisée intègre l'incertitude liée aux paramètres d'entrée utilisés pour la dispersion atmosphérique : la topographie, la localisation et la hauteur des points de mesure, les conditions météorologiques, la variation horaire des émissions surfaciques, … Cette incertitude est estimée au minimum égale à 20%.

Tableau 18 : Concentrations en méthane modélisées pour trois heures consécutives

	2 juillet 7h-10h		
Points d'échantillonnage	**7h-8h**	**8h-9h**	**9h-10h**
1	1,7	1,7	1,7
2	1,7	1,7	1,7
3	3,7	3,5	3,9
4	2,9	2,5	1,9
5	1,7	1,9	2,3
6	1,8	1,7	1,7

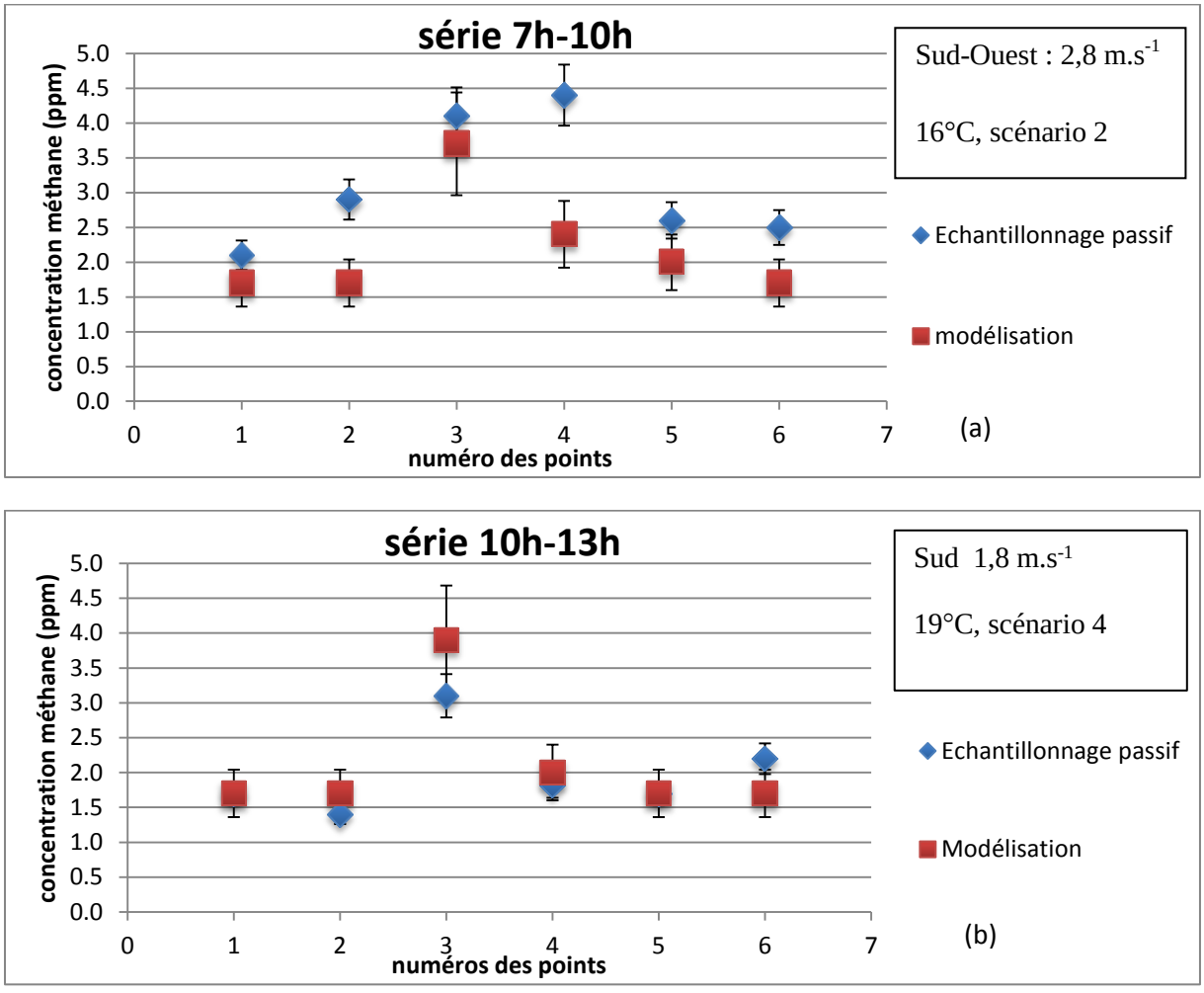


Figure 49 : Comparaison des concentrations moyennes trihoraires en méthane mesurées par échantillonnage passif et modélisées par ADMS pour le 2 juillet 2013 : (a) entre 7h et 10h et (b) entre 10h et 13h

La comparaison des valeurs moyennes fournies par le modèle et celles mesurées par l'échantillonnage passif montre des teneurs assez comparables surtout pour la deuxième série horaire 10h-13h caractérisée par une atmosphère instable.

Pour la première série de mesure 7h-10h, le modèle gaussien sous-estime les concentrations en méthane et donne des concentrations légèrement inférieures à celles mesurées pour : un des points amont (point 2) avec un écart de 1,2 ppm, le point 4 directement en aval avec un écart maximal de 2 ppm et le point 6 situé autour du site avec un faible écart de 0,6 ppm. En tenant compte des valeurs d'incertitude, les concentrations modélisées et mesurées sont proches pour les points 1 (amont site), 3 (sur le site) et 5 (en aval du site).

La répartition spatiale des concentrations mesurées sur le site en fonction de la direction du vent et de la position des points par rapport au site 'Cousinière' pour ce jour de mesure valide la répartition des concentrations estimées par le modèle ADMS. Les fortes concentrations sont identifiées sur et directement en aval du site en exploitation pour les deux méthodes : modélisation et échantillonnage passif.

Les écarts importants, mais qui ne dépassent pas 2 ppm, entre les concentrations modélisées et celles mesurées peuvent être expliqués par une incertitude forte liée à la différence entre les conditions météorologiques réelles et celles mesurées par la station météo et utilisées dans le modèle ou par une variation du débit d'émission surfacique qui est considéré comme constant entre 7h et 13h pour la modélisation ce qui n'est pas vérifié sur le site. De plus, l'influence des paramètres météorologiques horaires sur les concentrations modélisées présentées dans le Tableau 18 montre que des variations météorologiques peuvent avoir lieu sur le site pendant une heure (comme c'est le cas pendant trois heures) sans être considérées dans la modélisation du panache de dispersion mais qui sont prises en compte par l'échantillonnage passif (le débit d'échantillonnage) d'où se valide l'hypothèse de diminuer le plus possible la durée d'échantillonnage sur le terrain afin de prendre en compte le plus possible l'influence de la dynamique des conditions météorologiques.

La localisation non exacte des points d'échantillonnage utilisée dans le modèle direct peut expliquer une partie d'écart qui existe entre les teneurs mesurées et celles modélisées même si l'inexactitude de positionnement des points ne dépasse pas les 25 mètres ce qui donne donc un écart maximal de 0,4 ppm sur le panache de dispersion donné par ADMS.

Enfin, il est à noter que cette validation de la répartition spatiale est réalisée seulement pour deux séries horaires d'échantillonnage passif qui appartiennent au même jour : d'autres campagnes de mesure par échantillonnage passif du méthane pour différentes conditions météorologiques doivent être réalisées pour compléter la validation spatiale du modèle gaussien.

1.2. Validation du modèle gaussien par les mesures temporelles continues de méthane à l'aide de la diode laser

La validation des simulations de dispersion atmosphérique à partir du modèle gaussien développé sous ADMS 4.2 est réalisée par comparaison aux mesures temporelles de méthane issues de la diode laser.

La validation du modèle gaussien en utilisant des mesures résolues dans le temps se divisent en deux parties :

- Validation de la dynamique temporelle des teneurs en méthane,
- Validation des écarts entre les teneurs atmosphériques en méthane mesurées et celles modélisées.

Au préalable, ont été identifiées les sources d'incertitude pouvant conduire à des écarts significatifs entre les valeurs modélisées et celles mesurées :

- Les conditions météorologiques réelles sur le site de 'Cousinière' et celles de la station météorologique de 'Séché Environnement' située au sommet de 'Mezerolles' ou de 'Météo-France' située à Laval peuvent être différentes pour certaines périodes surtout pour ce qui concerne la vitesse et la direction du vent.
- Les concentrations moyennes sur une heure issues de la diode laser sont déterminées à partir des mesures avec un pas de temps de 5 minutes. Ces concentrations moyennes horaires peuvent être influencées par les variations des conditions météorologiques pendant l'heure de mesure ce qui n'est pas pris en compte par le modèle direct qui est alimenté par des conditions météorologiques horaires moyennes.
- L'émission surfacique du méthane sur le site est considérée constante en fonction du temps et égale au débit d'émission estimé par l'ADEME en utilisant la méthode du bilan de masse. En fait, cette émission dépend de plusieurs facteurs (les conditions météorologiques et les activités sur le site) et varie avec le temps.
- La topographie du site est supposée homogène et la même sur toute la durée de l'étude et une rugosité moyenne est utilisée pour l'ensemble du site alors que la topographie du site évolue rapidement avec le remplissage d'une alvéole et le creusement du sol pour une autre. De plus, la rugosité varie avec les différentes parties du site et le type de couverture.

- Le bruit de fond utilisé dans la modélisation directe est fixé à 1,7 ppm de méthane alors qu'il peut changer sur le site en fonction de son entourage.

La validation du modèle gaussien direct a été réalisée sur plusieurs séries de 5 jours, choisies selon plusieurs critères: l'ensemble des mois allant de mars 2013 jusqu'à juin 2014, les séries continues contenant moins de 2 heures de dysfonctionnement de la diode laser et les périodes présentant un changement de direction de vent qui positionne la diode laser successivement sous et hors influence du site 'Cousinière'.

La Figure 50 présente, pour deux séries de 5 jours (Figure 50 (a) : année 2013 et Figure 50 (b) : année 2014), les concentrations mesurées par la diode et celles calculées par le modèle direct. Pour chaque série, trois graphes sont distingués : concentration CH_4, écart entre les concentrations mesurées et celles modélisées et vitesse de vent. Le graphe de la concentration en méthane 'Concentration CH_4' contient le profil temporel des concentrations absolues (bruit de fond inclus) mesurées par la diode laser (vert), le profil temporel des concentrations absolues calculées par le modèle direct (orange) (sur le chemin optique de la diode laser) et le profil temporel des concentrations minimales (gris clair) et maximales (gris foncé) calculées par le modèle sur le trajet de la diode. Les concentrations minimales et maximales sont déterminées à partir des valeurs minimales et maximales calculées pour les 11 points répartis sur le trajet optique de la diode laser et utilisés pour déterminer la concentration moyenne modélisée. Ensuite, le graphe présentant l'écart entre la concentration mesurée et celle modélisée pour chaque heure est codé en fonction des scénarios météorologiques : rouge pour le scénario 1, jaune pour le scénario 2, vert pour le scénario 3 et bleu pour le scénario 4. Le troisième graphe 'vitesse de vent' montre la variation de la vitesse du vent en fonction du temps, la vitesse est codée différemment en fonction de la direction de vent positionnant (rose) ou non (bleu ciel) la diode sous l'influence de 'Cousinière'.

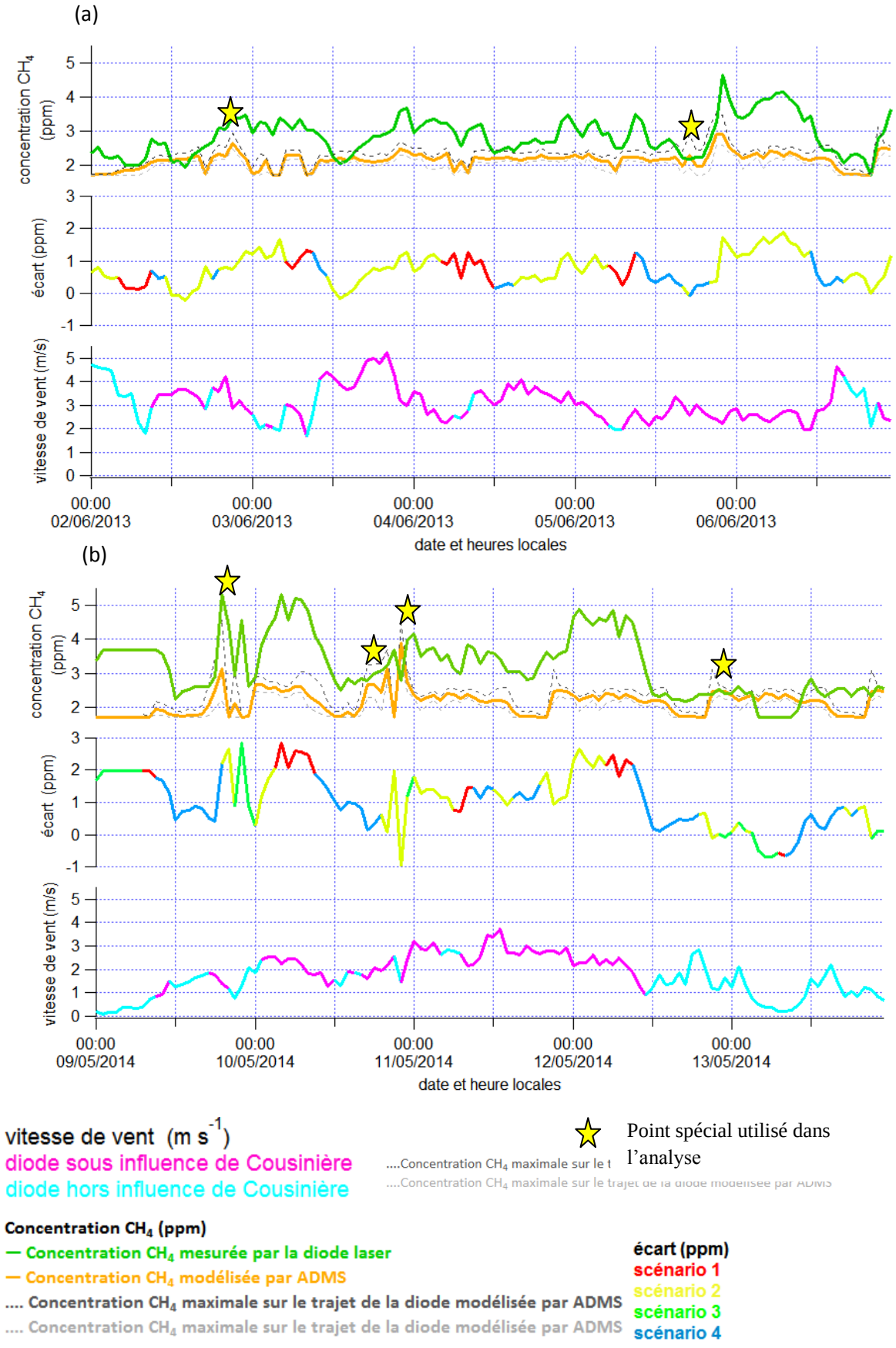


Figure 50 : Validation du modèle direct pour deux séries (a) et (b) de 5 jours chacune et analyse des écarts en fonction des scénarios météorologiques et des conditions de vent

Les résultats de validation montrent que pour la majorité des heures, les teneurs moyennes en méthane sur le trajet optique de la diode laser calculées par le modèle gaussien sont inférieures à celles mesurées sur le site. D'autre part, pour la majorité des séries horaires, la dynamique des deux profils de concentration en méthane sur le trajet optique de la diode laser mesurée et calculée sont très comparables. Cette bonne adéquation entre les deux profils temporels valide l'usage du modèle ADMS pour la description du comportement du méthane dans l'atmosphère du site 'Séché Environnement' pour différentes conditions météorologiques.

Pour la première série représentée dans la Figure 50 (a), caractérisée par des vitesses de vent supérieures à 2 $m.s^{-1}$ et une température atmosphérique moyenne de 13,3±5,5 °C, pour la majorité de temps où la diode laser est exposée à l'émission de 'Cousinière', la dynamique de variation des concentrations en méthane est assez comparable entre celles mesurées et modélisées mais avec des concentrations plus importantes mesurées par la diode. Par exemple, entre le 05 juin 2013 et le 07 juin 2013, pour la majorité de temps, la diode laser était sous l'influence du site 'Cousinière'. Pendant ces deux jours, le pic des concentrations mesurées et modélisées est identifié le 5 juin vers 21h. Ce pic est suivi d'une diminution progressive des concentrations modélisées et mesurées qui deviennent égales au bruit de fond (1,7 ppm) le 6 juin après midi suite à un changement de direction de vent. La Figure 50 (a) montre une influence de la vitesse de vent sur les écarts entre les concentrations: les écarts supérieurs à 1 ppm sont associés à des vitesses de vent inférieures à 3 $m.s^{-1}$. L'augmentation de l'écart, entre les concentrations mesurées et modélisées, pour des faibles vitesses de vent peut être expliquée par des phénomènes de turbulence spécifiques, associées à des faibles vitesses de vent, non prises en compte dans le modèle ou par une mauvaise détermination de la direction de vent.

Dans la deuxième série de 5 jours, Figure 50 (b), caractérisée plutôt par des vents faibles (< 3 $m.s^{-1}$), la dynamique temporelle des concentrations mesurées et celles modélisées est comparable mais associée à un écart plus élevé (> 1ppm) pour la majorité de la période. La similitude des dynamiques temporelles est particulièrement remarquable par exemple entre le 9 mai 2014 12:00 et le 10 mai 2014 12:00. Les concentrations mesurées par la diode sont toujours supérieures à celles modélisées pour la majorité de la période considérée.

Pour certaines heures, les concentrations maximales modélisées deviennent égales ou supérieures à celles mesurées. Des exemples de ces périodes, à fortes hétérogénéité des

concentrations modélisées le long du trajet optique de la diode (forts écarts entre la concentration moyenne et celle maximale), sont représentés par des étoiles jaunes dans la Figure 50. La position des concentrations maximales et minimales sur le trajet optique de la diode varie en fonction de la direction de vent et des conditions de dispersion.

Pour ce qui concerne l'influence des scénarios météorologiques et de la stabilité de l'atmosphère, le scénario 4 caractérisé par une atmosphère très instable et des vitesses de vent moyennes se différencie par des faibles écarts entre les concentrations modélisées et mesurées. Au contraire pour le scénario 3 qui est caractérisé par une atmosphère très stable et des faibles vitesses de vent : des forts écarts (> 1ppm) sont observés pour certaines heures : le 9 et le 10 mai 2014. Le scénario 3 étant peu représenté dans les deux séries de 5 jours de la Figure 50, cette tendance est validée sur d'autres séries de 5 jours.

Les scénarios 1 et 2 (atmosphère neutre) ne sont pas associés à des écarts entre concentrations mesurées et modélisées spécifiques, ils correspondent à des situations à forts et à faibles écarts qui dépendent fortement de la vitesse et de la direction de vent et de la période de la journée d'étude.

Pour certaines périodes où la diode n'est pas exposée aux émissions de 'Cousinière', un écart important entre la concentration mesurée et celle modélisée est identifié : la diode laser mesure des valeurs supérieures au bruit de fond ce qui n'est pas le cas pour le modèle qui considère la diode laser non exposée aux émissions du site et fournit donc une concentration égale au bruit de fond fixé à 1,7 ppm. Cette différence peut s'expliquer par une différence entre la direction de vent mesurée par la station météo située au sommet de 'Mezerolles' utilisée dans le modèle et celle effective sur le site de 'Cousinière' qui influe sur le panache de méthane et sur les mesures de la diode.

1.3. Conclusion

La comparaison entre les concentrations mesurées par la diode laser et celles modélisées par ADMS pour les mêmes conditions atmosphériques montre un bon comportement du modèle gaussien utilisé pour représenter la dynamique temporelle des concentrations atmosphériques en méthane sur le site. Cependant, pour la majorité du temps, les concentrations mesurées par la diode sont supérieures à celles modélisées. De plus, l'écart variable entre les concentrations modélisées et celles mesurées valide l'hypothèse de la variation de débit d'émission

surfacique du méthane en fonction du temps. Cette variation de débit peut avoir comme source les conditions météorologiques ou les activités du site.

En se basant sur ce modèle de dispersion, il sera possible donc d'associer pour une concentration atmosphérique en méthane mesurée par la diode laser pour une condition météorologique connue, un débit d'émission surfacique de méthane.

2. Approche inverse pour l'estimation des émissions surfaciques du méthane

Le modèle gaussien ADMS 4.2 a été utilisé dans la première partie de ce chapitre pour prédire la dispersion atmosphérique du méthane sur le site d'étude pour différentes conditions météorologiques, connaissant la source d'émission en méthane du site et en utilisant un débit constant estimé par l'ADEME.

Cependant, l'objectif de ce travail est d'estimer les émissions surfaciques en méthane à partir des concentrations mesurées localement sur le site d'étude par la diode laser et pour différents scénarios météorologiques identifiés. Pour cela, une approche inverse qui permet de déterminer des grandeurs d'influence inconnues d'un système à partir de l'observation de leurs conséquences (les concentrations atmosphériques du méthane dans notre cas) est développée. On ne cherche pas forcément à calculer la totalité des grandeurs d'influence mais si l'on n'en cherche qu'une partie, il faut considérer la partie complémentaire comme connue.

Dans cette étude, la valeur du flux d'émission surfacique du méthane est considérée comme la seule inconnue. Les sources d'émission sont considérés comme surfaciques et elles sont tracées sur ARCGIS sous forme des polygones représentant la surface des deux sites 'Cousinière' et 'Mezerolles' (Voir Annexe 2).

2.1. Principe et implémentation de l'approche inverse

La Figure 51 présentée ci-dessous résume le principe général de l'approche inverse utilisée dans cette étude qui sera détaillée après.

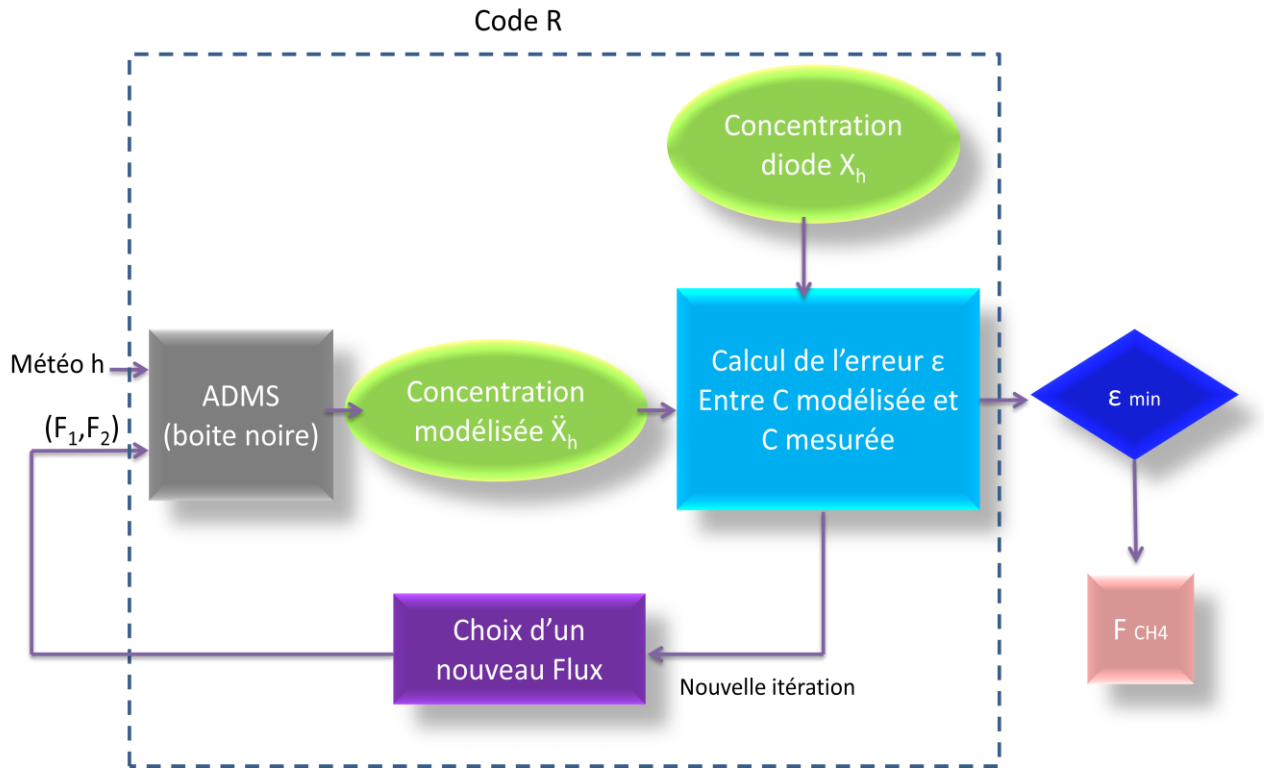


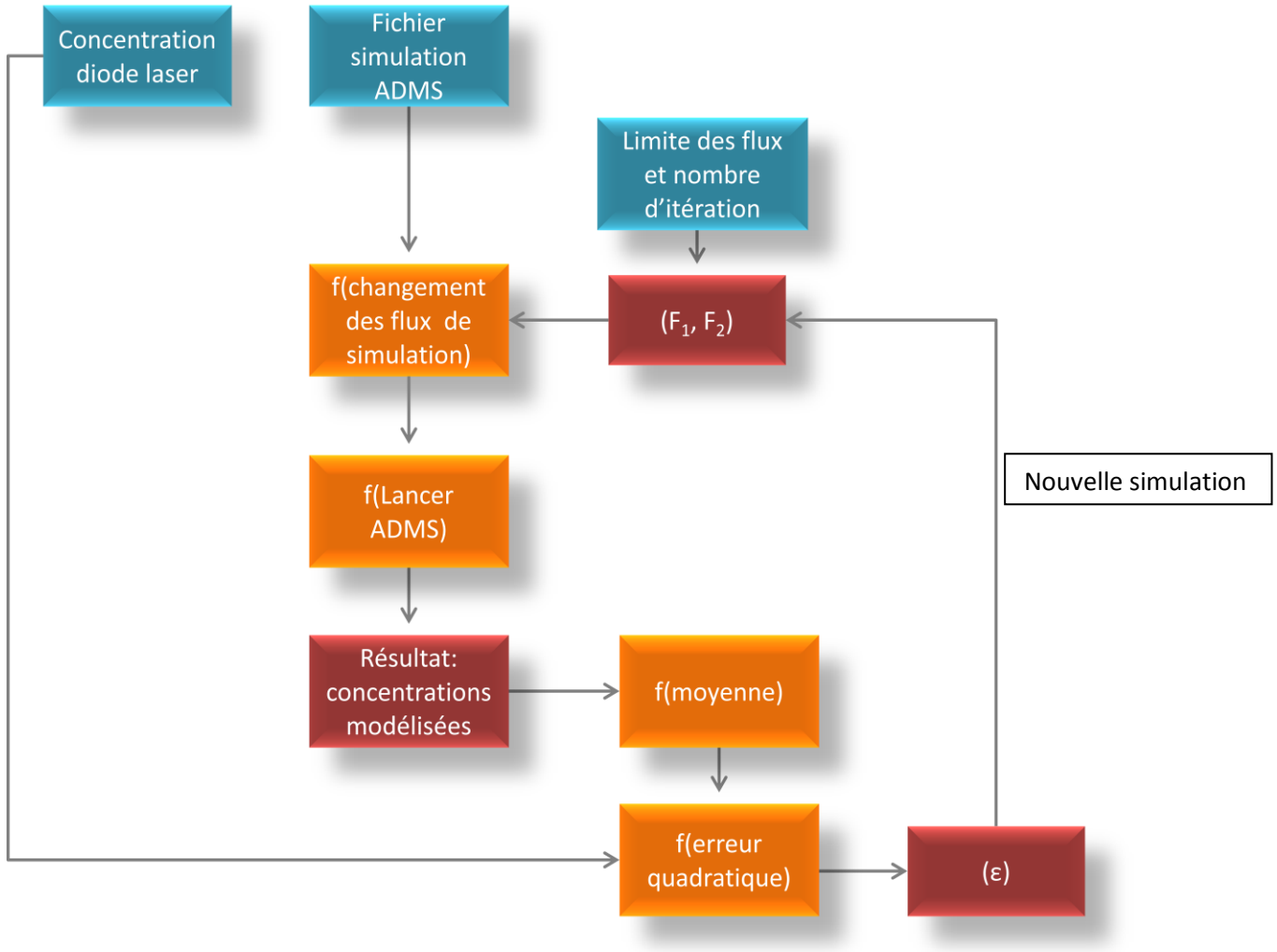
Figure 51 : Schémas du principe de l'approche inverse développée

On suppose que l'on dispose d'une mesure horaire moyenne de la concentration en méthane (ppm) sur le trajet optique de la diode pour l'heure h: X_h. L'heure h est associée à des conditions météorologiques particulières (Météo h) de température, pression, vitesse et direction de vent, radiation solaire et LMO. En identifiant les sources d'émission du méthane sur le site (coordonnées cartésiennes) et leurs débits, pour chaque heure h, le modèle gaussien ADMS, qui utilise les données météorologiques spécifiques de cette heure (fichier météorologique '.met'), estime des concentrations en méthane sur le trajet optique de la diode laser$\ddot{X}_h$. Ces concentrations dépendent fortement des débits d'émission utilisés et des conditions météorologiques. L'approche inverse consiste à calculer les débits d'émission surfacique, qui minimisent l'écart entre les concentrations atmosphériques en méthane simulées et mesurées sur le chemin optique de la diode laser. Cet écart est défini par l'erreur quadratique (ε) entre les deux concentrations mesurée par la diode laser et calculée par le modèle ADMS sur le trajet optique de la diode laser à partir de 11 points équidistants entre l'émetteur et les miroirs. Les coordonnées cartésiennes de ces 11 points (x,y,z) sont introduits dans le modèle gaussien ADMS afin d'accéder aux concentrations simulées correspondantes. $\ddot{X}_h$, la concentration moyenne modélisée pour ces 11 points, sera comparée à celle mesurée par la diode X_h.

Pour ce qui concerne l'émission surfacique, un intervalle [F_{min} ; F_{max}] pour chaque flux surfaciques de deux sources F_1 et F_2 sera fourni, avec F_1 le flux de 'Mezerolles' et F_2 celui de 'Cousinière'. Ces intervalles forment une contrainte qui détermine la gamme dans laquelle chaque flux varie, ces intervalles ne seront pas donc dépassés. Pour la même heure h caractérisée par des conditions météorologiques données, plusieurs valeurs F_1 et F_2 qui appartiennent aux intervalles choisis sont testées. Le nombre d'itération à réaliser est indiqué par l'utilisateur séparément pour chaque flux.

La stratégie utilisée est de tester une large gamme de flux et de choisir les valeurs de F_1 et F_2 qui donnent un écart quadratique minimal entre les concentrations modélisées et mesurées. La solution appliquée est de calculer les concentrations au niveau de la diode en utilisant ADMS pour différents flux de chacune des 2 sources avec un plan factoriel à p niveaux. Un plan factoriel est une notion statistique qui consiste à choisir des valeurs pour chacun des facteurs en faisant varier simultanément tous les facteurs, de façon exhaustive ou non. L'erreur par rapport aux mesures est calculée et une carte de l'erreur en fonction des flux des deux sources est tracée. L'erreur minimale est cherchée ensuite.

Techniquement, cette partie est réalisée avec un script R dont les étapes d'implémentation sont présentées dans la Figure 52.



f() : fonction

Figure 52 : Implémentation du code R de l'approche inverse pour estimer les émissions surfaciques à partir des concentrations atmosphériques mesurées par la diode.

Le code développé sur R permet de lancer ADMS en ligne de commande et de modifier les fichiers qui contiennent les différents paramètres de la simulation (données météorologiques et flux d'émission) lancé à son tour par ADMS. Pour chaque heure associée à une condition météorologique donnée, le code R commence par lire le fichier de simulation '.APL' dans lequel les flux surfaciques seront modifiés. Pour chaque (F_1, F_2), un nouveau fichier de résultats '.pst' qui contient les 11 concentrations en méthane (sur le trajet optique) est créé par ADMS. Une concentration moyenne est alors calculée à partir des 11 valeurs. L'écart quadratique entre la concentration moyenne estimée et la concentration mesurée est calculé. Ensuite, une nouvelle simulation est lancée pour de nouvelles valeurs de F_1 et F_2 jusqu'à la réalisation du nombre maximal d'itérations demandé par l'utilisateur. Le couple (F_1, F_2) retenu est celui qui permet de minimiser l'écart quadratique.

2.2. Validation de l'approche inverse pour estimer les débits d'émission

Les premiers tests de validation de l'approche inverse sont réalisés en utilisant des données théoriques. Cette validation consiste à :

- Lancer le modèle direct ADMS avec des flux surfaciques F_1 et F_2 et une condition météorologique h,
- récupérer la concentration moyenne modélisée sur le trajet de la diode laser,
- réutiliser cette concentration comme donnée d'entrée pour le code inverse et recalculé par approche inverse les flux F_1 et F_2 pour la même condition météorologique.

Trois tests sont réalisés, pour les mêmes conditions météorologiques (température de 8°C, vent à 3 $m.s^{-1}$ et de direction Nord-Est (30 degrés)), en utilisant le débit moyen issu de la méthode du bilan de masse de l'ADEME et un débit respectivement inférieur et supérieur à celui de l'ADEME. Le Tableau 19 résume les résultats obtenus : les flux surfaciques d'entrée, les concentrations obtenues par la modélisation directe et les flux obtenus par l'approche inverse.

Tableau 19 : Comparaison des flux surfaciques F_1 et F_2 calculés par l'approche inverse et ceux utilisés dans la modélisation directe pour une valeur de concentration en méthane donnée

	Données d'entrée de modélisation directe		**Résultats modélisation directe-données d'entrée approche inverse**	**Résultats d'approche inverse**	
	F_1 ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$	**F_2 ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$**	**Concentration relative (ppm)**	**F_1 ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$**	**F_2 ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$**
Flux ADEME	3,32	8,72	0,765	1,66	8,74
0.5. (Flux ADEME)	1,66	4,36	0,378	0,9	4,68
2. (Flux ADEME)	6,64	17,44	1,53	3,34	17,68

Les résultats montrent que l'approche inverse permet d'obtenir des valeurs très proches du flux F_2 imposé en donnée d'entrée au modèle direct. Ce flux surfacique F_2 correspond au flux d'émission de 'Cousinière' la source principale de biogaz sur le site, la plus proche de la diode laser et qui influe directement sur les mesures fournies par la diode pour les directions de vent choisies (Nord, Nord-Est et Est). Les résultats du Tableau 19 montrent aussi que l'augmentation d'émission surfacique de 'Cousinière' est accompagnée de l'augmentation des teneurs atmosphériques en méthane et réciproquement. Au contraire, le flux F_1 correspondant

à 'Mezerolles' estimé par l'approche inverse est significativement différent de la valeur d'entrée de la modélisation directe. Des tests d'influence de cette source (Mezerolles) sur les concentrations modélisées au niveau du trajet optique de la diode montrent que F_2, le flux d'émission de 'Cousinière', est la seule source qui influe sur les concentrations calculées par le modèle sur le trajet de la diode. En fait, le site 'Mezerolles' à faible flux d'émission est la source la plus éloignée de la diode laser qui est la seule technique de mesure des concentrations en méthane installée sur une longue période sur le site de 'Séché Environnement'. La diode n'est pas influencée par les faibles émissions de 'Mezerolles' et l'estimation de la concentration en méthane sur le trajet de la diode laser donnée par ADMS pour une seule source (Cousinière) ou deux sources (Cousinière et Mezerolles) est sensiblement la même.

Le Tableau 20 présente un exemple des tests réalisés pour évaluer l'influence du site 'Mezerolles' sur les concentrations modélisées au niveau de la diode (dans les mêmes conditions météorologiques des tests du Tableau 19). Trois tests sont présentés : deux sources avec les débits estimés par l'ADEME, une seule source 'Cousinière' associée au débit de l'ADEME et deux sources avec un flux d'émission de 'Mezerolles' 2 fois plus important que celui estimé par l'ADEME. La concentration modélisée au niveau de la diode est la même dans les trois cas validant l'absence de l'influence du site 'Mezerolles'.

Tableau 20 : Influence du flux d'émission du site 'Mezerolles' sur les concentrations en méthane estimées au niveau de la diode laser par modélisation directe.

	Modélisation directe		
	F_1 ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$	**F_2 ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$**	**Concentration simulée (ppm)**
Deux sources avec débit ADEME	3,32	8,72	0,757
Une seule source	0	8,72	0,757
D_1=2*débit ADEME	6,64	8,72	0,757

Les résultats et les conclusions retenus sur l'absence d'influence des émissions du site 'Mezerolles' ne sont valables que pour l'estimation de la concentration du méthane sur le trajet optique de la diode laser localisée en Sud-Ouest du site 'Cousinière' en exploitation et loin du site 'Mezerolles'. Le panache de pollution sur le site n'est pas le même avec une seule source ou deux (voire Annexe 5). Ainsi, les concentrations en Nord et Nord-Est du site

'Cousinière' sont directement influencées par les émissions du site 'Mezerolles' pour les directions de vent Nord et Nord-Est. Pour calculer les émissions du site 'Mezerolles', une diode laser doit être installée à côté de ce site qui sera donc sous l'influence du panache de 'Mezerolles' pour certaines conditions de vent et servira à estimer les émissions surfaciques du méthane.

2.3. Validation de l'approche inverse pour les différents scénarios météorologiques

Cette partie de validation, consiste à calculer par approche inverse les flux d'émission pour plusieurs scénarios météorologiques. Le flux surfacique du site 'Mezerolles' n'est pas estimé, il peut être calculé à partir de celui de 'Cousinière' en gardant l'hypothèse que le site en exploitation 'Cousinière' est responsable de 80% d'émission du biogaz donc du méthane alors que le site fermé 'Mezerolles' émet 20%.

Pour chaque scénario, trois heures sont choisies de telle sorte que :

- La concentration du méthane mesurée par la diode est entre 3 et 3,2 ppm donc significativement supérieure au bruit de fond.
- La diode laser est exposée aux émissions du site 'Cousinière' avec une direction de vent entre 10 et 30 degrés.

Pour chaque heure, le flux d'émission du site 'Cousinière' est estimé par approche inverse. Les données d'entrée fournies par heure sont : la concentration moyenne relative mesurée par la diode laser sans le bruit de fond (évalué à 1,7 ppm) et un fichier météo (.met) contenant les paramètres météorologiques de l'heure à modéliser. La topographie du site et sa rugosité sont supposées constantes. L'approche inverse teste 100 itérations sur F_2 entre 5.10^{-6} et 6.10^{-3} $g.s^{-1}.m^{-2}$ ces limites étant fixées à partir des débits estimés par l'ADEME et suite à des tests préalables réalisés avec des concentrations maximales et minimales mesurées sur le site. La seule valeur du flux d'émission du méthane en $g.s^{-1}.m^{-2}$ estimée par l'approche inverse est utilisée comme donnée d'entrée du modèle direct ADMS, et la concentration moyenne sur le trajet optique de la diode laser est alors calculée. Cette concentration moyenne en méthane est ensuite comparée à celle mesurée par la diode laser (concentration ayant servi de donnée d'entrée pour le code inverse).

Le Tableau 21 présente les jours et les heures choisies pour réaliser les tests de l'approche inverse pour différents scénarios.

Ensuite, le Tableau 22 présente pour les trois heures de chaque scénario : la concentration mesurée par la diode laser, le flux F_2 estimé par l'approche inverse, la concentration calculée par la modélisation directe en utilisant F_2 et l'écart absolu entre les concentrations modélisées et celles mesurées par la diode laser.

Tableau 21 : Sélection d'heures caractéristiques représentatives des 4 scénarios météorologiques pour lesquelles la direction du vent NNE et NE

Scénario	Année	Jour	heure	température (°C)	vitesse de vent ($m.s^{-1}$)	direction du vent (degré)	radiation solaire ($W.m^{-2}$)	1/LMO (m^{-1})
1	2013	87	3	2,3	2,3	26	0	0,0085
	2013	71	23	-3,9	6,1	17	0	0,0004
	2013	154	9	5,8	3,5	30	633	-0,0053
2	2013	196	22	23,7	2,6	27	0	0,0085
	2013	84	24	8,2	3,2	27	0	0,0034
	2013	70	21	12,3	3,0	28	0	0,0047
3	2013	137	24	12,6	1,3	11	0	0,0535
	2013	87	22	3,1	1,6	27	0	0,0275
	2013	80	22	6,4	1,0	18	0	0,1129
4	2013	137	8	1,8	1,3	13	497	-0,0857
	2013	179	10	19,1	2,7	29	631	-0,0114
	2013	170	9	15,7	3,0	21	592	-0,0080

Tableau 22 : Validation de l'approche inverse pour l'estimation du flux surfacique pour chaque scénario météorologique, |ΔC| écart absolu entre les concentrations modélisées et celles mesurées

Scénario	Année	Jour	Heure	Concentration diode relative (ppm)	flux estimé ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$	Concentration modélisée relative (ppm)	|ΔC| (ppm)
1	2013	87	3	1,37	6,52	1,42	0,051
	2013	71	23	1,39	24,80	1,39	0,009
	2013	154	9	1,42	19,35	1,43	0,008
2	2013	196	22	1,30	6,72	1,32	0,024
	2013	84	24	1,35	11,15	1,39	0,036
	2013	70	21	1,37	9,75	1,39	0,019
3	2013	137	24	1,50	2,82	1,47	0,030
	2013	87	22	1,35	3,20	1,68	0,331
	2013	80	22	1,38	1,23	1,13	0,255
4	2013	137	8	1,28	23,91	1,28	0,003
	2013	179	10	1,47	19,12	1,47	0,001
	2013	170	9	1,47	18,98	1,48	0,008

Les concentrations mesurées et modélisées présentées n'incluent pas le bruit de fond (1,7 ppm)

Le flux d'émission surfacique en méthane du site 'Cousinière', estimé par l'approche inverse et utilisé comme donnée d'entrée du modèle direct ADMS, fournit quasiment la même concentration sur le trajet optique de la diode laser comparée à celle mesurée. Cette comparaison est réalisée en tenant compte de l'hypothèse validée dans la première partie de ce chapitre sur le modèle ADMS comme étant capable de prédire la dispersion atmosphérique

du méthane sur le site. Une faible erreur au niveau du débit déterminé est représentée par les écarts entre les concentrations mesurées et celles modélisées pour la même condition météorologique. Pour l'analyse des concentrations modélisées, on considère qu'une erreur relative entre la concentration modélisée et celle mesurée inférieure à 20% comme une faible erreur, cette valeur est choisie ayant estimé à 20% pour l'incertitude liée à la modélisation de la concentration atmosphérique par ADMS. Pour la majorité des tests présentés dans le Tableau 22, ΔC est inférieure à 0,06 ppm à l'exception de deux valeurs de 0,3 ppm. L'écart de 0,06 ppm correspond à un écart relatif d'environ 4% par rapport à la concentration moyenne du méthane mesurée par la diode. Alors que l'écart de 0,3 ppm correspond à un écart relatif de 22% par rapport à la concentration en méthane mesurée. Cet écart peut être expliqué par le nombre d'itérations limité à 100 pour l'estimation de F_2 par l'approche inverse, ceci afin de limiter le temps de calcul qui est plus d'une heure pour chaque essai à 100 itérations. Ainsi, des écarts entre la concentration estimée et mesurée plus faibles pourraient être obtenus pour un nombre d'itération plus grand : un test est réalisé avec 200 itérations dans les conditions météorologiques correspondant à la deuxième condition (deuxième ligne) du scénario 3 présenté dans le Tableau 22, le flux calculé par approche inverse est $2{,}89.10^{-4}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$ et la concentration modélisée (pour ce flux) est de 1,52 ppm ce qui diminue l'écart entre la concentration modélisée et celle mesurée par la diode à 0,17 ppm au lieu de 0,331 ppm.

De plus, pour certaines conditions atmosphériques extrêmes, atmosphère très stable ou très instable, une influence importante du coefficient de dispersion verticale de l'atmosphère et de la hauteur de la couche limite atmosphérique peut avoir lieu et être incorrectement prise en compte par le modèle de dispersion atmosphérique utilisé, cas des scénarios 3 et 4. A savoir aussi que, le flux calculé par l'approche inverse peut être différent de celui effectif sur le site suite à une différence entre les conditions météorologiques prises en compte dans la modélisation directe/approche inverse et celles réelles sur le site conduisant à la concentration atmosphérique mesurée par la diode laser.

L'influence des paramètres météorologiques sur la dispersion atmosphérique et le flux d'émission surfacique du méthane est importante sur les débits estimés. Pour la même concentration mesurée dans l'atmosphère (3 ppm), les flux d'émission du méthane évalués sont environ 10 fois plus élevés en atmosphère instable (entre 1,8 et 2,4 $.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$) qu'en atmosphère stable (entre 1,2 et 3,2 $.10^{-4}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$). Cette différence s'explique principalement par l'accumulation locale du méthane atmosphérique (déjà démontrée dans le chapitre 4) dans une atmosphère stable caractérisée par des faibles vitesses de vent. De plus, dans ces

conditions de forte stabilité accompagnées par des faibles vitesses de vent, les émissions surfaciques en méthane sont réduites du fait des conditions météorologiques (ce qui n'est pas le cas dans une atmosphère instable). L'influence du vent, déjà étudiée et validée par plusieurs travaux dans la littérature mentionnés dans le chapitre 3, est remarquable avec une augmentation du débit d'émission surfacique avec l'augmentation de la vitesse de vent.

2.4. Etude de la robustesse de l'approche inverse - Estimation des émissions surfaciques en méthane pour des concentrations atmosphériques extrêmes

Dans cette partie et afin d'étudier la robustesse de l'approche inverse, les flux d'émission surfacique du méthane sont calculés pour chaque scénario et pour des valeurs extrêmes de concentration mesurées par la diode laser. Pour chacun des 4 scénarios, six heures sont choisies pour une direction de vent positionnant la diode laser sous l'influence du site 'Cousinière' : trois heures sont caractérisées par une faible concentration mesurée par la diode laser (de l'ordre de 2 ppm) et les trois autres sont caractérisées par une forte concentration mesurée par la diode laser (de l'ordre de 4 ppm et plus).

Le Tableau 23 présente les heures et les conditions choisies pour chaque scénario associées aux concentrations extrêmes mesurées par la diode laser. Les concentrations présentées sont relatives donc elles n'incluent pas le bruit de fond estimé à 1,7 ppm.

Pour chaque scénario, le flux moyen est calculé pour les deux séries extrêmes de concentration min et max en méthane. Le Tableau 24 présente les flux d'émission moyens, minimaux et maximaux dans les 4 conditions météorologiques et pour les deux concentrations atmosphériques extrêmes.

Tableau 23 : Conditions météo caractéristiques d'heures choisies représentatives des 4 scénarios et de concentrations extrêmes mesurées par la diode laser

Scénario	Année	J	h	temp (°C)	V vent ($m.s^{-1}$)	D vent (degrès)	RS ($W.m^{-2}$)	P (hPa)	1/LMO (m^{-1})	C diode (ppm)
1	2013	53	9	-3,4	3,3	11	178	991	-0,002	0,47
	2013	53	16	-0,7	4,9	12	242	992	-0,001	0,41
	2013	122	23	2,5	5,3	13	0	987	0,001	0,42
	2013	240	8	9,0	2,3	12	311	1005	-0,009	2,78
	2013	138	8	3,8	2,9	18	469	983	-0,007	2,71
	2013	138	2	7,3	2,5	20	0	983	0,008	2,72
2	2013	243	4	10,5	1,7	14	0	1004	0,022	0,31
	2013	193	5	10,5	2,3	15	6	998	0,000	0,47
	2013	110	18	12,3	4,1	18	200	1003	-0,001	0,37
	2013	241	7	9,2	2,1	10	131	1007	-0,005	2,74
	2013	182	5	11,4	1,6	15	11	993	-0,001	3,98
	2013	262	4	14,5	1,8	18	0	1005	0,022	4,28
3	2013	217	21	16,6	1,3	26	0	999	0,060	0,35
	2013	286	1	8,8	1,0	27	0	992	0,619	0,33
	2014	78	2	5,7	1,2	32	0	1006	0,069	0,40
	2014	135	2	9,2	1,6	33	0	1019	0,030	2,03
	2014	135	22	12,5	1,4	36	0	1017	0,041	2,39
	2013	115	4	13,2	1,5	37	0	1002	0,035	4,26
4	2013	244	9	14,7	2,0	11	456	998	-0,020	0,21
	2013	194	14	24,8	1,3	19	847	1000	-0,150	0,27
	2013	278	15	17,7	1,2	27	175	1002	-0,039	0,49
	2013	97	9	-1,6	1,0	15	453	996	-20,1	3,24
	2013	241	9	9,2	2,6	25	481	1005	-0,009	2,18
	2013	278	10	11,6	2,3	35	697	995	-0,022	2,77

J: jour, h:heure, V : vitesse, RS : rayonnement solaire, P : pression atmosphérique, LMO : longueur de Monin-Obukhov et C : concentration

AN : en bleu se distinguent les périodes à concentrations minimales et en mauve celles à des concentrations maximales

Tableau 24 : Flux d'émission moyens et enveloppe estimés pour les 4 scénarios météorologiques pour deux concentrations atmosphériques en méthane mesurées par la diode.

		C moyenne diode relative (ppm)	flux méthane $.10^{-4}$ ($g.s^{-1}.m^{-2}$)	[min;max] $.10^{-4}$ ($g.s^{-1}.m^{-2}$)
scénario 1	**min**	0,4	7,73	[6,72 ; 9,68]
	max	2,7	27,10	[15 ; 33,9]
	(max/min)	6,8	3,5	
scénario 2	**min**	0,4	3,07	[0,6 ; 5,27]
	max	3,7	20,41	[14 ; 26,3]
	(max/min)	9,3	6,6	
scénario 3	**min**	0,4	0,06	[0,06 ; 0,06]
	max	2,9	8,74	[6,29 ; 13,4]
	(max/min)	7,3	145,7	
scénario 4	**min**	0,3	7,05	[5,18 ; 10,2]
	max	2,7	42,10	[24,9 ; 60]
	(max/min)	9,0	6,0	

AN : en bleu se distinguent les périodes à concentrations minimales et en mauve celles à des concentrations maximales

Les résultats présentés dans le Tableau 24 montrent l'influence des concentrations atmosphériques mesurées en méthane et des conditions météorologiques sur les flux d'émission estimés qui varient entre 6.10^{-6} et $4{,}21.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$. Pour chaque scénario, le ratio entre la concentration maximale et minimale est comparé avec celui entre le flux maximal et minimal (lignes max/min dans le tableau). Ce rapport est quasiment du même ordre pour les scénarios 1, 2 et 4 alors qu'il est beaucoup plus élevé entre les flux (145,7) qu'entre les concentrations (7,3) pour le scénario 3. Cette différence élevée pour ce scénario peut être expliquée par les fortes pressions atmosphériques qui caractérisent les 3 heures associées aux fortes concentrations en méthane (entre 1002 et 1017 hPa) et par une sensibilité plus importante de la dispersion atmosphérique du méthane aux différents paramètres météorologiques dans le cas d'une atmosphère stable.

Les flux d'émission surfacique du méthane sont assez comparables pour les deux premiers scénarios 1 et 2 surtout pour la concentration maximale : $2{,}71.10^{-3}$ et $2{,}04.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$.

Le scénario 3 caractérisé par une atmosphère très stable et des faibles vitesses de vent présente les flux d'émission les plus faibles pour les deux concentrations minimales (6.10^{-6} $g.s^{-1}.m^{-2}$) et maximales ($8{,}74.10^{-4} g.s^{-1}.m^{-2}$). Dans une atmosphère très stable plusieurs paramètres influent sur la dispersion atmosphérique des polluants et sur l'émission surfacique

vers l'atmosphère. Les faibles vitesses du vent et les fortes pressions atmosphériques qui conduisent à une accumulation locale des polluants jouent un rôle important sur l'émission surfacique. Une relation inversement proportionnelle a été démontrée entre la pression atmosphérique et l'émission surfacique du méthane dans une ISDND par Czepiel et al. (1996), Czepiel et al. (2003) et Nastev et al. (2001). Les auteurs ont montré que le méthane a une tendance à diffuser plus facilement vers l'atmosphère quand la pression atmosphérique diminue, ce qui conduit à des flux d'émission plus importants. De plus, l'influence de la vitesse du vent a été étudiée dans des tunnels à vent par Poulsen et Moldrup (2006) qui montre une contribution importante de la vitesse de vent sur l'émission totale du méthane. Les vents forts facilitent le transport des polluants, diminuent les concentrations dans l'atmosphère et facilite l'émission surfacique.

De manière cohérente avec ces études de littérature, le scénario 4 caractérisé par une atmosphère instable donc par des pressions atmosphériques plus faibles que celles du scénario 3, une turbulence importante et des vitesses de vent moyennes montre des flux d'émission maximaux ($7{,}05.10^{-4}$ et $4{,}21.10^{-4}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$).

Les teneurs d'émission surfacique estimées par l'approche inverse pour les scénarios 1, 2 et 4 en se basant sur des concentrations horaires minimales du méthane sont comparables avec la valeur moyenne annuelle estimée par l'ADEME à $8{,}7.10^{-4}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$. Cependant, si on considère l'ensemble des flux modélisés estimés pour des concentrations élevées de méthane (Tableau 24) et pour les 4 scénarios météorologiques, une erreur relative variant entre -100 et 380 % est observée par rapport au flux surfacique annuel estimé par l'ADEME en utilisant la méthode du bilan de masse. Cette erreur importante nécessite donc l'estimation d'un flux d'émission moyen pour plusieurs conditions météorologiques représentatives du site d'étude et pour plusieurs gammes de concentrations atmosphérique en méthane.

2.5. Vers une estimation annuelle des émissions surfaciques du méthane

Compte tenu que :

- le flux surfacique du méthane ne peut être estimé par approche inverse que si l'appareil de mesure (la diode laser), utilisé pour mesurer les concentrations

atmosphériques servant comme données d'entrée du modèle inverse, est exposé à l'émission de la source,

- pour toutes les directions de vent où l'appareil de mesure n'est pas exposé, l'approche inverse ne pourra pas être utilisée,
- le bruit de fond atmosphérique en méthane a une influence sur l'estimation du flux d'émission surfacique par approche inverse, il doit donc être choisi avec précaution,
- dans cette étude, une seule diode laser est installée au Sud-Ouest du site en exploitation 'Cousinière'.

On constate que pour une durée de mesures allant de février 2013 jusqu'à juin 2014 (16 mois) et après l'élimination des périodes de dysfonctionnent de la diode et des vitesses de vent inférieures à 0,1 $m.s^{-1}$ car non représentatives d'une direction stable donnée, la diode laser a été exposée aux émissions du site 31% du temps (directions de vent Nord, Nord-Est et Est). C'est donc sur cette période cumulée qu'un flux surfacique moyen peut être estimé. Le calcul de ce flux repose sur plusieurs étapes :

- Calculer la fréquence d'occurrence de chaque scénario météorologique pour les 31% du temps où la diode est exposée aux émissions du site. Soit a, b, c et d respectivement les fréquences des scénarios 1, 2, 3 et 4 tel que a+b+c+d=1,
- Pour chaque scénario, plusieurs intervalles de concentrations seront déterminés entre 1,7 ppm et 10 ppm, le centre de chaque intervalle sera aussi calculé.
- Dans chaque scénario (s), la fréquence d'occurrence de chaque intervalle de concentration sera calculée. Pour m intervalles, p_{1s}, p_{2s}, …, p_{ms} sont les proportions respectives de l'intervalle 1,2, …, m.
- Pour chaque scénario et chaque concentration des centres de classe des m intervalles de concentrations, l'approche inverse permet d'estimer un flux d'émission. On obtient donc m flux d'émission surfacique du méthane par scénario (s) soit F_{1s}, F_{2s}, …, F_{ms}.
- Un flux surfacique moyen sera ensuite calculé pour chaque scénario en utilisant la relation :

$$F = \sum_{i=1}^{i=m} p_{is}.F_{is} \qquad \textbf{Équation 13}$$

  Soit f_{s1}, f_{s2}, f_{s3} et f_{s4} respectivement les flux moyens calculés pour les scénarios 1, 2, 3 et 4.
- Un flux moyen total sera finalement calculé par l'équation:

$$F_t = a.\ F_{s1} + b.\ F_{s2} + c.\ F_{s3} + d.\ F_{s4} \qquad \textbf{Équation 14}$$

Le calcul présenté n'est pas appliqué sur cette étude par manque de temps.

Pour que ce flux soit plus représentatif et en se basant sur la rose de vent tracée dans le chapitre 4, Figure 34, une deuxième diode laser pourrait être placée en Nord-Est du site de 'Cousinière', à l'opposé de celle déjà placée. Pour cette position, la diode est à peu près soumise pour 35% du temps aux émissions du site. Ce qui permettait d'estimer un flux moyen sur 65% du temps en utilisant les deux diodes laser. De plus, cette deuxième diode permettait de valider les valeurs du bruit de fond pour des directions de vent entre 180 et 280 degrés : une diode sera en amont et la deuxième en aval de 'Cousinière' permettant d'étudier la différence entre les concentrations amont et aval et d'estimer aussi la concentration du bruit de fond en méthane. De plus, pour des directions de vent entre 0 et 90 degrés (Nord à Est), en utilisant cette deuxième diode laser, les émissions du site 'Mezerolles' pouvaient être calculées et la différence de la contribution de chaque site 'Cousinière' et 'Mezerolles' à l'augmentation des concentrations atmosphériques en méthane pouvait être évaluée en comparant les mesures des deux diodes.

3. Estimation des flux d'émission du méthane par régression

Le modèle de dispersion atmosphérique ADMS 4,2 utilise des équations gaussiennes pour estimer les concentrations atmosphériques d'un polluant pour une position bien déterminée (x,y,z). Pour toutes les conditions de dispersion atmosphérique (stable, neutre et instable), la concentration atmosphérique calculée par le modèle est directement proportionnelle au débit d'émission surfacique entré dans le modèle. Le coefficient de linéarité dépend de la position du point de mesure donc de ces coordonnés cartésiennes (x,y,z), des conditions météorologiques de dispersion et de la position de la source d'émission (x_s,y_s,z_s). Cette relation linéaire entre le débit surfacique et la concentration atmosphérique est observée dans le Tableau 19 pour les concentrations en méthane modélisées le long du trajet de la diode et pour plusieurs débits de 'Cousinière' utilisés.

Pour une condition météorologique donnée i, la concentration atmosphérique en méthane estimée par le modèle gaussien direct pour un point fixe A (x_A,y_A,z_A) C_{iA} peut être donnée par la relation suivante :

$$C_{iA} = F.\ K_{iA} \qquad \textbf{Équation 15}$$

Avec C_{iA} : la concentration relative qui n'inclue pas le bruit de fond (ppm), F : le flux d'émission surfacique du méthane ($g.m^{-2}.s^{-1}$) et K_{iA} : la constante de linéarité spécifique pour la condition météorologique i et la position A.

Donc, dans le cas d'une source d'émission fixe et bien déterminée, un facteur de linéarité K peut être calculé pour chaque condition météorologique et pour une position fixe A pour laquelle la concentration atmosphérique est cherchée ou mesurée.

Ce facteur K_{iA} est simplement calculé par modélisation directe en utilisant un flux d'émission théorique F_{th} pour lequel une concentration théorique $C_{iA\ th}$ sera déterminée pour chaque condition météorologique i selon l'équation:

$$K_{iA} = C_{iA\ th} / F_{th} \qquad \textbf{Équation 16}$$

$C_{iA\ th}$ est calculée sans prendre en compte le bruit de fond présent dans l'atmosphère.

Connaissant le facteur de linéarité K_{iA} pour différentes conditions météorologiques, le flux d'émission surfacique peut être directement estimé à partir de la concentration atmosphérique mesurée $C_{iA\ mesurée}$ au point A associée à une condition i de dispersion, en utilisant la relation :

$$F_i = C_{iA} / K_{iA} = (C_{iA\ mesurée} - \text{bruit de fond}).(F_{th} / C_{iA\ th}) \qquad \textbf{Équation 17}$$

La Figure 53 résume sous forme d'un schéma explicatif la méthode de calcul du flux d'émission surfacique du méthane en utilisant la relation linéaire entre le flux et la concentration gaussienne calculée par ADMS.

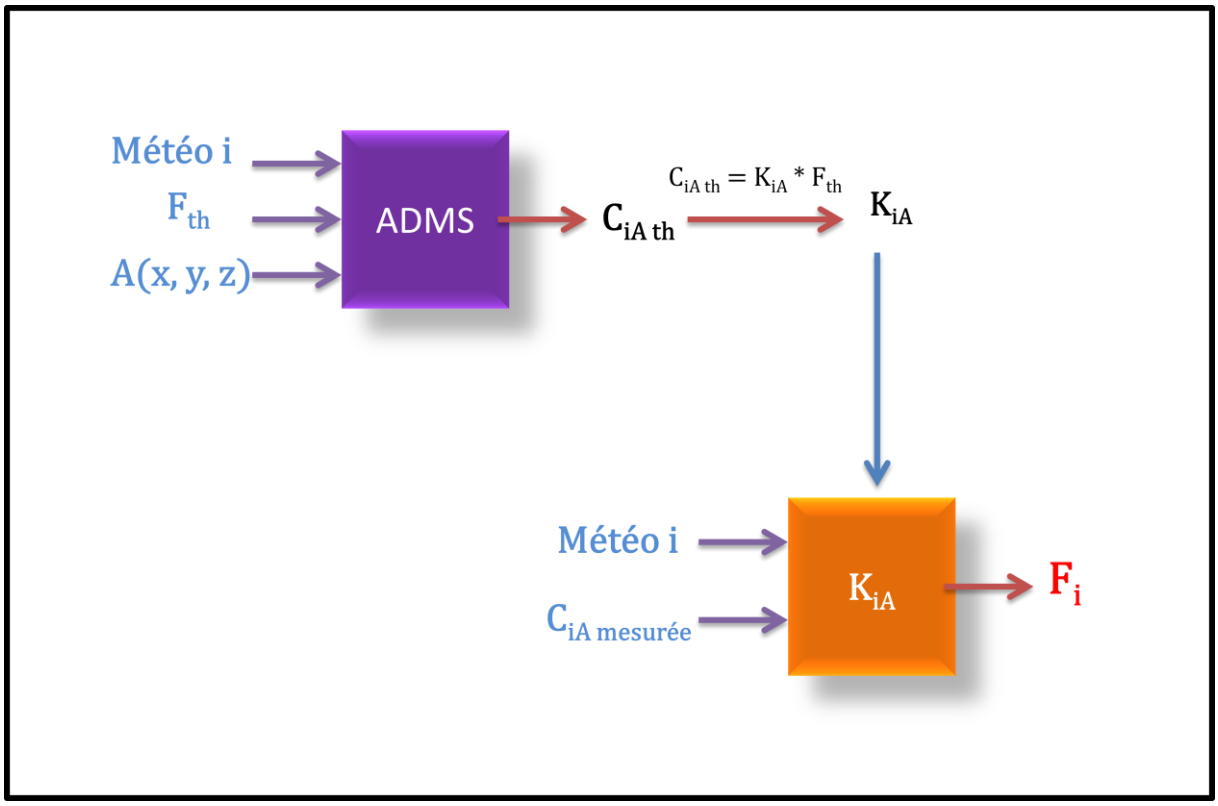


Figure 53 : Schéma explicatif de la méthode de calcul direct du flux d'émission surfacique du méthane en utilisant le coefficient de linéarité K spécifique pour une condition météorologique et un point de mesure

Dans cette étude et puisque des scénarios météorologiques représentatifs du site sont déterminés, il suffit donc de calculer un facteur K_i par scénario. Les conditions météorologiques de chaque scénario seront celles de son centroïde (conditions moyennes météorologiques). Un calcul complémentaire de $K_{i\,min}$ et $K_{i\,max}$ peut être réalisé pour chaque scénario pour étudier la sensibilité du facteur de linéarité.

Dans cette étude, la concentration atmosphérique du méthane est mesurée par la diode laser sur un trajet optique de 300 mètres, elle représente donc la valeur moyenne des concentrations en méthane sur ce trajet optique. Ainsi la concentration en méthane calculée à partir de la modélisation directe est obtenue en calculant la moyenne sur 11 points équidistants choisis sur le trajet optique de la diode laser. Cette concentration moyenne issue du modèle est comparée avec celle mesurée par la diode laser. Pour chaque condition météorologique i, un coefficient K_{ij} doit donc être calculé pour chaque j des 11 points. Soit K_{ij}, le coefficient pour chacun des 11 points sur le trajet optique de la diode. Pour un flux théorique F_{th} et une condition météorologique i, la concentration théorique pour le point j est donnée par :

$$C_{ij\,th} = F_{th} \,.\, K_{ij} \qquad \textbf{Équation 18}$$

La concentration moyenne sur le trajet optique de la diode $C_{i\ th}$ est calculée par:

$$C_{i\ th} = \frac{\sum_{j=1}^{j=N} C_{ij\ th}}{N} = \frac{F_{th} \sum_{j=1}^{j=N1} K_{ij}}{N} = \frac{F_{th}.\ K_{i\ total}}{N} = F_{th}.K_{im} \qquad \textbf{Équation 19}$$

Avec $K_{im} = K_{i\ total}/N$, $K_{i\ total} = \sum_{j=1}^{j=N} K_{ij}$ et N=11.

Donc un coefficient de linéarité moyen doit être déterminé pour chaque condition météorologique afin d'estimer le flux d'émission du méthane à partir d'une concentration mesurée par la diode laser et associée à une condition météorologique donnée i. Le flux d'émission surfacique du méthane sera calculé par :

$$F = (C_{i\ diode} - \text{bruit de fond}) / K_{i\ total} \qquad \textbf{Équation 20}$$

La Figure 54 présente une extension de la Figure 53 qui présente aussi le calcul d'un flux d'émission par régression mais lorsque C_{iA} n'est pas une concentration ponctuelle mais une moyenne de plusieurs concentrations ponctuelles (11 dans notre cas).

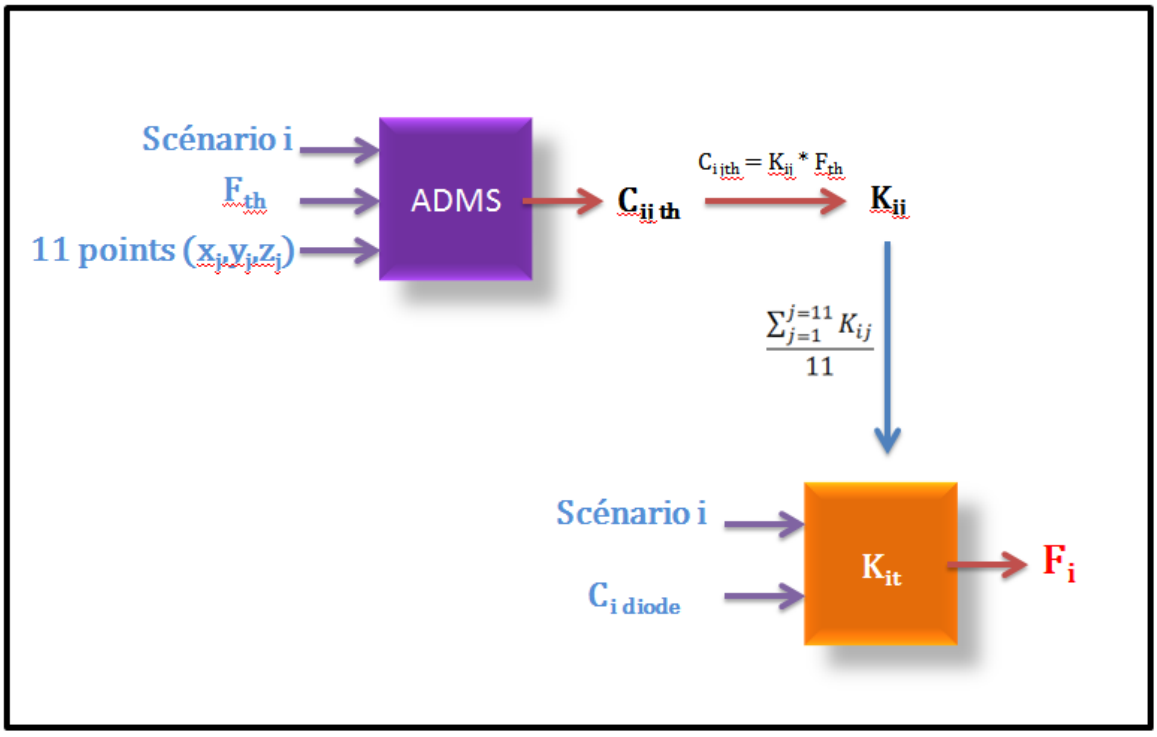


Figure 54 : Schéma explicatif de la méthode de calcul direct du flux d'émission surfacique du méthane en utilisant le coefficient de linéarité K à appliquer dans cette étude

Pour estimer l'émission surfacique du méthane sur le site de 'Séché Environnement' plusieurs étapes doivent être réalisées. Dans un premier temps, il faut :

- Identifier les valeurs des paramètres météorologiques qui caractérisent le centroïde de chaque scénario. Dans le but d'étudier la sensibilité du coefficient de linéarité K, les valeurs extrêmes min et max de chaque paramètre météorologique doivent aussi être identifiées pour chaque scénario.
- Lancer le modèle direct ADMS pour chaque scénario dans les conditions météorologiques du centroïde et celles extrêmes min et max pour un flux d'émission théorique fixe.
- Identifier les 11 concentrations modélisées sur le trajet optique de la diode laser et calculer le coefficient de linéarité moyen pour chaque scénario dans les trois conditions retenues (centroïde, min et max).

Après le calcul des coefficients de linéarité K pour chaque scénario météorologique, pour l'estimation du débit global du site, il faut :

- Filtrer les données 2013-2014 en fonction de la direction du vent : en conservant les données horaires pour lesquelles la diode laser est exposée à l'émission du site. On suppose que ces données représentent n % des données totales. Pour les autres directions ((100- n) %), le modèle direct donne une concentration relative nulle en méthane pour les 11 points positionnés sur le trajet optique de la diode laser puisque celle-ci se retrouve positionnée en amont de la source d'émission par rapport à ces directions de vents. Dans ces (100-n)% de cas, les émissions surfaciques ne peuvent pas être estimées,
- Parmi les n% de données retenues en fonction de la direction du vent (n %), on identifie la proportion de chacun des 4 scénarios météorologiques. On suppose que les scénarios 1, 2, 3 et 4 présentent respectivement les proportions a, b, c et d tel que a+b+c+d=1,
- Séparer les concentrations horaires en 4 groupes de 4 scénarios météorologiques et calculer les flux surfaciques horaires en méthane associés à chaque concentration horaire mesurée par la diode en utilisant le coefficient de linéarité K de chaque scénario. Un flux moyen par scénario sera déterminé après pour chacun des 4 scénarios. Ce flux moyen sera associé à un flux minimal et maximal en utilisant les valeurs de K calculées pour des conditions extrêmes.

- A partir des flux F_1, F_2, F_3 et F_4 calculés respectivement pour les scénarios 1, 2, 3 et 4, le flux d'émission surfacique du méthane pour la période qui représente n% du temps est calculé selon :

$$a.\ F_1 + b.\ F_2 + c.\ F_3 + d.\ F_4 \qquad \textbf{Équation 21}$$

L'application numérique de la méthode de régression est présentée ci-dessus. Seuls les premiers calculs sont réalisés en se basant sur les conditions météorologiques des centroïdes de chaque scénario, sans considérer les conditions météorologiques extrêmes pour l'étude de sensibilité.

Dans le modèle direct ADMS, le fichier météo fourni doit contenir un minimum des paramètres météorologiques qui sont : la température, la vitesse et la direction du vent, la radiation solaire et la LMO. Mais, les scénarios météorologiques déterminés sont caractérisés seulement par la LMO, la température et la classe de Pasquill. Dans le but de plus alimenter le modèle direct par d'autres paramètres météorologiques décrivant un scénario météorologique, pour chaque scénario l'individu dont les trois caractéristiques LMO, classe de Pasquill et température sont les plus proches de celles du centroïde donné par la classification hiérarchique est choisi pour représenter le scénario. Le Tableau 25 résume les caractéristiques de chaque scénario déterminées en se basant sur une heure réelle dont les valeurs de LMO, température et classe de Pasquill sont les plus proches aux centroïdes de chaque classe définie par la classification hiérarchique.

Tableau 25 : Caractéristiques météorologiques d'une heure réelle représentative de chaque scénario météorologique

scénario	température	vitesse de vent (m/s)	radiation solaire	LMO	Pasquill
1	3,3	2,3	30,6	-1068	4
2	13,9	4,3	100	-2220	4
3	9,7	0,9	0	7,1	6
4	15,3	1,9	322	-56	2

En utilisant les données du Tableau 25 avec une direction de vent moyenne de 45 degrés exposant la diode laser aux émissions du site en exploitation 'Cousinière', la modélisation directe est lancée pour chaque scénario en utilisant la source d'émission surfacique 'Cousinière' et un flux théorique de $1{,}00.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$. La valeur du flux théorique est choisie dans la gamme des flux déjà estimée par l'approche inverse pour les 4 scénarios météorologiques. Le coefficient K est calculé pour chaque scénario et pour les 11 points

choisis sur le trajet optique de la diode laser. Ensuite, un coefficient moyen est déterminé pour chaque scénario. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 26 et montrent que le coefficient de linéarité varie significativement entre les deux points extrême sur le trajet optique de la diode laser (émetteur et miroirs) pour la même condition météorologique : entre 585 et 1059 pour le scénario 2 par exemple. D'autre part et comme déjà mentionné, les conditions météorologiques qui influent directement sur la dispersion atmosphérique des polluants déterminent la relation linéaire qui existe entre les concentrations et le flux d'émission surfacique, ce coefficient varie d'un scénario à un autre entre 769 et 5808.

Tableau 26 : Coefficients de linéarité K calculés pour chaque scénario pour les 11 points choisis sur le trajet optique de la diode laser pour un flux d'émission fixe de 1,00 $.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$ et les coefficients moyens de chaque scénario

scénario	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**
	Concentration modélisée				**Coefficient de linéarité K**			
point 1	1,06	0,58	4,90	0,61	1061	585	4895	608
point 2	1,17	0,64	4,45	0,68	1170	643	4452	682
point 3	1,23	0,68	4,27	0,74	1233	677	4274	738
point 4	1,28	0,70	5,00	0,78	1279	702	4998	777
point 5	1,28	0,70	5,53	0,80	1277	700	5531	800
point 6	1,24	0,68	5,29	0,82	1242	680	5288	821
point 7	1,27	0,69	5,40	0,88	1268	693	5403	879
point 8	1,38	0,75	5,45	1,01	1380	753	5451	1009
point 9	1,63	0,89	5,96	1,24	1629	887	5964	1235
point 10	1,99	1,08	7,88	1,49	1989	1083	7880	1486
point 11	1,94	1,06	9,75	1,41	1944	1059	9751	1409
				scénario	**1**	**2**	**3**	**4**
				K moyen	**1407**	**769**	**5808**	**950**

Après le calcul du coefficient moyen des 11 points du trajet optique de la diode laser, ces coefficients seront appliqués sur des concentrations horaires réelles mesurées par la diode laser pour différents scénarios météorologiques et les flux instantanés horaires seront calculés. Ensuite, un flux moyen est déterminé pour chaque scénario.

Pour les données 2013- juin 2014, la diode laser est exposée à l'émission du site 'Cousinière' pour 31% du temps. Ce pourcentage est calculé après l'élimination des heures dont la vitesse de vent est inférieure à 0,1 m/s donc non représentative d'une direction précise. De plus, les périodes de non fonctionnement de la diode (C<1,5 ppm) sont éliminés.

Pour ces données qui représentent 31%, le flux surfacique associé à chaque concentration horaire du méthane est calculé en fonction du scénario météorologique auquel cette heure appartient et en utilisant le coefficient K déjà calculé pour chaque scénario dans le Tableau 26.

Le Tableau 27 présente la fréquence d'occurrence de chaque scénario météorologique dans la période d'étude (diode exposée et C >1,5 ppm) avec le flux moyen calculé pour chaque scénario. De plus, sont représentés les flux surfaciques calculés par approche inverse pour des concentrations extrêmes (Tableau 24).

Tableau 27 : Flux surfaciques moyens pour chaque scénario météorologiques calculés par la méthode régressive comparés aux flux surfaciques en méthane calculés par approche inverse pour des concentrations extrêmes (Tableau 24)

Scénario	fréquence (%)	Flux surfacique moyen ($g.s^{-1}.m^{-2}).10^{-4}$	Flux surfaciques par approche inverse Min-max ($g.s^{-1}.m^{-2}$) $.10^{-4}$
1	36,5	7,48	7,73-27,10
2	40,6	9,34	3,07-20,40
3	6,6	3,44	0,06-8,74
4	16,3	10,10	7,05-42,10

Avant d'estimer le flux d'émission totale pour cette période, les résultats du Tableau 27 valident toujours les résultats calculés par l'approche inverse qui montrent une influence non négligeable des conditions météorologiques sur les émissions surfaciques du méthane. Le flux d'émission est plus élevé pour le scénario 4 caractérisé par une atmosphère instable que celui du scénario 3 caractérisé par une atmosphère très stable. Le flux d'émission surfacique le plus faible est celui du scénario 3 avec une valeur de $3,44 .10^{-4} g.s^{-1}.m^{-2}$.

Par comparaison aux flux surfaciques en méthane déterminés par approche inverse, les flux moyens par régression appartiennent à l'intervalle min-max donné par l'approche inverse pour les scénarios 2, 3 et 4. Alors que la valeur moyenne du flux surfacique pour le scénario 1 est légèrement inférieure à la borne inférieure de l'intervalle des flux donné par l'approche inverse. A savoir que les valeurs des flux données dans le Tableau 24 par approche inverse sont calculées pour 3 heures seulement et pour des concentrations supérieures au bruit de fond. Cependant, par régression, le flux moyen par scénario est calculé pour toutes les

mesures horaires du méthane y compris les concentrations égales au bruit de fond pour lesquelles le flux estimé par modélisation est nul.

Afin d'estimer un flux d'émission global pour cette période, l'Équation 21 est appliquée et le flux total est donné par :

F_{total}= a. F_1 + b. F_2 + c. F_3 + d. F_4 = $8{,}388.10^{-4}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$=$3{,}0197.10^{-3}$ $kg.h^{-1}.m^{-2}$

Avec a=0,364 ; b=0,406 ; c= 0,066 et d=0,163.

$F_{1=}$ $7{,}48.10^{-4}$; F_2 =$9{,}34.10^{-4}$; F_3= $3{,}44.10^{-4}$; F_4= $10{,}01.10^{-4}$

Ce flux moyen est estimé pour seulement 31% alors que pour les autres 69% du temps, la diode laser n'est pas exposée aux émissions du site et les flux surfaciques ne peuvent pas être estimés. Une deuxième diode laser déjà proposée formera une solution pour estimer plus précisément une émission moyenne du site 'Cousinière'.

A titre d'information : Des valeurs des flux d'émission surfacique du méthane mesurés dans plusieurs ISDND en utilisant différentes techniques et méthodes de mesure mentionnées dans la littérature sont présentées dans la partie 3.6 du chapitre 1. Ces valeurs ne sont pas comparées à nos résultats à cause de la différence entre les périodes d'estimation.

4. Discussion et conclusion

Les résultats de la modélisation montrent la possibilité d'estimer les flux d'émission surfacique du méthane à partir des concentrations mesurées dans l'atmosphère et associées à différentes conditions météorologiques. Le modèle ADMS direct a été validé par comparaison entre ses réponses et des concentrations mesurées par la diode laser. Ensuite, un modèle inverse a été proposé et la robustesse de l'approche inverse a été validée par sa capacité à estimer pour des fortes et des faibles concentrations atmosphériques mesurées les flux surfaciques de méthane. Les flux estimés par l'approche inverse varient entre 6.10^{-4} et $4{,}21.10^{-3}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$ pour des concentrations atmosphériques qui varient entre 2 et 5,4 ppm avec un bruit de fond fixé à 1,7 ppm.

De plus, une deuxième méthode d'estimation des flux surfaciques a été proposée et est basée sur une approche statistique de régression linéaire entre le flux d'émission surfacique et la concentration mesurée en un point fixe pour une condition atmosphérique. Un flux d'émission

moyen pour chaque scénario météorologique est déterminé. Ensuite, le flux moyen total pour la période où la diode laser est exposée à l'émission est calculé, il est de $8{,}38.10^{-4}$ $g.s^{-1}.m^{-2}$, il représente le flux estimé pour 31% du temps de la période d'étude.

Les flux estimés par les deux méthodes inverse et de régression donnent des valeurs très proches et montrent l'influence des paramètres météorologiques sur la dispersion et l'émission surfacique de méthane : le flux d'émission est plus faible dans une atmosphère plus stable. Les résultats d'estimation des flux surfaciques présentés constituent des premiers résultats qui doivent être complétés afin d'évaluer le flux annuel moyen à partir de l'approche inverse et ainsi que d'obtenir les valeurs extrêmes du coefficient de linéarité K et les flux extrêmes moyens par régression.

Les résultats présentés montrent l'importance de placer une deuxième diode laser sur le site, plus précisément en Nord-Est de 'Cousinière'. Cette diode laser permettra de :

- estimer le bruit de fond pour certaines directions de vent en comparant des concentrations amont et aval des deux diodes,
- calculer un flux moyen pour une période plus représentative de l'année en élargissant la gamme de direction de vent pour laquelle une des deux diodes laser sera exposée aux émissions du site,
- estimer les émissions surfaciques de 'Mezerolles' qui aura une influence sur les concentrations mesurées par cette diode.

Comme déjà mentionné au début du chapitre 5, l'incertitude relative sur les concentrations modélisées par ADMS est estimée et non calculée dans ce travail. Cette incertitude doit être calculée en prenant en compte toutes les sources qui y interviennent pour estimer la concentration atmosphérique par le modèle de dispersion ADMS : topographie du site, sources d'émission, conditions météorologiques, etc.

Parmi les différents travaux mentionnés dans la littérature pour l'estimation des émissions surfaciques du méthane dans les ISDND. La méthode de la cartographie du panache radial (RPM) est utilisée par Babilotte et al. (2010) et EPA (2012). Cette méthode nécessite des concentrations mesurées par des chemins optiques multiples alors que la méthode proposée dans cette étude repose sur l'utilisation d'une seule mesure sur site.

Le modèle LandGEM (modèle du bilan de masse) proposé par US-EPA pour estimer l'émission surfacique du méthane surestime les émissions du méthane et des nouveaux calculs

des facteurs de correction pour différentes types des déchets sont proposés par certains auteurs (Sil et al., 2013). Les modèles du bilan de masse utilisées par l'ADEME en France pour des estimations des émissions du méthane nécessitent une connaissance très précise du site et des déchets : dimension, âge, quantité des déchets, composition exacte des déchets, conditions de dégradation et propriétés de la couverture, ce qui rend ces modèles difficilement applicables et à plusieurs sources d'incertitude ce qui n'est pas le cas dans la méthode proposée dans cette étude qui ne nécessite que la position et la surface de la source d'émission comme informations sur le site de stockage des déchets.

Di Bella et al. (2011) compare deux méthodes d'estimation des émissions surfaciques en méthane : les chambres à flux et le modèle LandGEM. Ils valident la surestimation des débits par le modèle LandGEM et les limites de la chambre à flux à prendre en compte les conditions météorologiques. D'autre part, 82 points de mesure on été réalisés afin d'estimer une émission globale du site en utilisant les chambres à flux. Ces mesures sont instantanées et pour des heures différentes, elles contribuent donc à une estimation d'émission pour la période de réalisation des 82 points de mesure qui n'est pas globale du site.

De plus, la méthode des gaz traceurs est utilisée par quelques études comme celle de Scheutz et al. (2011) pour estimer les émissions du méthane dans une ISDND en Danemark. Cette méthode est efficace dans le cas d'une estimation instantanée des émissions du méthane pour quelques heures mais pas pour une estimation annuelle ou des estimations surfaciques pour des longues périodes continues.

Dans cette étude, deux méthodes d'estimation des émissions ont été proposées : l'approche inverse et la méthode de régression linéaire. Ces méthodes présentent l'avantage d'accéder à une estimation du flux d'émission globale du site à partir d'une seule diode laser et en prenant en compte les conditions météorologiques. La méthode par approche inverse nécessite de calculer un flux d'émission pour plusieurs gammes de concentrations atmosphériques et pour chaque scénario météorologique, plusieurs simulations doivent être lancées dont le nombre dépend des intervalles de concentrations choisis et du nombre des scénarios météorologiques retenu. La méthode de régression linéaire est beaucoup plus rapide et simple à utiliser, elle peut être appliquée sans avoir accès au modèle de dispersion ADMS. Il suffit de grouper les concentrations horaires mesurées en fonction des scénarios météorologiques et de calculer les flux horaires en utilisant le coefficient de régression K et ensuite les flux moyens par scénario.

Le principal inconvénient de ces deux approches telles que décrites dans cette thèse est qu'elles ne permettent pas d'estimer le flux annuel global à partir d'une seule mesure fixe sur le site. C'est pourquoi, une des perspectives de ces travaux est d'installer une deuxième diode laser sur le site de manière à couvrir les directions de vent majoritaires et de calculer un flux d'émission moyen représentatif d'une période importante de l'année.

Conclusion générale et perspectives

VI. Conclusion générale et perspectives

Dans le but d'estimer les émissions surfaciques du biogaz issu d'une ISDND par modélisation de dispersion atmosphérique du méthane majoritairement présent dans le biogaz, plusieurs travaux ont été réalisés dans cette thèse. Ces travaux peuvent être résumés par trois grandes parties :

- Techniques et méthodes de mesure des concentrations atmosphériques en COV et en méthane sur le site,
- Influence des conditions météorologiques sur la dispersion atmosphérique et les émissions surfaciques du méthane et des COV,
- Méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane à partir des concentrations atmosphériques et dans différentes conditions météorologiques.

Pour ce qui concerne les mesures atmosphériques de méthane et des COV sur le site, les préleveurs passifs Radiello sont les plus répandus dans la littérature pour étudier la répartition spatiale des concentrations en COV. Cependant, ils sont généralement utilisés pour des longues durées de mesure (quelques jours à quelques mois) et dans différentes conditions météorologiques. Plusieurs tests d'influence de la durée d'échantillonnage et des conditions météorologiques sur le débit d'échantillonnage des COV (Radiello), plus précisément de la température, l'humidité et la vitesse de vent, ont été menés dans cette étude. Les résultats ont validé la possibilité d'échantillonner les COV, en utilisant les préleveurs Radiello, pour une faible durée d'échantillonnage de 9 heures. De plus, une influence importante de la vitesse de vent entre 2 et 7 $m.s^{-1}$ est identifiée pour tous les COV conduisant à une incertitude relative globale sur la concentration entre 18 et 54 % selon le COV considéré. Ces résultats ne sont pas concordantes à ceux donnés par les fournisseurs des préleveurs Radiello et par plusieurs travaux mentionnés dans la littérature en ce qui concerne la longue durée d'échantillonnage nécessaire pour les COV et l'influence de la vitesse de vent qui est considérée négligeable dans la majorité des études.

Concernant le méthane et contrairement aux résultats mentionnés dans la littérature selon lesquels il est impossible de l'échantillonner par des préleveurs passifs et/ou actifs à cause des faibles rendements d'adsorption et de désorption, une nouvelle méthode d'échantillonnage passif a été développée et validée au laboratoire (département SAGE,Ecole des Mines Douai)

dans cette étude. Cette méthode d'échantillonnage du CH_4 a été testée et utilisée sur le site industriel pour des mesures de la répartition spatiale des concentrations en méthane. Aucune influence de la vitesse de vent (dans la gamme des vitesses étudiée : entre 1 et 5 $m.s^{-1}$) n'est détectée sur le débit d'échantillonnage du méthane alors qu'une variation de 2 % du débit par degré de température est quantifiée. L'incertitude relative sur la concentration en méthane est estimée à 11 %.

Différents modèles de dispersion atmosphérique des polluants sont étudiés et un modèle type Gaussien ADMS 4,2 est finalement retenu pour cette étude du fait de sa simplicité, son faible temps de calcul et du jeu de données d'entrée facilement accessible et en nombre limité. Ensuite, les variables météorologiques les plus influentes sur la dispersion atmosphérique et l'émission surfacique sont déterminées : la vitesse et la direction de vent, la stabilité de l'atmosphère (représentée par les classes de Pasquill) et la température. Des tests d'influence réalisés sur ADMS ont montré un rôle important de la topographie, des caractéristiques du vent (vitesse et direction) et de LMO sur le panache de méthane estimé par ADMS et un impact direct moins important de la température et la pression atmosphérique.

Dans le but de valider le modèle de dispersion direct et d'estimer ensuite les flux d'émission surfacique pour les conditions météorologiques fréquemment rencontrées sur le site, l'identification des scénarios météorologiques représentatifs du site est réalisée. En utilisant la méthode de classification hiérarchique (Ward et distance euclidienne au carré) et des individus horaires caractérisés par 3 variables : LMO, classe de Pasquill et température, 4 scénarios sont identifiés : atmosphère neutre avec des températures faibles, atmosphère neutre avec des températures moyennes, atmosphère stable et atmosphère instable.

Suite à la réalisation de plusieurs campagnes de mesure de concentration suivie en continu (acquisition temporelle en un point) et d'un plan d'échantillonnage de la répartition spatiale des concentrations en COV et en méthane sur le site pour différentes conditions météorologiques, plusieurs conclusions sont retenues :

- Des faibles concentrations atmosphériques en COV sont mesurées sur le site seraient consécutives à des faibles émissions des COV à l'atmosphère par l'ISDND. De plus, la répartition spatiale des concentrations en COV et l'analyse des teneurs atmosphériques en fonction de la direction de vent montrent que les alvéoles de stockages de l'ISDND ne seraient pas la source principale des COV présents sur le site d'étude. Plusieurs sources à contributions différentes pour les COV majoritaires

mesurés peuvent être identifiées comme les bassins de traitement des lixiviats et l'environnement du site (axe routier, activité agricole et élevage, …).

- Les concentrations moyennes en méthane mesurées sur et au voisinage du site sont relativement faibles de l'ordre de 2,5 ppm et ont pour origine l'ISDND en exploitation comme source principale sur le site (suite à une analyse en fonction de la direction de vent).
- La comparaison entre les concentrations atmosphériques des COV (GC-compact C6-C12) et celles du méthane (analyseur CH_4/HCNM) mesurées en continu pour le même site et pour la même période de mesure ne permettra pas d'identifier de COV traceurs du méthane contenu dans le biogaz.
- L'analyse des concentrations en méthane obtenues par les mesures de concentration en continu pendant un an sur site (diode laser), en fonction des scénarios météorologiques déjà identifiés valide l'influence significative des conditions météorologiques et plus précisément de la stabilité de l'atmosphère sur les teneurs atmosphériques en méthane. La majorité des fortes concentrations identifiées pour des directions de vent ne positionnant pas l'appareil de mesure sous l'influence de l'ISDND, appartiennent au scénario stable caractérisé par des faibles vitesses de vent et une accumulation locale des polluants. Au contraire, le scénario à atmosphère instable est caractérisé par des faibles concentrations, pour toutes les directions de vent, liées à des fortes dispersions atmosphériques.
- Le modèle de dispersion atmosphérique retenu pour cette étude (ADMS) a été validé suite à une comparaison entre les concentrations en méthane modélisées et celles mesurées sur le site. Cette validation comprend deux parties : une validation de la répartition spatiale des concentrations et une validation de la dynamique temporelle des teneurs atmosphériques en méthane.

Enfin, dans cette étude ont été proposées deux méthodes d'estimation des émissions surfaciques du méthane à partir des concentrations atmosphériques mesurées et pour différentes conditions météorologiques : méthode par approche inverse et méthode par régression linéaire. Les deux méthodes se basent sur le modèle de dispersion atmosphérique choisi ADMS et ne permettent l'estimation du flux d'émission de méthane que pour les conditions de vent positionnant le capteur (diode laser) sous l'influence de l'ISDND en exploitation (31 % du temps dans cette étude). De plus, les deux méthodes proposées ne permettent pas d'estimer les émissions du site fermé, son influence sur les concentrations

mesurées par la diode laser étant négligeable compte tenu de sa localisation par rapport au site en exploitation.

La méthode par approche inverse repose sur une estimation d'un flux d'émission surfacique du méthane, pour une concentration horaire mesurée associée aux conditions météorologiques réelles. Cette méthode consiste à minimiser l'erreur quadratique entre la concentration calculée par ADMS pour un flux d'émission donné et celle mesurée sur site dans les mêmes conditions de dispersion. Pour une estimation d'un flux moyen pour l'ensemble des conditions météorologiques représentées par les différents scénarios, un flux surfacique par scénario est calculé pour chaque gamme de concentrations en méthane mesurées dans l'atmosphère du site. Les gammes de concentrations sont choisies par l'utilisateur et dépendent de la concentration minimale et maximale mesurée sur le site. La seconde approche repose sur la méthode de régression et se base sur la relation linéaire qui existe entre la concentration calculée en un point géodésique et le flux d'émission dans des conditions météorologiques données. Dans ce cas, il suffit de déterminer le coefficient de régression pour les différents scénarios météorologiques et de l'appliquer aux concentrations mesurées sur le site pour estimer les flux d'émission surfacique correspondant. Cette méthode nécessite moins de temps de calcul que la méthode par approche inverse et offre une simplicité dans l'estimation directe du flux d'émission par une concentration mesurée connue et des conditions météorologiques déterminées.

Les flux d'émission surfacique estimés en utilisant les deux méthodes sont comparables et confirment l'influence des conditions météorologiques sur l'émission surfacique du méthane. En effet, les valeurs de flux minimaux sont estimées pour des conditions d'atmosphère stable à faibles vitesses de vent et fortes pressions atmosphériques. La principale limite de ces deux méthodes est la nécessité d'avoir accès à des mesures de concentrations atmosphériques du méthane en continu sur au moins un deuxième point géodésique du site pour accéder à l'estimation du flux d'émission dans toutes les directions de vent. Cela nécessiterait d'installer un deuxième appareil de mesure (diode laser) en parallèle avec la première diode déjà présente sur le site, afin d'accéder à une estimation d'un flux moyen annuel.

De ce travail réalisé pendant trois ans, plusieurs perspectives peuvent être dégagées pour compléter les résultats et améliorer la robustesse de la méthode développée. Les principales perspectives de ce travail sont :

- Réaliser plusieurs campagnes de mesure de la répartition spatiale des concentrations en méthane par échantillonnage passif dans différentes conditions météorologiques et utiliser ces résultats pour compléter la partie de validation du modèle gaussien ADMS proposée et commencée dans cette étude.
- Réaliser un calcul détaillé permettant d'estimer une incertitude relative sur les concentrations en méthane modélisées par le modèle gaussien ADMS. Ce calcul prendra en compte toutes incertitudes sur les données d'entrée de la simulation ADMS permettant de calculer la concentration atmosphérique du méthane.
- Compléter le travail déjà commencé sur l'estimation d'un flux surfacique moyen du méthane par la méthode d'approche inverse en calculant un flux moyen pour différentes gammes de concentrations mesurées sur le site pour chaque scénario métrologique et un flux global moyen pour la durée d'exposition de la diode laser aux émissions de l'ISDND. Ces flux (moyens par scénario et flux global) seront comparés ensuite à ceux calculés par la méthode de régression linéaire.
- Calculer les extrema (min, max) des coefficients de régression linéaire pour chaque scénario météorologique, et, étudier donc la variabilité des flux d'émission en méthane pour chaque scénario météorologique en fonction des conditions météorologiques extrêmes.
- Installer une deuxième diode laser sur le site de mesure (en Nord-Est de site en exploitation) afin d'estimer le bruit de fond du méthane, calculer le flux d'émission du méthane pour une période plus représentative de l'année sur l'ensemble des directions de vent, et, estimer les émissions de l'ISDND fermée (proche de la nouvelle diode laser).
- Estimer le flux d'émission surfacique du méthane en utilisant la répartition spatiale des concentrations en méthane mesurées par l'échantillonnage passif, et, comparer ce flux avec celui estimé à partir des mesures de la diode laser pour les mêmes périodes de mesure donc pour les mêmes conditions météorologiques.

Bibliographie

ACEVEDO, R. ; LI, H. ; XIN, H. ; ROBERTS, S. 2009. Evaluation of a flux chamber for assessing gaseous emissions and treatment effects of poultry manure. *Proceedings Annual International Meeting of the American Society of Agricultural and Biological Engineers, ASABE, Reno,* NV, USA, Paper No. 09-6362.

ADEME. 2007. *Biogaz issu de la mise en décharge : comment optimiser son captage*. ISBN 978-2-86817-870-7.

ADEME. Septembre 2010. *Guide pour la mesure des émissions diffuses de methane des isdnd par la methode lidar, a absorption differentielle (dial).* Etude (N° de contrat : 0906C0021) réalisée pour le compte de l'ADEME par le Centre de Recherche sur la Propreté et l'Energie (CRPE) de Veolia Environnement. http://optigede.ademe.fr/sites/default/files/documents/DiAL_Guide_pratique0906C0021.pdf

ADIANA, M.A. ; MAZURA, M.P. 2011. Study on Senna alata and its different extracts by Fourier transform infrared spectroscopy and two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Structure,* 991 (1–3), 84–91.

AMINI, H.R. ; REINHART, D.R. ; MACKIE, K.R. 2011. Determination of first-order landfill gas modeling parameters and uncertainties. *Waste Management,* 32, 305–316.

AMINI, H.R. ; REINHART, D.R. ; NISKANEN, A. 2013. Comparison of first-order-decay modeled and actual field measured municipal solid waste landfill methane data. *Waste Management,* 33 (12), 2720–2728.

BABILOTTE, A. ; LAGIER, T. ; FIANI, E. ; TARAMINI, V. 2010. Fugitive methane emissions from landfills: field comparison of five methods on a French landfill. *Journal environmental engineering,* 136, 777–784.

BADJAGBO, K. ; SAUVÉ, S. ; MOORE, S. 2007. Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs . *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26 (9), 931–940.

BAIN, W.G. ; HUTYRA, L. ; PATTERSON, D.C. ; BRIGHT, A.V. ; DAUBE, B.C. ; MUNGER, J.W. ; WOFSY, S.C. 2005. Wind induced error in the measurement of soil respiration using closed dynamic chambers. *Agricultural and Forest meteorology,* 131, 225-232.

BAMBERGER, I. ; STIEGER, J. ; BUCHMANN, N. ; EUGSTER, W. 2014. Spatial variability of methane: Attributing atmospheric concentrations to emissions. *Environmental Pollution,* 190, 65–74.

BARAD, M.L. 1958. Project Prairie Grass, a Field Program in Diffusion. *Report AFCRC- TR-58-235. Geophys. Res. 59 (1 et 2). U.S. Air, Force CamBridge Research Center.*

BARLAZ, M. ; CHANTON, J. ; GREEN, R. 2009. Controls on landfill gas collection efficiency: instantaneous and lifetime performance. *Journal of the Air and Waste Management Association,* 59 (12), 1399–1404.

BATTERMAN, S. ; METTS, T. ; KALLIOKOSKI, P. 2002. Diffusive uptake in passive and active adsorbent sampling using thermal desorption tubes. *Journal of Environmental Monitoring,* 4, 1397-1405.

BELLASIO, R. ; SCARPATO, S. ; BIANCONI, R. ; ZEPPA, P. 2012. APOLLO2, a new long range Lagrangian particle dispersion model and its evaluation against the first ETEX tracer release. *Atmospheric Environment,* 57, 244–256.

BOGNER, J. ; SPOKAS, K. 1993. Landfill methane: Rates, fates, and roles in global carbon cycle. *Chemosphere,* 26 (1-4), 369-386.

BOLDUC, J.-Ph. et LATEB, M. 2008. *Cours : Couche Limite Micro-météorologique Sca7025,* UQUAM (Université de Québec à Montréal).

BRIGGS, G.A. 1985. Analytical parameterizations of diffusion – the convective boundary layer. *Journal of Climate and Applied Meteorology,* 14, 1167–1186.

BROWN, R.D. ; MARTIN, Y.C. 1997. The information content of 2D and 3D structural descriptors relevant to ligand–receptor binding. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 37, 1–9.

BRUCE, H. ; SHORES, R. ; THOMA, E. Using Tunable Diode Lasers to Measure Emissions from Animal Housing and Waste Lagoons. *National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711*.

BRUNO, P. ; CASELLI, M. ; DE GENNARO, L. ; TUTINO, M. 2006. High special resolution monitoring of benzene and toluene in the urban area of Trantp (Italy). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 54, 177-187.

BUKOWSKI, J. A. ; ROBSON, M. G. ; BUCKLEY, B. T. ; RUSSELL, D. W. ; MEYER, L. W. 1996. Air levels of volatile organic compounds following indoor application of an emulsifiable concentrate insecticide. *Environmental Science and Technology*, 30 (8), 2543-2546.

CERC. 2009. ADMS 4.04 User Guid, *Cambridge Environmental Research Consultants (CERC).*

CHEN, I.-Ch. ; HEDGE, U. ; CHANG, Ch.-H. ; YANG, Sh.-Sh. 2008. Methane and Carbon dioxide emissions from closed landfill in Taiwan. *Institute of Microbiology and Biochemistry, and Department of Biochemical Science and Technology, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan*, 70 (8), 1484–1491.

CHILDERS, J. W. ; THOMPSON Jr, E. L. ; HARRIS, D. B. ; KIRCHGESSNER, D. A. ; CLAYTON, M. ; NATSCHKE, D. F. ; PHILLIPS, W. J. 2001. Multi-pollutant concentration measurements around a concentrated swine production facility using open-path FTIR spectrometry. *Atmospheric Environment*, 35 (11), 1923-1936.

CHIRIAC, R. E. ; LORNAGE, R. ; FINE, L. ; CARRE, J. ; GASS, J. L. ; LAGIER, T. 2007. Development of a pre-concentrator-thermo-desorber/micro-gas chromatograph/mass

spectrometer coupling for on-site analyses of emissions of volatile organic compounds from landfills. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* 87 (1), 43-55.

COCHEO, V. ; BOARETTO, C. ; SACCO, P. 1996. High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American industrial Hygiene Association Journal*, 57, 897-904.

COCHEO, C. ; BOARETTO, C. ; PAGANI, D. ; QUAGLIO, F. ; SACCO, P. ; ZARATIN, L. ; COTTICA, D. 2009. Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler Radiello® compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements. *Journal of Environmental Monitoring,* 11 (2), 297-306.

CONNAN, O. ; SOLIER, L. ; HÉBERT, D. ; MARO, D. ; LAMOTTE, M. ; VOISEUX, C. ; LAGUIONIE, P. ; CAZIMAJOU, O. ; LE CAVELIER, S. ; GODINOT, C. ; MORILLON, M. ; THOMAS, L. ; PERCOT, S. 2014. Near-field krypton-85 measurements in stable meteorological conditions around the AREVA NC La Hague reprocessing plant: estimation of atmospheric transfer coefficients. *Journal of Environmental Radioactivity,* 137, 142-149.

CONNAN, O. ; SMITH, K. ; ORGANO, C. ; SOLIER, L. ; MARO, D. ; HÉBERT, D. 2013. Comparison of RIMPUFF, HYSPLIT, ADMS atmospheric dispersion model outputs, using emergency response procedures, with ^{85}Kr measurements made in the vicinity of nuclear reprocessing plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 124, 266-277.

CZEPIEL, P.M. ; MOSHER, B. ; HARRISS, R.C. ; SHORTER, J.H. ; MCMANUS, J.B. ; KOLB, C.E. ; ALLWINE, E. ; LAMB, B.K. 1996. Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods. *Geophysical Research* 101, 16711–16719.

CZEPIEL, P.M. ; SHORTER, J.H. ; MOSHER, B. ; ALLWINE, E. ; MCMANUS, J.B. ; HARRISS, R.C. ; KOLB, C.E. ; LAMB, B.K. 2003. The influence of atmospheric pressure on landfill methane emissions. *Waste Management*, 23, 593–598.

DAVOLI, E. ; GANGAI, M.L. ; MORSELLI, L. ; TONELLI, D. 2003. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51, 357–368.

DE BLAS, M. ; NAVAZO, M. ; ALONSO ; L. ; DURANA, N. ; IZA, J. 2011. Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems. *Science of The Total Environment,* 409 (24), 5459–5469.

DESAUZIERS, V. 2009. Analyse des COV en traces dans l'air. *Ecole des mines d'Alès (site de Pau), laboratoire Génie de l'environnement industriel.* Référence G1634.10.

DESIATO, F. 1993. APOLLO, A Lagrangian Model for the Study of the Long Range. Transport of Atmospheric Pollutants. *Rapport: ENEA-RT-DISP-93-2.* http://hdl.handle.net/10068/297512.

DETTMER, K. ; ENGEWALD, W. 2002. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile desorption of volatile organic compounds. *Analytical Bionalytical Chemistry,* 373, 490-500.

DI BELLA, G. ; DI TRAPANI, D. ; VIVIANI, G. 2011. Evaluation of methane emissions from Palermo municipal landfill: Comparison between field measurements and models. *Waste Management,* 31, 1820-1826.

DIAF, N. ; BOUCHAOUR, M. ; MERAD, L. ; BENYOUCEF, B. 2003. Paramètres influençant la dispersion des polluants gazeux. *Rev. Energ. Ren. : ICPWE ,* 130-142.

DINCER, F. ; ODABASI, M. ; MUEZZINOGLU, A. 2006. Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A,* 1122 (1-2), 222-229.

DOURY, A. 1981. Le vadémécum des transferts atmosphériques. *Rapport n°CEA-DSN-440 CEA.*

DOURY A. 1972. Une méthode de calcul pratique et générale pour la prévision numérique des pollutions véhiculées par l'atmosphère. *Rapport n°CEA-R-4280.CEA*.

DOWNS, G.M. ; WILLETT, P. ; FISANICK, W. 1994. Similarity searching and clustering of chemical-structure databases using molecular property data. *Journal of* Chemical Information *and* Computer *Sciences,* 34, 1094–1102.

DUMAZET, G. 2009. Le méthane, qu'est-ce que c'est? *Geo (Geo.fe).* http://www.geo.fr/environnement/les-mots-verts/methane-gaz-effet-de-serre-45778.

DURANA, N. ; NAVAZO, M. ; GOMEZ, M.C. 2006. Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: main results and contribution of non-traffic sources. *Atmospheric Environment,* 40, 2860–2872.

DURIF, M. ; CLINCKE, A.-S. ; FRABOULET, I. ; GAUTIER, F. ; QUERON, J. ; ZDANEVITCH, I. 2011. Métrologie des émissions diffuses de poussières et de gaz - flux et composition - des centres de traitement ou stockage de déchets et des sites pollués état des connaissances. *Etude réalisée par INERIS, n°08-0137/1A.* http://www.record-net.org/storage/etudes/08-0137-1A/rapport/Rapport_record08-0137_1A.pdf

FANG, J. J. ; YANG, N. ; CEN, D. Y. ; SHAO, L. M. ; HE, P. J. 2012. Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. *Waste Management,* 32 (7), 1401-1410.

GAETANO, D. B. ; DANIELE, D.T. ; GASPARE, V. 2011. Evaluation of methane emission from Palermo municipal landfill: Comparison between field measurements and models. *Waste Management,* 31, 1820-1826.

GALLE, B. ; SAMUELSSON, J. ; SVENSSON, B.H. ; BORJESSON, G. 2001. Measurements of methane emissions from landfills using a time correlation tracer method based on FTIR absorption spectroscopy. *Environmental Science* & *Technology*, 35 (1), 21–25.

GALLEGO, E. ; ROCA, F. J. ; PERALES, J. F. ; GUARDINO, X. 2011. Evaluation of the effect of different sampling time periods and ambient air pollutant concentrations on the performance of the Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs by TD-GC/MS. *Journal of Environmental Monitoring* , 13 (9), 2612-2622.

GALLEGO, E. ; ROCA, F.J. ; PERALES, J.F. ; SANCHEZ, G. ; ESPLUGAS, P. 2012. Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS. *Waste Management*, 32, 2469–2481.

GAO, F. ; YATES, S.R. ; YATES, M.V. ; GAN, J. ; ERNST, F.F. 1997. Design, Fabrication, and Application of a Dynamic Chamber for Measuring Gas Emissions from Soil. *Environmental Science & Technology*, 31, 148-155.

GILLIS, A. ; MILLER, D.R. 2000. Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber. *Science of the Total Environment*, 260, 18-189.

GODBOUT, S. ; PHILLIPS, V.R. ; SNEATH, R.W. 2006. Passive Flux Samplers to measure Nitrous Oxide and Methane Emissions from Agricultural Sources, Part 1& Part 2. *Biosystems Engineering*, 94 (4), 587–596.

GOSTELOW, P. ; LONGHURST, P. ; PARSONS, S.A. ; STUETZ, R.M. 2003. Sampling for measurement of odours. *Scientific and Technical Report. No. 17.* http://www.iwapublishing.com/pdf/contents/isbn1843390337_contents.pdf

HAGE, K.D. ; BROWN, P.S. 1965. Particle Fallout and Dispersion in the atmosphere. *Quarterly report n°2.SC-CR-66-2010. Sandia Corporation,Albuquerque, New Mexico.*

HARPER, M. 2000. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, 885 (1-2), 129-151.

HASHMONAY, R.A. ; YOST, M.G. ; WU, C.F. 1998. Ambient gaseous leak detection using radial scanning computed tomography and optical remote sensing. *Proceedings of SPIE Environmental Monitoring and Remediation Technologies Conference,* Boston, MA, SPIE 3534, 126-132.

HASHMONAY, R.A. ; YOST, M.G. ; WU, C.F. 1999. Computed tomography of air pollutants using radial scanning path-integrated optical remote sensing, *Atmospheric Environment,* 33 (2), 267-274.

HEGDE, U. ; CHANG ; T.-CH. ; YANG, Sh.-Sh. 2003. Methane and carbon dioxide emissions from Shan-Chu-Ku landfill site in northern Taiwan. *Chemosphere,* 52 (8), 1275–1285.

HIRTL, M. ; BAUMANN-STANZER, K. 2007. Evaluation of two dispersion models (ADMS-Roads and LASAT) applied to street canyons in Stockholm, London and Berlin. *Atmospheric Environment,* 41 (28), 5959-597.

HSIEH, Ch.-Ch. ; TSAI, J.-H. 2003. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere,* 50 (4), 545–556.

HUDSON, N. ; AYOKO, G.A. ; DUNLOP, M. ; DUPEROUZEL, D. ; BURRELL, D. ; BELL, K. ; GALLAGHER, E. ; NICHOLAS, P. ; HEINRICH, N. 2009. Comparison of odour emission rates measured from various sources using two sampling devices. *Bioresource Technology,* 100, 118–124.

IPCC, 2007. SOLOMON, S. ; QIN, D. ; MANNING, M. ; CHEN, Z. ; MARQUIS, M. ; AVERYT, M. ; TIGNOR MILLER, (Eds.) H.L. 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment. *Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IRITZ, Z. ; LINDROTH, A. ; GÄRDENÄS, A. 1997. Open ventilated chamber system for measurements of H2O and CO2 fluxes from the soil surface. *Soil Technology,* 10, 169-184.

ITO, A. ; TAKAHASHI, I. ; NAGATA, Y. ; CHIBA, K. ; HARAGUCHI, H. 2001. Spatial and temporal characteristics of urban atmospheric methane in Nagoya City, Japan:: an assessment of the contribution from regional landfills. *Atmospheric Environment*, 35 (18), 3137–3144.

JACOB, V. ; DENIS, I. et FOSTER P. 1998. La métrologie des composés Organiques Volatils (COV) : méthodes et difficultées. *Groupe de recherche sur l'environnement et la chimie appliquée,* université joseph fourier, grenoble, France, N°9.

JAFFRIN, A. ; BENTOUNES, N. ; JOAN, A.M. ; MAKHLOUF, S. 2003. Landfill Biogas for heating Greenhouses and providing Carbon Dioxide Supplement for Plant Growth. *Biosystems Engineering,* 86 (1), 113–123.

JIANG, K. ; KAYE, R. 1996. Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from areal sources. *Water Science and Technology,* 34 (3-4), 583-589.

JONAS, C. C. ; MARCO, T. V. ; DAVIDSON, M. M. 2007. Comparison between Eulerian and Lagrangian semi-analytical models to simulate the pollutant dispersion in the PBL. *Applied Mathematical Modelling*, 31, 120–129.

JOURDAIN, F. 2007. Modélisation des transferts atmosphériques des polluants. Base documentaire 'Innovations en environnement'. *Techniques de l'ingénieur*. http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-environnement-42517210/modelisation-des-transferts-atmospheriques-de-polluants-in65/

JOURDAIN, F. Février 2010. Phénoménologie et modélisation des transferts de polluants dans l'atmosphère : Application aux besoins du CEA de CADARACHE. *Journée de modélisation*. https://www.eccorev.fr/IMG/pdf/jourdain_mod2010.pdf

KIM, K. H. ; SHON, Z. H. ; KIM, M. Y. ; SUNWOO, Y. ; JEON, E. C. ; HONG, J. H. 2008. Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility. *Journal of Hazardous Materials,* 150 (3), 754-764.

KIM, K.-H. ; KIM, M.-Y. 2002. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmospheric Environment,* 36 (14), 2433–2446.

KOSTEREV, A.A. ; CURL, R.F. ; TITTEL, F.K. ; GMACHL, C. ; CAPASSO, F. ; SIVCO, D.L. ; BAILLARGEON, J.N. ; HUTCHINSON, A.L. ; CHO, A.Y. 1999. Methane concentration and isotopic composition measurements with a mid-infrared quantum-cascade laser. *Optics letters,* 24, 1762–1764.

KOT-WASIK, A. ; ZABIEGAŁA, B. ; URBANOWICZ, M. ; DOMINIAK, E. ; WASIK ; A. ; NAMIEŚNIK, J. 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta,* 602, 141–163.

LAMB, B.K. ; MCMANUS, J.B. ; SHORTER, J.H. ; KOLB, C.E. ; MOSHER, B. ; ALLWINE, E. ; BLAHA, D. ; WESTBERG, H.A.L. ; ZIMMERMAN, P.A.T. 1995. Development of atmospheric tracer methods to measure methane emissions from natural-gas facilities and urban areas. *Environment Science Technology,* 29 (6), 1468–1479.

LAN, T. T. N. ; BINH, N. T. T. 2012. Daily roadside BTEX concentrations in East Asia measured by the Lanwatsu, Radiello and Ultra I SKS passive samplers. *Science of the Total Environment,* 441, 248-257.

LANER, D. ; CREST, M. ; SCHARFF, H. ; MORRIS, J.W.F. ; BARLAZ, M.A. 2012. A review of approaches for the long-term management of municipal solid waste landfills. *Waste Management,* 32, 498–512.

LANGNER, J. ; ROBERTSON, L. ; PERSSON, C. ; ULLERSIG, A. 1998. Validation of the operational emergency response model at the Swedish meteorological and hydrological institute using data from ETEX and the Chernobyl accident. *Atmospheric Environment,* 32, 4325–4333.

LE CLOIREC, P. 1998. Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement. *Lavoisier TEC & DOC,* ISBN : 2-7430-0232-8.

LEE, J. ; HWANG, S. ; LEE, D. ; HEO, G. 2002. Determination of volatile organic compounds (VOCs) using Tedlar bag/solid-phase micro extraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/GC/MS) in ambient and work place air. *Bulletin of the Korean Chemical Society,* 23 (3), 488-496.

LEROY, C. ; MARO, D. ; HÉBERT, D. ; SOLIER, L. ; ROZET, M. ; LE CAVELIER, S. ; CONNAN, O. 2010. A study of the atmospheric dispersion of a high release of krypton-85 above a complex coastal terrain, comparison with the predictions of Gaussian models (Briggs, Doury, ADMS4*). Journal of Environmental Radioactivity,* 101 (11), 937–944.

LEYRIS, C. ; GUILLOT, J. M. ; FANLO, J. L. ; POURTIER, L. 2005. Comparison and development of dynamic flux chambers to determine odorous compound emission rates from area sources. *Chemosphere,* 59 (3), 415-421.

LHUILLIER, F. ; MOULUT, O. ; PROTOIS, J.C. 2000. Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques. *INRSA Cahier de notes documentaire A hygiène et sécurité du travail,* 179, 15-28.

LINDBERG, S.E. ; BROOKS, S. ; LIN, C-J. ; SCOTT, K.J. ; LANDIS, M.S. ; STEVENS, R.K. ; GOODSITE, M. ; RICHTER, A. 2002. The dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic atmosphere at polar sunrise. *Environmental Science and Technology*, 36, 1245–1256.

LOUBET, B. ; CELLIER, P. ; FLURA, D. ; GÉNERMONT, S. 1999 (a) An Evaluation of the Wind-tunnel Technique for Estimating Ammonia Volatilization from Land: Part 1. *Analysis and Improvement of Accuracy. Journal of Agriculture Engineering Research,* 72, 71-81.

LOUBET, B. ; CELLIER, P. ; GÉNERMONT, S. ; FLURA, D. 1999 (b) An Evaluation of the Wind-tunnel Technique for Estimating Ammonia Volatilization from Land: Part 2. *Influence of the Tunnel on Transfer Processes. Journal of Agriculture Engineering Research,* 72, 83-92.

LUTMAN, E.R. ; JONES, S.R. ; HILL ; R.A. ; MCDONALD, P. ; LAMBERS, B. 2004. Comparison between the predictions of a Gaussian panache model and a Lagrangian particle dispersion model for annual average calculations of long-range dispersion of radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivityn,* 75, 339–355.

MANNA, L. ; ZANETTI, M.C. ; GENON, G. 1999. Modeling biogas production at landfill site. *Resources, Conservation and Recycling,* 26 (1), 1–14.

MAO, Z. ; DEMIRGIAN, J.C. 1995. Development of calibration standards for Fourier transform infrared spectrometer in continuous monitoring of incinerator emissions. *Waste Management,* 15, 233–241.

MARTIN, N. ; MARLOW, D.J. ; HENDERSON, M.H. ; GOODY, B.A. ; QUICEY, P.G. 2003. Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers. *Atmospheric Anvironment,* 37, 871-879.

MASON, J. B. ; FUJITA, E. M. ; CAMPBELL, D. E. ; ZIELINSKA, B. 2011. Evaluation of passive samplers for assessment of community exposure to toxic air contaminants and related pollutants. *Environmental Science and Technology,* 45 (6), 2243-2249.

MATISOVA, E. ; and SKRABOKAVA, S. 1995. Carbon sorbent and their utilization for preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 707, 145-179.

MCGARVEY, L. ; SHORTEN, C. 2000. The effects of adsorption on the reusability of Tedlar (R) air sampling bags. American Industrial Hygiene *Association Journal,* 61 (3), 375-380.

MELLQVIST, J. ; SAMUELSSON, J. ; GALLE, B., KIHLMAN, M. 2006. The solar occultation flux method, a new technique to quantify fugitive VOC emissions. In Proceedings of CEM 2006. "*7th International Conference on Emission Monitoring",* Paris.

MØNSTER, J.G. ; SAMUELSSON, J. ; KJELDSEN, P. ; RELLA, Ch.W. ; SCHEUTZ, Ch. 2014. Quantifying methane emission from fugitive sources by combining tracer release and downwind measurements – A sensitivity analysis based on multiple field surveys. *Waste Management,* 34 (8), 1416–1428.

MORCET, M. ; ARAN, C. ; BOGNER, J. ; CHANTON, J. ; SPOKAS, K. ; HEBE, I. October 2003. Methane masse balance: A review of field results from three French landfill case studies. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium.* S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

MORENO, A.I. ; ARNÁIZ, N. ; FONT, R. ; CARRATALÁ, A. 2014. Chemical characterization of emissions from a municipal solid waste treatment plant. *Waste Management*, 34 (11), 2393–2399.

MÜLLER, E. ; FORD, R. ; HORT, M. ; HUGGETT, L. ; RILEY, G. ; THOMSON, D. 2013. Parallelisation of the Lagrangian atmospheric dispersion model NAME. *Computer Physics Communications,* 184 (12), 2734–2745.

NADEZHDINSKII, A. ; BEREZIN, A. ; CHERNIN, S. ; ERSHOV, O. ; KUTNYAK, V. 1999. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55 (10), 2083–2089.

NAMIESNIK, J. ; ZABIEGALA, B. ; KOT-WASIK, A. ; PARTYKA, M. ; WASIK, A. 2005. Passif sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 279-301.

NASTEV, M. ; THERRIEN, R. ; LEFEBVRE, R. ; GELINAS, P. 2001. Gas production and migration in landfills and geological materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, 52, 187–211.

NAVAZO, M. ; DURANA, N. ; ALONSO, L. et al. 2008. High temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study. *Environmental Monitoring* and *Assessment*, 136, 53–68.

NAVAZO, M. ; DURANA, N. ; ALONSO, L. et al. 2003. Volatile organic compounds in urban and industrial atmospheres: measurement techniques and data analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83, 199–217.

ONERC. 2009. Changement climatique : couts des impacts et pistes d'adaptation. ISBN :978-2-11-007803-2.
http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport_onerc_3_FRA_vf.pdf.

OONK, H. 2010. Literature review: methane from landfills. Sustainable Landfill Foundation. <http://www.sustainablelandfillfoundation.eu/> (accessed 02.13).

ORZI, V. ; CADENA, E. ; D'IMPORZANO, G. ; ARTOLA, A. ; DAVOLI, E. ; CRIVELLI, M. ; ADANI, F. 2010. Potential odour emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: relationship with process and biological stability parameters. *Bioresource Technology,* 101, 7330–7337.

PARKER, D. ; COLE, N. ; CASEY, K. ; GALVIN, G. ; ORMEROD, R. ; PARIS, C. ; CARAWAY, E. ; RHOADES, M. 2009. Wind tunnels vs. flux chambers: area source emission measurements and the necessity for VOC and odour correction factors. *Proceedings 19th International Clean Air and Environment Conference,* Perth, Western Australia.

PARKES, A. M. ; FAWCETT, B. L. ; AUSTIN, R. E. ; NAKAMICHI, S. ; SHALLCROSS, D. E. ; ORR-EWING, A. J. 2003. Trace detection of volatile organic compounds by diode laser cavity ring-down spectroscopy. *Analyst,* 128 (7), 960-965.

PARRA, M.A. ; GONZÁLEZ, L. ; ELUSTONDO, D. ; GARRIGÓ, J. ; BERMEJO, R. ; SANTAMARÍA, J.M.. 2006. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of The Total Environment*, 370 (1), 157–167.

PASQUILL, F. 1961. Estimation of the dispersion of windborne material. *Meteorology Magazine*, 90, 33–49.

PATTEY, E. ; STRACHAN, I.B. ; DESJARDINS, R.L. ; EDWARDS, G.C. ; DOW, D. ; MACPHERSON, J.I. 2006. Application of a tunable diode laser to the measurement of CH_4 and N_2O fluxes from field to landscape scale using several micrometeorological techniques. *Agricultural and Forest Meteorology,* 136 (3–4), 222–236.

PENNEQUIN-CARDINAL, A. ; PLAISANCE, H. ; LOCOGE, N. ; RAMALHO, O. ; KIRCHNER, S. ; GALLOO, J. C. 2005. Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment,* 39 (14), 2535-2544.

PERRY, S.H. ; MCKANE, P.L. ; PESCATORE, D.E., ; DUBOIS, A.E. ; KRICKS, R.J. 1995. Maximizing the use of open-path FTIR for 24-h monitoring around the process area of an

industrial chemical facility. *AWMA Conference on Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring* SPIE, 2883, 333–344.

POULSEN, T.G. ; MØLDRUP, P. 2006. Evaluating effects of wind-induced pressure fluctuations on soil-atmosphere gas exchange at a landfill using stochasticmodeling. *Waste Management Research,* 24, 473–48.

POURTIER, L. ; DEIBER, G. ; PIET, H. 10-2007. Modélisation de la dispersion atmosphérique des odeurs. Base de documentaire 'Air, bruits et odeurs dans l'environnement'. *Technique de l'ingénieur. G 2 960v2*.

RAS, M. R. ; BORRULL, F. ; MARCÉ, R. M. 2009. Samplind and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trens in Analytical Chemistry*, 28 (3), 347-361.

REICHMAN, R., ; ROLSTON, D.E. 2002. Design and Performance of a dynamic Gas Flux Chamber. *Journal of Environmental Quality,* 31, 1774-1781.

REINHART, P.D. ; TOWNSEND, T. 1997. Landfill Bioreactor Design & Operation. *TD 795.7.R45*. ISBN 1-56670-259-3.

RIESENMEY, C. Mars 2008. Evaluation de l'impact d'un centre de stockage de déchets sur la qualité de l'air : approche par méthodes statistiques et modélisation déterministe. *Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*.

RITZKOWSKI, M. ; STEGMANN, R. 2007. Controlling greenhouse gas emissions through landfill in situ aeration. *International Journal of Greenhouse Gas Control,* 1, 281-288.

ROGER, P. ; LE MER, J. ; JOULIAN, C. Decembre 1999. L'émission de méthane par les sols: mécanismes, intensité et régulation. UNIVERSITE DE PROVENCE AIX-Marseille 1 E.S.G.B.M.A - E.S.I.L. Luminy Laboratoire de Microbiologie IRD Institut de Recherche pour le Développement IRD.

ROOD, A.S. 2014. Performance evaluation of AERMOD, CALPUFF, and legacy air dispersion models using the winter validation tracer study dataset. *Original Research Article Atmospheric Environment*, 89, 707–720.

ROUKOS, J. mars 2010. Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée : Développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures. *Thèse Ecole des mines de Douai*.

ROUKOS, J. ; LOCOGE, N. ; SACCO, P. ; PLAISANCE, H. 2011. Radial diffusive samplers for determination of 8-h concentration of BTEX, acetone, ethanol and ozone in ambient air during a sea breeze event. *Atmospheric Environment 2011*, 45 (3), 755-763.

RYALL, D.B. ; MARYON, R.H. 1998. Validation of the U.K. Met Office's NAME model against the ETEX dataset. *Atmospheric Environment*, 32 (24), 4265-4276.

SAPORTA, G. 1990. Probabilités analyse des données et statistiques, *Editions Technip* ISBN 2710802145, 978271080145.

SAUVAGE, S. ; PLAISANCE, H. ; LOCOGE, N. ; CODDEVILLE, P. ; GALLOO, J. C. 2007. Trends and sources identification of non-methane hydrocarbons (NMHC) concentration in rural areas in France. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 101, 223-232.

SCHEUTZ, C. ; SAMUELSSON, J. ; FREDENSLUND, A.M. ; KJELDSEN, P. 2011. Quantification of multiple methane emission sources at landfills using a double tracer technique. *Waste Management*, 31 (5), 1009–1017.

SHEDLOW, D. M. ; SCHUYLER, A. 1995. Fused silica lined canisters as a viable alternative to SUMMA polished canisters for the collection and GC analysis of volatile organic compounds. *International Symposium on the Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*, Research Triangle Park, North Carolina.

SHEMSHAD, J. ; AMINOSSADATI, S. ; KIZIL, M. 2012. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser. *Sensors and Actuators B: Chemical* 171–172, 77–92.

SINGER, I.A. ; SMITH, M.E. 1966. Atmospheric dispersion at Brookhaven National laboratory. *International Journal of Air Water Pollution,* 10, 125-135.

SIRONI, S. ; CAPELLI, L. ; CÉNTOLA, P. ; DEL ROSSO, R. ; IL GRANDE, M. 2005. Odour emission factors for assessment and prediction of Italian MSW landfills odour impact. *Atmospheric Environment ,* 39 (29), 5387-5394.

SOLTYS, N. 1998. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. *Techniques de l'ingénieure*. http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/procedes-de-traitement-des-cov-ou-composes-organiques-volatils-j3928/

SOUPIOS, P.M. ; VALLIANATOS, F.C. ; PAPADOPOULOS, I.Th. ; MAKRIS, J.P. ; MARINAKIS, D. September 2005. Surface-geophysical investigation of a landfill in Chania, Crete. *The international workshop in geoenvironment and geotechnics*, Milos island, Greece, ISBN 960-88153-7-1, 149–156.

SUAREZ, J. ; POURTIER, L. ; LLONGARIO, O. 2002. Modélisation de la dispersion atmosphérique des odeurs. *Techniques de l'ingénieur,* G2960, page 8.

SVECOVA, V. ; TOPINKA, J. ; SOLANSKY, I. ; SRAM, R. J. 2012. Personal exposure to volatile organic compounds in the Czech Republic. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology,* 22 (5), 455-460.

TARTAKOVSKY, D. ; BRODAY, D.M. ; STERN, E. 2013. Evaluation of AERMOD and CALPUFF for predicting ambient concentrations of total suspended particulate matter (TSP) emissions from a quarry in complex terrain. *Environmental Pollution*, 179, 138–145.

TATE, K.R. ; WALCROFT, A.S. ; PRATT, C. 2012. Varying atmospheric methane concentrations affect soil methane oxidation rates and methanotroph populations in pasture, an adjacent pine forest, and a landfill. *Soil Biology and Biochemistry, 52, 75–81*.

THORNELOE, S. Février 2007. Evaluation of Fugitive Emissions Using Ground-Based Optical Remote Sensing Technology. *ARCADIS, Air Pollution Prevention and Control Division* EPA/600/R-07/032.

TROUSSIER, F. 2006. Évolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources. *Thèse Université Lille 1*.

TSO, T. ; CHANG, S. 1996. Unambiguous identification of fugitive pollutants and the determining of annual emission flux as a diurnal monitoring mode using open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytical Sciences*, 12, 311–319.

US-EPA. May 2005. Landfill Gas Emissions Model (LandGEM) version 3.02 User's Guide. EPA-600/R-05/047. http://www.epa.gov/ttncatc1/dir1/landgem-v302-guide.pdf

US EPA. 2012. Quantifying Methane Abatement Efficiency at Three Municipal Solid Waste Landfills, EPA/600/R-12/003.

VENDEL, F. Avril 2011. Modélisation de la dispersion atmosphérique en présence d'obstacles complexes : application à l'étude de sites industriels. *Thèse de l'université de Lyon*.

WALGRAEVE, C. ; DEMEESTERE, K. ; DEWULF, J. ; VAN HUFFEL, K. ; VAN LANGENHOVE, H. 2011. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. *Atmospheric Environment,* 45 (32), 5828-5836.

WANG, X. ; JIANG, J. ; KAYE, R. 2001. Improvement of a wind-tunnel sampling system for odour and VOCs. *Water Science and Technology*, 44, 71-77.

WELLES, J.M. ; DEMETRIADES-SHAH, T.H. ; MCDERMITT, D.K. 2001. Considerations for measuring ground CO2 effluxes with chambers. *Chemical Geology*, 177, 3-13.

WENDUM, D. 1998. Three long-range transport models compared to the ETEX experiment: a performance study. *Atmospheric Environment*, 32, 4297–4305.

WIDORY, D. ; PROUST, E. ; BELLENFANT, G. ; BOUR, O. 2012. Assessing methane oxidation under landfill covers and its contribution to the above atmospheric CO_2 levels: The added value of the isotope ($\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ CO_2 ; $\delta^{13}C$ and δD CH_4) approach. *Waste Management,* 32 (9), 1685–1692.

WILLETT, P. 1987. Similarity and Clustering in Chemical Information Systems. *Research Studies Press*, Letchworth.

XIA, H. ; LIU, W. ; ZHANG, Y. ; KAN, R. ; WANG, M. ; HE, Y. ; CUI, Y. ; RUAN, J. ; GENG, H. 2008. An approach of open-path gas sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy. *Chinese Optics Letters,* 6 (6), 437-440.

XYDIS, G. ; NANAKI, E. ; KORONEOS, C. 2013. Exergy analysis of biogas production from a municipal solid waste landfill. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 4, 20–28.

YING, D. ; CHUANYU, C. ; BIN, H. ; YUEEN, X. ; XUEJUAN, Z. ; YINGXU, C. ; WEIXIANG, W. 2012. Characterization and control of odorous gases at a landfill site: A case study in Hangzhou, *China. Waste Management*, 32 (2), 317-326.

ZHANG, H. ; LINDBERG, S.E. ; BARNETT, M.O. ; VETTE, A.F. ; GUSTIN, M.S. 2002. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part I: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model. *Atmospheric Environment,* 36, 835-846.

Annexe

Annexe 1 : Calcul d'incertitude des concentrations en COV mesurées par échantillonnage passif

D'après le guide d'incertitude de mesure (NF ENV 13005), pour une mesure y à n grandeurs non corrélées x telle que y=f(x), l'incertitude de mesure de y : u(y) est la racine carrée de la variance composée $u^2(y)$:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^{n}\left(\left(\frac{df}{dx_i}\right)^2 * u^2(x_i)\right) \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec $u^2(y)$ est la variance associée à la grandeur x_i et $\left(\frac{df}{dx_i}\right)^2$ est le coefficient de sensibilité.

Pour le calcul de l'incertitude de la concentration mesurée des COV, cette concentration est donnée par :

$$C = \frac{m-m_b}{t*D_{éch}*\zeta} = \frac{(A-A_{blanc})/k}{t*D_{éch}*\zeta} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Avec A : l'aire du pic du composé détecté sur un tube exposé,

A_{blanc} : l'aire du pic du composé détecté sur un tube blanc analysé,

K : facteur de réponse du FID établi à partir des courbes d'étalonnage.

D'après la loi de propagation des variances et les équations 2 et 3, l'incertitude globale sur la concentration d'un COV mesurée u (c) est donnée par :

$$u^2(C) = \left(\frac{1}{t*D_{éch}*\zeta}\right)^2 * u^2(m-m_b) + \left(\frac{m-m_b}{t*D_{éch}*\zeta^2}\right)^2 * u^2(\zeta) + \left(\frac{m-m_b}{t*D_{éch}{}^2*\zeta}\right)^2 * u^2(D_{éch}) + \left(\frac{m-m_b}{t^2*D_{éch}*\zeta}\right)^2 * u^2(t) \qquad \textbf{Équation 3}$$

Avec :

$u(m-m_b)$: L'incertitude sur la masse détectée et la masse du blanc,

$u(\zeta)$: L'incertitude due au taux de recouvrement,

$u(D_{éch})$: L'incertitude sur le débit d'échantillonnage,

$u(t)$: L'incertitude de la durée d'échantillonnage

L'incertitude de la masse $u(m - m_b)$ est due en fait à plusieurs sous-sources d'incertitudes qui sont : l'incertitude due à lé répétabilité de la chaine analytique, l'incertitude sur l'air du blanc et l'incertitude de la détermination du coefficient d'étalonnage k.

Le taux de recouvrement analytique ζ d'un composé est le ratio entre l'aire du pic de ce composé obtenue par l'analyse d'un tube Radiello dopé par vaporisation par une solution étalon S contenant ce composé et l'aire qui correspond à une injection directe du même volume de la solution S. Son incertitude $u(\zeta)$ est zéro dans notre étude.

L'incertitude due à la durée d'échantillonnage $u(t)$ est due à une erreur dans le relevé des heures lors de la mise en place et du prélèvement d'un tube d'échantillonnage exposé.

L'incertitude due au débit d'échantillonnage utilisé u($D_{éch}$) possède plusieurs sources et s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathrm{u}(D_{éch}) = \sqrt{\begin{matrix} u^2(D_{éch}, rép) + u^2(D_{éch}, d) \; + \; u^2(D_{éch}, t) + u^2(D_{éch}, m_d) \\ + u^2(D_{éch}, mod) \end{matrix}} \qquad \textbf{Équation 4}$$

Avec :

$u(D_{éch}, rép)$: L'incertitude due à la répétabilité dans la chambre d'exposition,

$u(D_{éch}, d)$: L'incertitude due à une erreur dans le débit du mélange sortant des bouteilles d'étalon,

$u(D_{éch}, t)$: L'incertitude de la durée d'échantillonnage sur le débit d'échantillonnage,

$u(D_{éch}, m_d)$: L'incertitude due à la masse du composé détectée,

$u(D_{éch}, mod)$: L'incertitude due à l'effet des paramètres météorologiques sur la modélisation des débits d'échantillonnage,

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage peut être calculée en utilisant différentes méthodes : la méthode des moindres carrés, En utilisant un débit et une incertitude fixe

quelque soit les conditions environnementales, En utilisant un débit et une incertitude donnés par le site Radiello.

1. Calcul de l'incertitude de la masse $(m - m_b)$

La masse réelle du composé dans le tube d'échantillonnage m est reliée à celle détectée m_d par un rapport de split selon l'équation suivante :

$m = R_{split} * m_{detectée}$ *Équation 22*

Le rapport de split est calculée par :

$R_{split} = \frac{D_{split} + D_{colonne}}{D_{colonne}}$ *Équation 23*

Avec: D_{split} : débit du split et $D_{colonne}$: débit de la colonne.

Dans le thermodésorbeur utilisé pour nos analyses, le débit du split est nul, tout le débit qui sort du piège est dirigé vers la colonne, donc $R_{split}=1$.

La masse m détectée par un tube exposé ou par un blanc est calculée en se basant sur les aires des pics et en utilisant la courbe d'étalonnage (appelé aussi facteur de réponse si la courbe est une droite) qui est spécifique pour chaque composé.

D'où la possibilité d'exprimée cette masse par la relation suivante (Equation 5) :

$$(m - m_b) = (A - A_{blanc})/k = A/k - A_{blanc}/k \qquad \textbf{Équation 5}$$

L'incertitude au niveau de la masse $(m - m_b)$ est constituée d'une incertitude au niveau des aires des pics et une incertitude de détermination du facteur de réponse FID : k.

u(A) : incertitude sur l'aire du pic détecté, cette erreur est due à la répétabilité de la chaine analytique Δf telle que : $A = A_{déterminé} + \Delta f$,

$u(A_b)$: incertitude sur l'air du pic du blanc, elle est représentée par la dispersion potentielle des aires des blancs par rapport à la moyenne,

u(k) : incertitude de la détermination du coefficient d'étalonnage k, cette erreur est due à la répétabilité de la chaine analytique, l'erreur de la préparation de la solution étalon et l'erreur de la droite de régression.

L'erreur associée à la répétabilité de la chaine analytique figure donc à la fois dans u ($A_{étalon+echantillonnage}$) et u (k). Cette répétabilité étant la même, elle n'est introduite qu'une seule fois dans le calcul d'incertitude sous forme de u (A).

Donc, u ($m - m_b$) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u^2 (m - m_b) = (\frac{1}{k})^2 * u^2 (A) + (\frac{1}{k})^2 * u^2 (A_b) + (\frac{A - A_b}{k^2})^2 * u^2 (k) \qquad \textbf{Équation 6}$$

Ci-dessous, l'ensemble des termes de l'équation 5 sont établis :

1. Incertitude due à la répétabilité de la chaine analytique u (A)

Cette incertitude est due à la répétabilité de la chaine analytique et calculée en utilisant plusieurs tubes dopés par la même solution (entre 200 et 300 ng) dans les mêmes conditions puis analysés par le même thermodésorbeur, dans les mêmes conditions de désorption. Ensuite, le coefficient de variation (CV) est calculé pour chaque composé et l'incertitude u (A) est calculée par la relation suivante : u (A) = $\frac{CV*A}{100}$.

2. Incertitude sur l'aire du blanc

L'incertitude sur l'aire du blanc détecté u(A_b) est estimée comme étant la dispersion des aires de pic de plusieurs tubes blancs (conditionnés et analysés dans les mêmes conditions) par rapport à la moyenne. Dans ce but, des tubes 'blancs' sont analysés régulièrement en commençant par n tubes blancs. Un coefficient de variation pour chaque composé par rapport à une moyenne sera calculé. L'incertitude u (A_b) est calculée toujours par la relation u (A_b) = $\frac{CV*A_b}{100}$

3. Incertitude du coefficient d'étalonnage k

Le coefficient d'étalonnage est établi à partir de la droite d'étalonnage, son incertitude possède plusieurs sources déjà citées avant:

L'erreur due à la répétabilité de la chaine analytique (analyse des cartouches étalons) *u (rép),*

L'erreur due à la préparation de la solution d'étalonnage *u ($m_{étalon}$),*

L'erreur due à la droite d'étalonnage *u (rég).*

D'où l'incertitude u(k) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u(k) = \sqrt{u^2(rép) + u^2(m_{étalon}) + u^2(rég)} \qquad \textbf{Équation 7}$$

L'incertitude due à la répétabilité de la chaine analytique est déjà prise en compte dans u(A), d'où l'incertitude sur le coefficient d'étalonnage k devient :

$$u(k) = \sqrt{u^2(m_{étalon}) + u^2(rég)} \qquad \textbf{Équation 8}$$

4. Calcul de l'incertitude due à l'erreur de la masse d'étalon injectée u (k, $m_{étalon}$)

Cette incertitude est due à une erreur lors la préparation de la solution étalon, qui conduit à une différence entre la masse réelle et la masse calculée d'un composé dans la solution étalon.

Pour calculer cette incertitude, il faut détailler l'ensemble des étapes de préparation de la solution d'étalon.

Une solution mère de masse m_M et de masse volumique ρ_M est préparée à partir de n COV à étalonner. m_{xi} est la masse pesée de chaque composé, les COV à étalonner seront mélangés à une masse m_s du solvant CH_3OH.

La masse de la solution mère sera donc : $m_M = \sum_{i=1}^{n} m_{xi} + m_s$

La concentration massique de chaque composé dans la solution mère sera : $C_{xi} = \frac{m_{xi}}{m_M}$

Ensuite, la solution fille est préparée en diluant une masse m_A la solution mère avec un masse m_{SF} du solvant.

La concentration massique C_{Fxi} du ième COV dans la solution fille sera donc:

$C_{Fxi} = \frac{C_{xi}}{f_d} = C_{xi} * \frac{m_A}{m_{SF}}$ Avec f_d : le facteur de dilution.

Un volume V_{inj} de la solution fille est injecté dans le système de dopage pour doper un tube par vaporisation.

Ce volume injecté contient une masse $m_{xi\ inj}$ du ième composé telle que :

$$m_{xi\ inj} = C_{Fxi} * V_{inj} * \rho_S = \frac{m_{xi}}{m_M} * \rho_M * \frac{m_A * \rho_S}{m_F * \rho_M} * V_{inj} = \frac{m_A * \rho_S * m_{xi}}{m_{SF} * m_M} * V_{inj} \qquad \textbf{Équation 9}$$

L'estimation faite ρ_S peut être utilisée puisqu'on a dilué 2 fois le mélange des COV, d'où la masse du solvant est beaucoup plus importante que celle des COV.

L'incertitude due à la préparation de la solution étalon u ($m_{étalon}$) d'après la loi de propagation des incertitudes est de la forme suivante :

$$u^2(m_{étalon}) = \left(\frac{m_A * \rho_S * m_{xi}}{m_{SF} * m_M}\right)^2 * u^2(V_{inj}) + \left(\frac{V_{inj} * \rho_S * m_{xi}}{m_{SF} * m_M}\right)^2 * u^2(m_A) + \left(\frac{V_{inj} * m_A * m_{xi}}{m_{SF} * m_M}\right)^2 * u^2(\rho_S) + \left(\frac{V_{inj} * m_A * \rho_S}{m_{SF} * m_M}\right)^2 * u^2(m_{xi}) + \left(\frac{V_{inj} * m_A * \rho_S * m_{xi}}{m_{SF}^2 * m_M}\right)^2 * u^2(m_F) + \left(\frac{V_{inj} * m_A * \rho_S * m_{xi}}{m_{SF} * m_M^2}\right)^2 * u^2(m_M) \qquad \textbf{Équation 10}$$

L'incertitude sur le volume injecté u (V_{inj}) est due à : 1- la résolution de la seringue u(V_{inj}, résol) qui est donnée par le constructeur 2- l'erreur de manipulation u(V_{inj}, manip) qui sera estimée en fonction du volume d'injection prélevé.

$$u(V_{inj}) = \sqrt{u^2(\text{Vinj, résol}) + u^2(\text{Vinj, manip})} \qquad \textbf{Équation 11}$$

Dans notre cas, l'incertitude totale sur le volume injecté u (V_{inj}) est donnée directement par la seringue en fonction du volume injecté par la relation : 0.02 * V_{inj}= u (V_{inj}).

Les incertitudes sur les masses pesées sont déterminées de la même façon en tenant compte de plusieurs sources d'erreur qui sont : la justesse de la balance, la répétabilité des pesées et l'erreur sur les pesées.

L'erreur due à la justesse de la balance u (m, justesse) est déterminé par un étalonnage réalisé une fois par an.

L'erreur due à la répétabilité des pesées u (m, rép) est calculé en pensant n fois la même masse et en déterminant après le coefficient de variation CV : u (m, rép)=$\frac{CV*m}{100}$.

L'erreur sur les pesées u (m, erreur pesé) est donnée par le constructeur.

Ensuite, L'incertitude totale sur la masse pesée de chaque composé est calculée par :

$$u\,(m_{pesée}) = \sqrt{u^2(\mathrm{m,justesse}) + u^2(\mathrm{m,rép}) + u^2(\mathrm{m,erreur\ pesé})} \qquad \textbf{Équation 12}$$

Les incertitudes sur les masses volumiques ρ_S sont déduites directement du pourcentage de pureté de la solution affiché sur la bouteille. Si par exemple la solution est de 99,98% de pureté, l'incertitude sur sa masse volumique sera de 0.02%.

5. Calcul de l'incertitude due à la droite d'étalonnage u (k, rég)

La procédure utilisée pour calculer l'incertitude sur la pente de la droite d'étalonnage est la procédure d'ajustement linéaire par les moindres carrés qui se base sur un intervalle de précision à un niveau de confiance 95%.

La masse du composé m_i d'une aire A intégrée est calculée à partir de la droite d'étalonnage de pente k (aire/masse) et d'ordonnée à l'origine A_0 par la relation suivante: $m_i = \frac{A_i - A_0}{k}$

La droite d'étalonnage est construite à partir des points (masses, aires des pics), ces points ne forment pas en général une droite exacte, donc la droite d'étalonnage est tracée d'une telle façon à être le plus proche possible à tous les points en les reliant linéairement entre eux(droite de régression).

Le calcul d'incertitude de la droite de régression sera fait par la méthode d'écart obtenue pour une masse dopée de l'ordre de 200 ng.

Pour chaque masse m_i à laquelle s'associe une aire A_i intégrée et une aire A_{ci} calculée par la droite d'étalonnage telle que $A_{ci} = k*m_i + A_0$, un écart ΔA est calculée : $E=\Delta A_i= |A_{ci} - A_i|$

L'incertitude sur le coefficient de réponse due à la droite de régression est : u (k, rég)= $\frac{E}{m_i}$.

2. Calcul d'incertitude du taux de recouvrement analytique u (ζ)

Le taux de recouvrement analytique ζ d'un composé est le ratio entre l'aire du pic de ce composé obtenue par l'analyse d'un tube Radiello dopé par vaporisation par une solution étalon S contenant ce composé et l'aire qui correspond à une injection directe du même volume de la solution S. Dans notre cas, la courbe d'étalonnage est obtenue par un dopage de tube à l'aide d'une solution liquide vaporisée et le tube d'échantillonnage est thermo-désorbé et analysé avec exactement la même procédure, d'où ζ=1et u (ζ)=0.

3. Calcul de l'incertitude de la durée d'échantillonnage u(t)

Cette incertitude est due à une erreur dans le relevé des heures lors de la mise en place et du prélèvement d'un tube d'échantillonnage exposé. Pour un échantillonnage de 8 heures soit 480 minutes on estime cette erreur à 5 minutes. La distribution de cette incertitude est supposé rectangulaire.

D'après le guide EURACHEM l'incertitude u(t) se calcule en divisant l'intervalle (± 2.5 min) par $\sqrt{3}$. U(t) = $\frac{5}{2*\sqrt{3}}$ = 1,4 min.

4. Calcul de l'incertitude du débit d'échantillonnage u ($D_{éch}$)

L'incertitude sur la concentration due au débit d'échantillonnage utilisé $u(D_{éch})$ possède plusieurs sources et s'écrit sous la forme suivante :

$$u(D_{éch})=\sqrt{\begin{matrix}u^2(D_{éch},rép)+u^2(D_{éch},d)\ +\ u^2(D_{éch},t)+u^2(D_{éch},m_d)\\ +u^2(D_{éch},mod)\end{matrix}} \qquad \textbf{Équation 13}$$

Avec :

$u(D_{éch}, rép)$: L'incertitude due à la répétabilité dans la chambre d'exposition,

$u(D_{éch}, d)$: L'incertitude due à une erreur dans le débit du mélange sortant des bouteilles d'étalon,

$u(D_{éch}, t)$: L'incertitude de la durée d'échantillonnage sur le débit d'échantillonnage,

$u(D_{éch}, m_d)$: L'incertitude due à la masse du composé détectée,

$u(D_{éch}, mod)$: L'incertitude due à l'effet des paramètres météorologiques sur la modélisation des débits d'échantillonnage,

Le calcul de l'incertitude sur le débit d'échantillonnage peut être divisé en deux grandes parties : l'incertitude de calcul du débit d'échantillonnage (elle groupe $u(D_{éch}, rép)$,$u(D_{éch}, d)$, $u(D_{éch}, t)$ et $u(D_{éch}, m_d)$ et l'incertitude due à l'effet des paramètres météorologiques.

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage peut être calculée en utilisant différentes méthodes : la méthode des moindres carrés avec un débit modélisé, en utilisant un débit et une incertitude fixe quelque soit les conditions environnementales et en utilisant un débit et une incertitude donnés par le site Radiello.

1. *La méthode des moindres carrés (Modélisation)*

Le débit d'échantillonnage de chaque composé varie avec les conditions environnementales : la vitesse du vent dans notre cas.

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage modélisé est calculé en utilisant la méthode des moindres carrés dont l'équation est donnée par :

$$u^2(U) = s^2\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(\overline{V} - \overline{\overline{V}})^2}{\sum\left((V_i - \overline{\overline{V}})^2\right)}\right) \qquad \textbf{Équation 14}$$

Avec :

u(U) : l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage modélisé ;

s : l'écart-type résiduel du modèle ;

n : le nombre de points utilisés pour construire le modèle mathématique ;

$\overline{V}$: la vitesse moyenne à laquelle est réalisé le prélèvement (K) ;

$\overline{\overline{V}}$: la moyenne des vitesses du vent utilisées pour construire le modèle ;

V_i : les vitesses du vent utilisées pour construire le modèle mathématique.

Après la réalisation des différentes expériences dans la chambre d'exposition pour plusieurs vitesses d'air intérieur (vent) et pour une température de 25 °C et une humidité relative de 50%. Les débits d'échantillonnage pour les composés des bouteilles étalons et les incertitudes qui leur sont associées sont calculées pour deux vitesses de vent différentes (2 et 7 m/s) (Tableau 1).

Tableau 1: Débits d'échantillonnage et leurs incertitudes calculés pour deux vitesses de vents en utilisant l'équation du débit modélisé

Vitesse du vent (m/s)	**2m/s**			**7m/s**		
Composés	Débit (ml/min)	u(D) ml/min	u(D)/D %	Débit (ml/min)	u(D) ml/min	u(D)/D %
Isopentane	92	11	12	187	11	6
Tetrahydrofuran	36	3	9	63	3	5
Cyclohexane	30	5	18	74	5	7
Toluène	29	3	10	76	3	4
p-xylène	14	5	35	39	5	13
n-décane	5	1	28	16	1	8

Les résultats des débits d'échantillonnage montrent une influence importante de la vitesse de vent sur la valeur du débit. Cette influence varie d'un composé à un autre et selon la vitesse du vent retenue pour le calcul. L'incertitude sur le débit d'échantillonnage est plus faible en considérant une vitesse de vent de 7 m/s (entre 4 et 13%) qu'en considérant une vitesse de 2 m/s (entre 9 et 35%). Cette différence peut être expliquée par une modélisation plus représentative des débits d'échantillonnage pour des fortes vitesses de vent.

2. *En utilisant un débit et une incertitude fixe quelque soit les conditions environnementales*

Dans ce cas, un débit d'échantillonnage de référence est choisi pour des conditions environnementales standards. Ensuite, un débit d'échantillonnage et une incertitude sur ce débit sont calculés.

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage est calculée d'après le guide de calcul des incertitudes par la formule suivante :

$$\frac{(u)^2 U}{U^2} = \frac{(u)^2 U_{lab}}{U_{lab}^2} + w_{adsorption}^2 + w_c^2 + w_{corps\ diffusif}^2 \qquad \textbf{Équation 15}$$

Avec :

u(U) : l'incertitude type sur le débit d'échantillonnage constant,

U : le débit d'échantillonnage constant,

$u(U_{lab})$: l'incertitude type sur le débit d'échantillonnage évalué au laboratoire,

D_{lab} : le débit d'échantillonnage évalué au laboratoire,

$W_{adsorption}$: l'incertitude type relative due à l'efficacité de l'adsorption,

W_c : l'incertitude type due à l'environnement et prenant en compte l'effet de la vitesse du vent,

$W_{corps\ diffusif}$: l'incertitude type due au corps diffusif.

Pour notre calcul $w_{adsorption}$ et $w_{corps\ diffusif}$ sont négligeables puisque pour toutes les mesures, les mêmes préleveurs et les mêmes corps diffusifs sont utilisés.

Le débit d'échantillonnage choisi comme un débit de référence est celui calculé pour une vitesse de vent de 2 m/s.

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage évaluée au laboratoire $u(U_{lab})$ est calculée comme étant la répétabilité du débit d'échantillonnage déterminé dans la chambre d'exposition pour les mêmes conditions atmosphériques : $u(U_{lab}) = \frac{CV*D}{100}$.

L'incertitude type due à l'environnement et qui prend en compte l'effet de la vitesse du vent est calculée par la formule suivante selon le guide de calcul des incertitudes :

$$W_c = \frac{u(X_{environnement})}{(X_{environnement})} = \sqrt{\frac{(x_i - y_i)^2}{12}} * \frac{100}{U} \qquad \textbf{Équation 16}$$

Avec:

$u(X_{environnement})$: L'incertitude type sur le facteur de correction lié à l'environnement,

$X_{environnement}$: Le facteur de correction lié à l'environnement prenant en compte l'effet de la vitesse du vent,

X_i : le débit d'échantillonnage moyen maximal obtenu pour l'ensemble des essais réalisés pour différentes conditions,

Y_i : le débit d'échantillonnage moyen minimal obtenu pour l'ensemble des essais réalisés pour différentes conditions,

U : la valeur du débit d'échantillonnage choisi comme référence.

L'incertitude globale sur le débit d'échantillonnage u(U) est calculée pour deux conditions extrêmes différentes : en variant la vitesse du vent entre 0,5 m/s et 2m/s et en variant la vitesse du vent entre 2m/s et 7m/s. Dans les deux cas, le débit d'échantillonnage calculé pour une vitesse de vent de 2m/s est pris comme un débit de référence.

Les débits d'échantillonnage pour les composés des bouteilles d'étalon et les incertitudes qui leurs correspondent sont présentés dans le Tableau 2 pour les deux cas de calcul expliqué ci-dessus.

Tableau 2: les débits d'échantillonnage et leurs incertitudes calculés en utilisant un débit fixe de référence pour deux conditions extrêmes de vitesse du vent.

Vitesse du vent	entre 0,5 et 2 m/s			entre 2 et 7 m/s		
Composés	D	u(D) ml/min	u(D)/D %	D	u(D) ml/min	u(D)/D %
isopentane	86,4	86,4	3,6	86,4	26,9	31,2
tetrahydrofuran	35,3	35,3	5,7	35,3	6,3	17,8
cyclohexane	29,9	29,9	2,6	29,9	11,7	39,1
toluène	30,9	30,9	3,5	30,9	10,9	35,4
p-xylène	15,9	15,9	9,6	15,9	5,1	32,1
n-décane	4,3	4,3	3,6	4,3	2,3	54,4

Les résultats montrent que les incertitudes sur les débits d'échantillonnage sont élevées en se basant sur la variation des écarts-types des débits d'échantillonnage déterminés pour des vitesses de vent entre 2 et 7 m/s (u(D)/D ente 17,8 et 54,4 %) ce qui n'est pas le cas pour une vitesse de vent entre 0,5 et 2 m/s (u(D)/D entre 2,6 et 9,6%). Ces résultats traduisent donc une influence importante de la vitesse de vent 7 m/s sur le débit d'échantillonnage des COV et sur leurs incertitudes.

3. *En utilisant un débit et une incertitude donnés par le site Radiello.*

Le site Radiello donne pour quelques composés les débits d'échantillonnage et les incertitudes qui leur sont associées. Ces valeurs sont mesurées pour des durées d'échantillonnage variant entre 7 et 14 jours et pour des conditions environnementales standards.

Le Tableau 3 présente les débits d'échantillonnage et les incertitudes calculés pour quelques composés par le site Radiello.

Tableau 3 : Débits d'échantillonnage et leurs incertitudes donnés par le site Radiello.

Composés	durée d'exposition (jour)	D (ml/min)	u(D) ml/min
Cyclohexane	7	27,6	14,7
n-decane	14	22,3	22,4
n-heptane	14	25,3	7,6
n-hexane	7	25,5	10,9
n-nonane	14	21	11,8
n-octane	14	24,1	13,4
α-pinene	14	6,4	29,5
Styrène	14	27,1	24
Tetrachloroethylene	7	25,4	8,9

Les résultats des incertitudes montrent des faibles valeurs entre 7 et 30% pour tous les composés.

Le calcul des débits réalisé par le site Radiello prend en compte l'effet de la température. Le débit d'échantillonnage standard est celui calculé pour une température de 25°C (298 °k). Le débit d'échantillonnage varie avec la température selon la relation suivante donnée par Radiello : $D_K = D_{298} * \left(\frac{K}{298}\right)^{1,5}$

Avec :

D_K : le débit d'échantillonnage pour une température K,

D_{298} : le débit d'échantillonnage standard d'un composé associé à la température 289 °K,

K : la température du mélange pollué en °K.

La vitesse du vent allant de 0.1 jusqu'au 10 m/s et l'humidité variant entre 15 et 50 % n'ont aucune influence sur le débit d'échantillonnage selon le site Radiello.

Annexe 2 : Topographie du site et représentation géométriques des deux ISDND

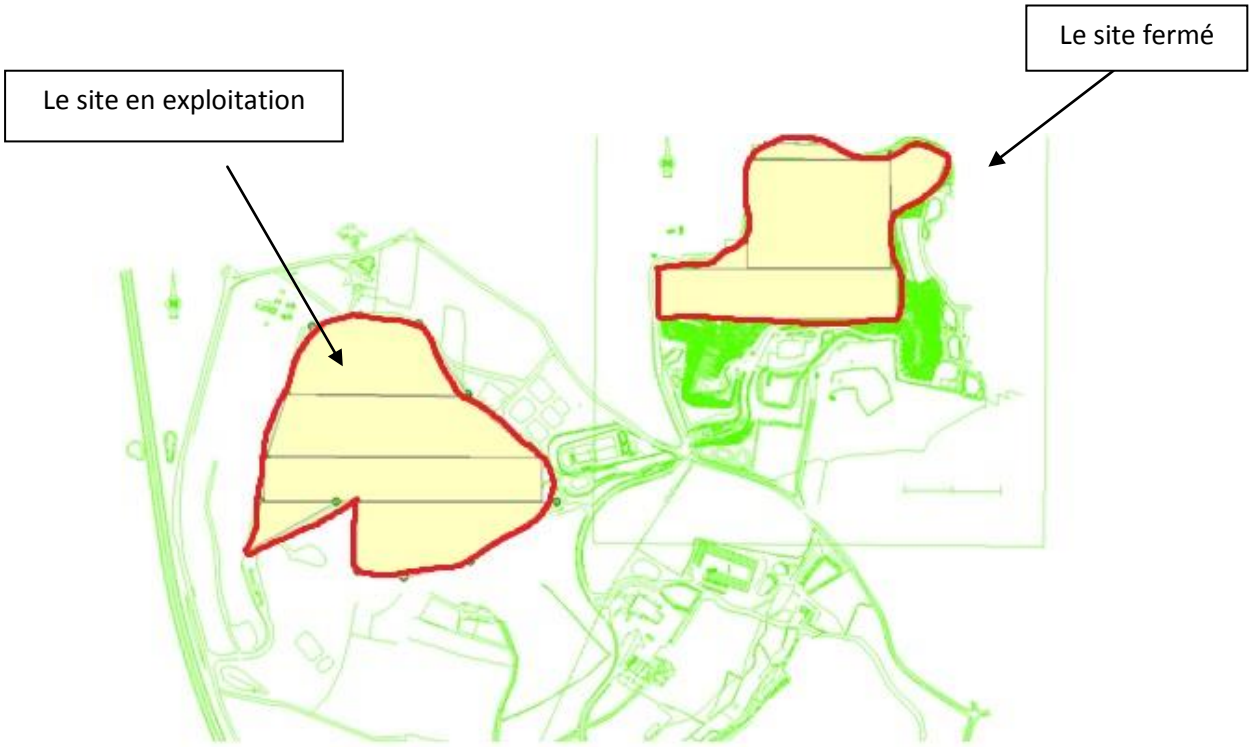


Figure 1 : Les Deux ISDND fermé et en exploitation tracés sous forme de plusieurs polygones sur ARCGIS

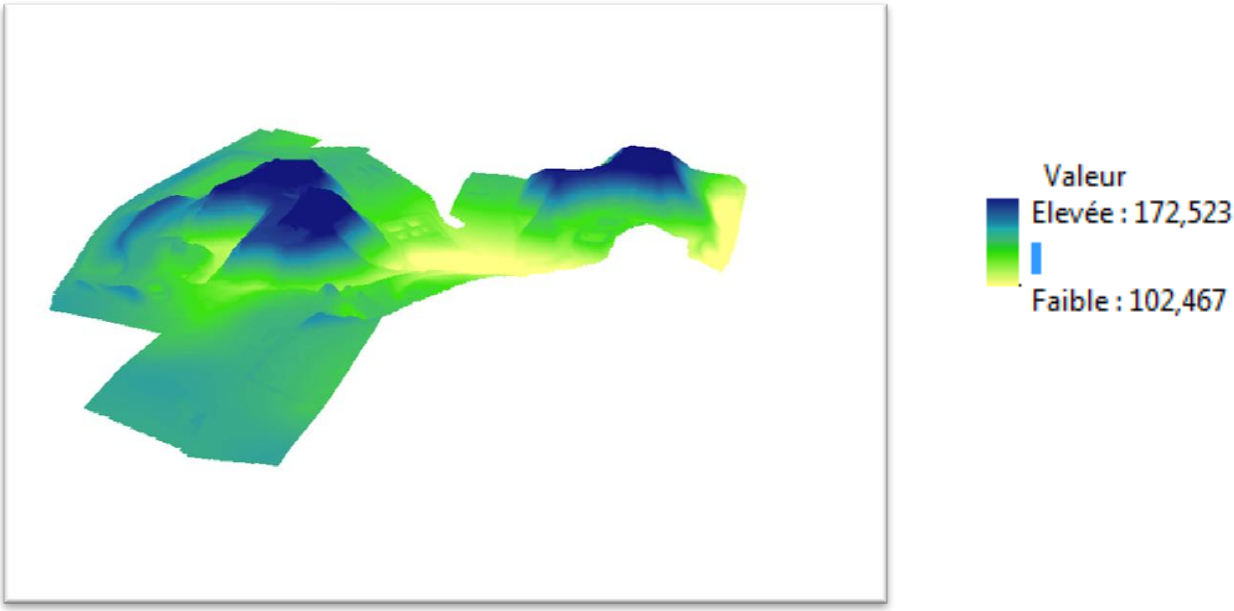


Figure 2 : La Topographie du site tracée sur ARCGIS avec une exagération de 3 fois de hauteur (m)

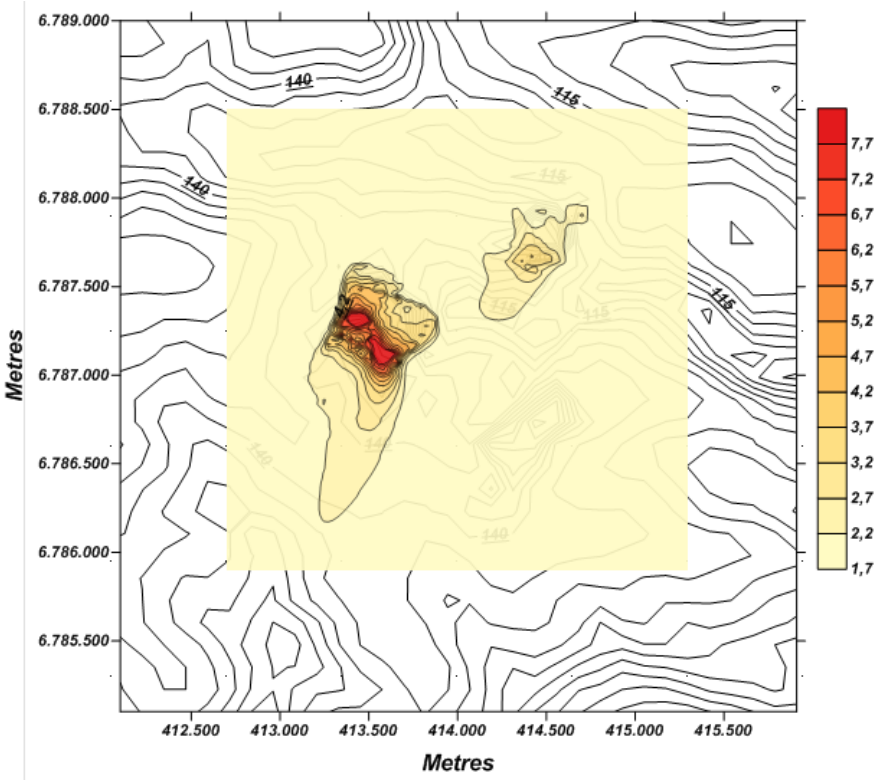
Annexe 3 : Test d'influence de plusieurs paramètres météorologiques et de la topographie sur le panache de dispersion du méthane

Les tests d'influence des différentes paramètres : la radiation solaire et la LMO, la vitesse de vent et sa direction, la température atmosphérique et la topographie sont présentées ci-dessous.

Des cartes de dispersion atmosphérique de panache de pollution du méthane sont présentées.

Les flux d'émissions utilisés pour les deux sites sont constantes et éagles à celles estimées par l'ADEME sur le site. Pour chaque paramètre, deux valeurs sont testés alors que les autees conditions ne changent pas.

Innfluence de l'instabilité de l'atmosphère : LMO et Radiation solaire



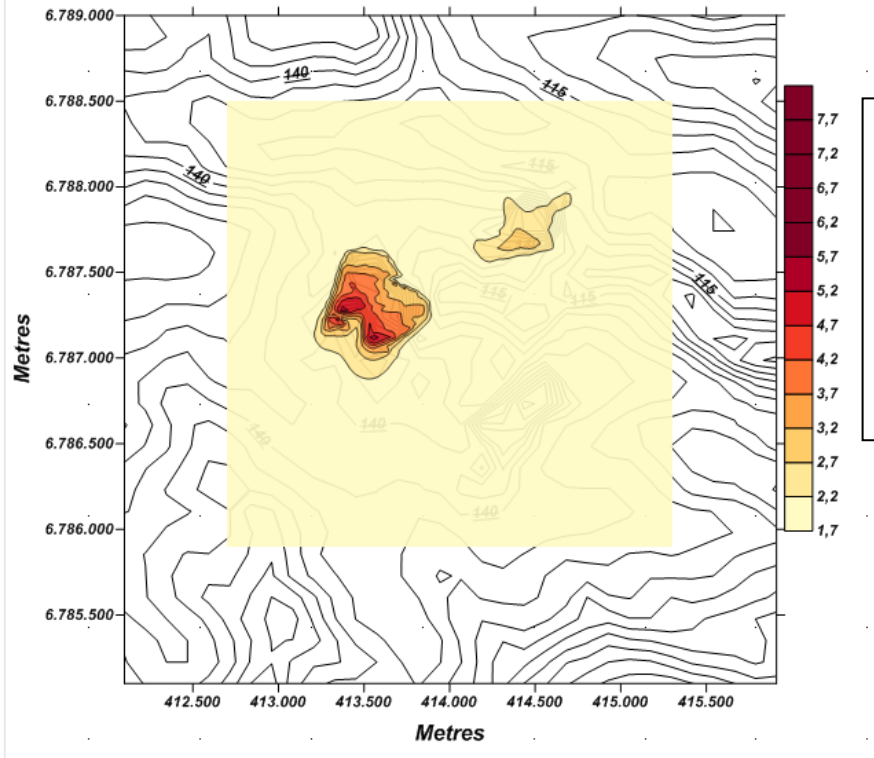
Température : 5°C

Radiation solaire : 0 W/m^2

Vitesse de vent : 2 m/s

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m



Température : 5°C

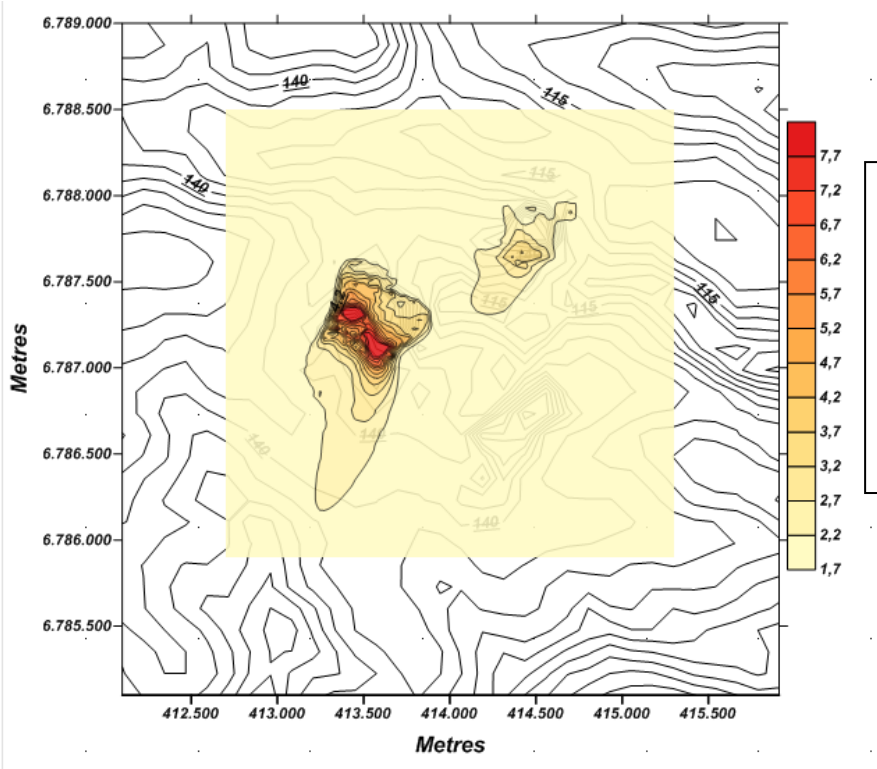
Radiation solaire : 320 W/m^2

Vitesse de vent : 2 m/s

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : -54 m

Innfluence de la vitesse de vent



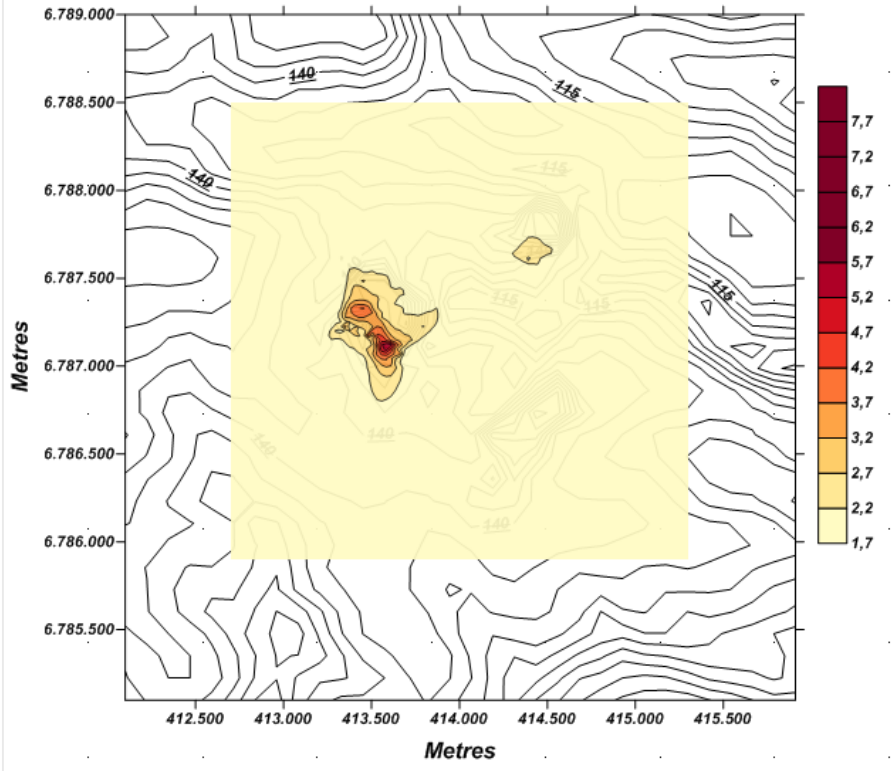
Température : 5°C

Radiation solaire : 0 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m



Température : 5°C

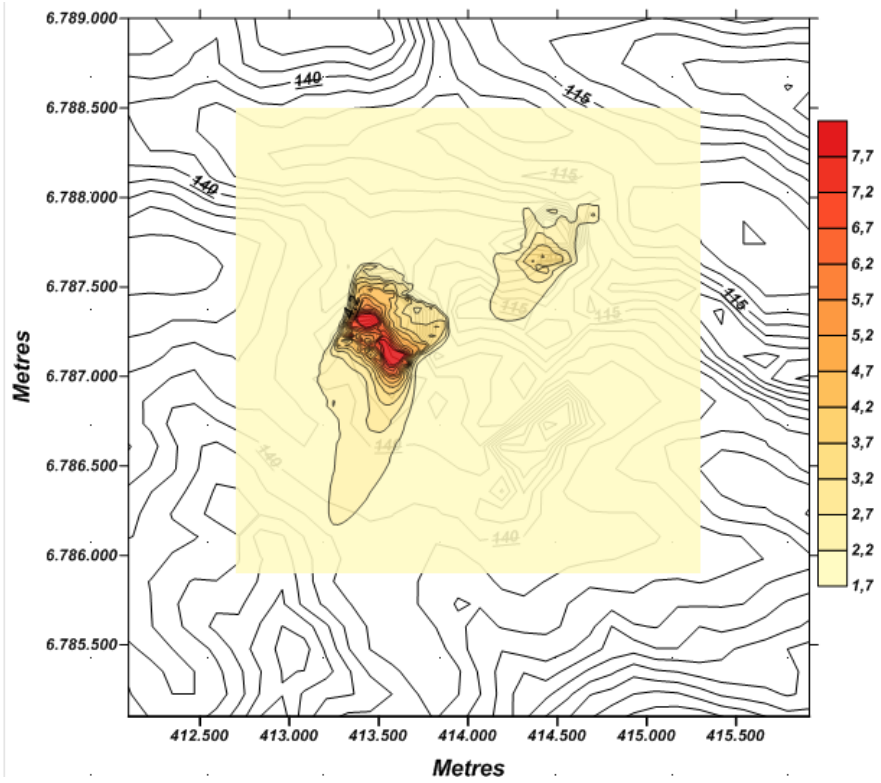
Radiation solaire : 0 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 6 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m

Innfluence de la température



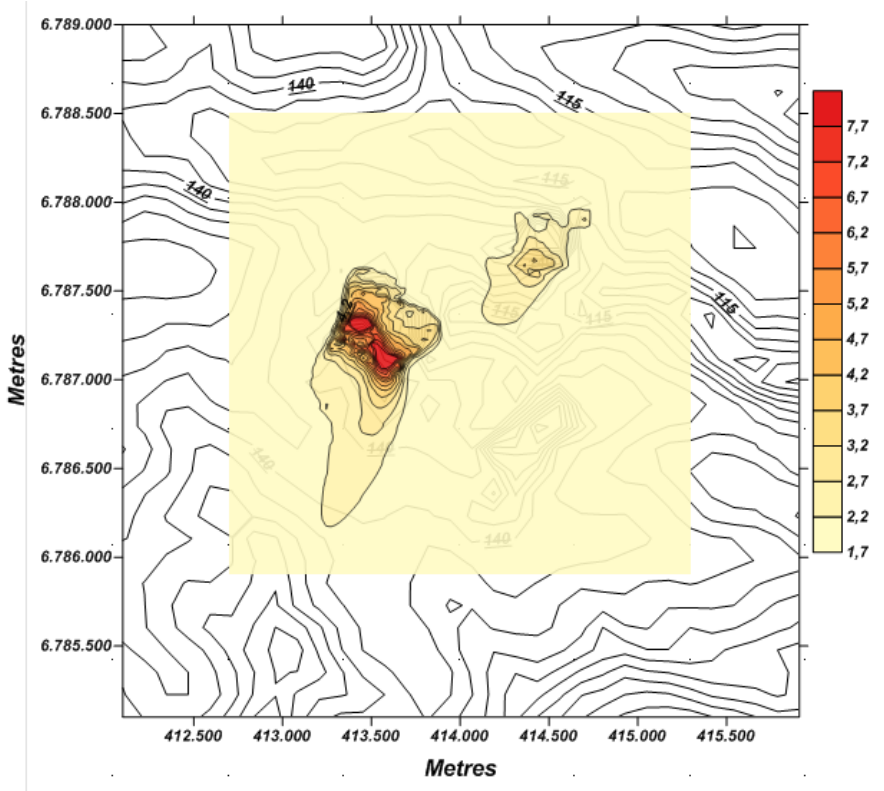
Température : 5°C

Radiation solaire : 0 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m



Température : 30°C

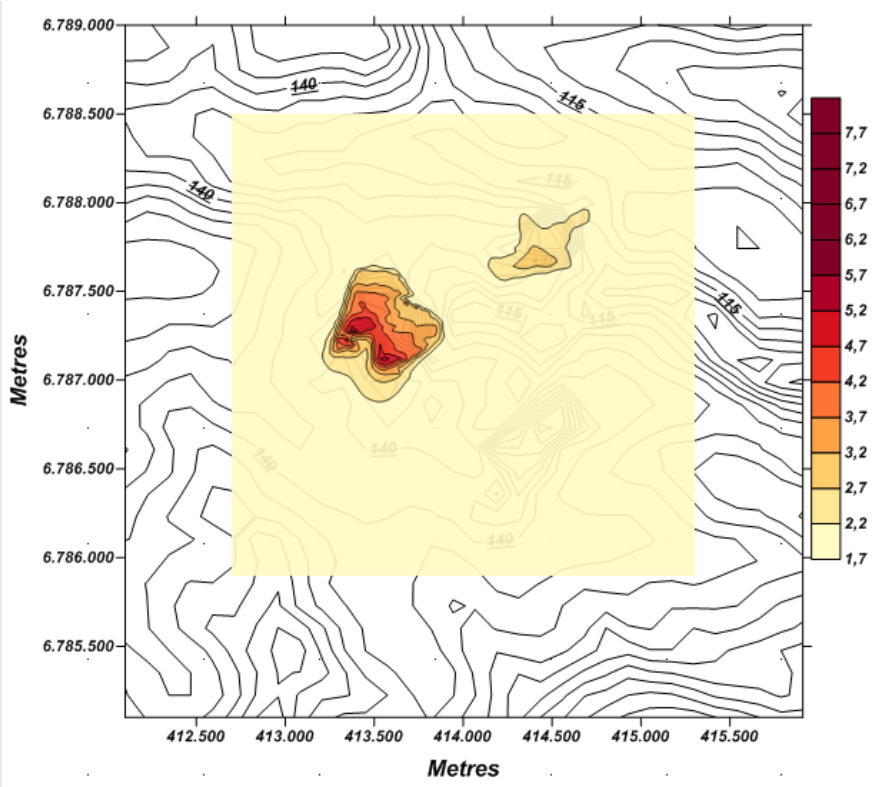
Radiation solaire : 0 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m

Innfluence de la direction de vent



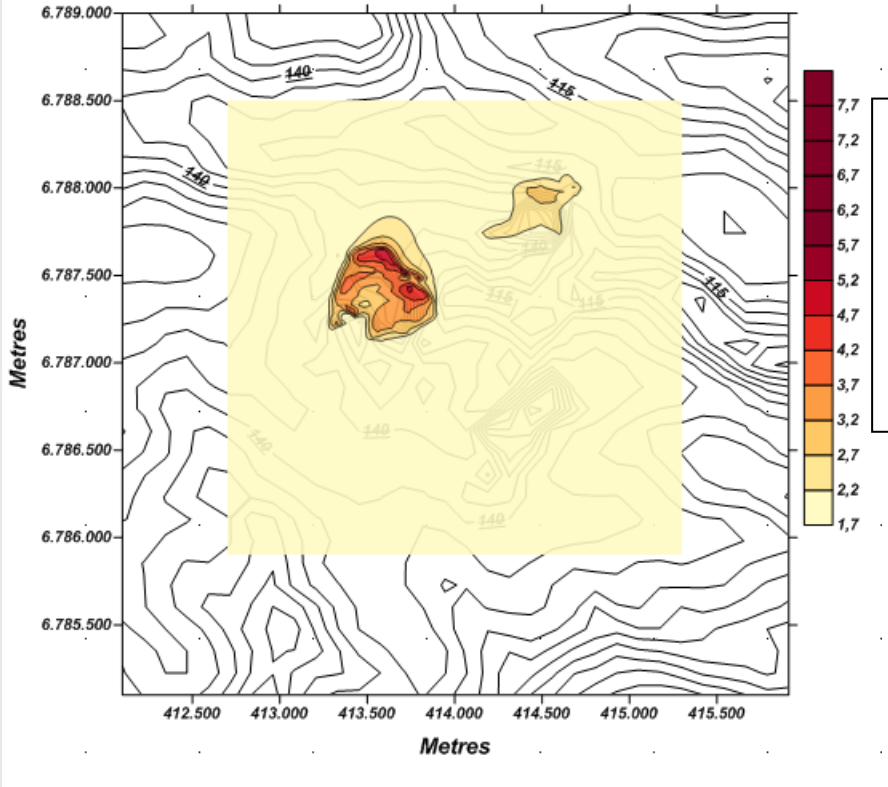
Température : 5°C

Radiation solaire : 320 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : -54 m



Température : 5°C

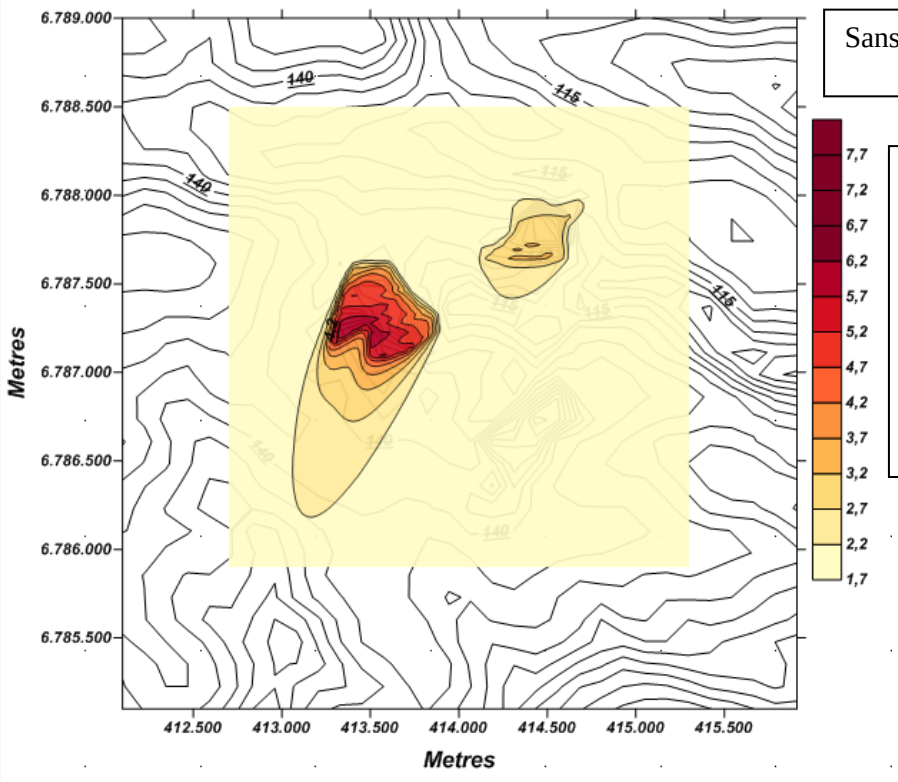
Radiation solaire : 320 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 200 degrés (NNE)

LMO : -54 m

Innfluence de la topographie



Sans topographie

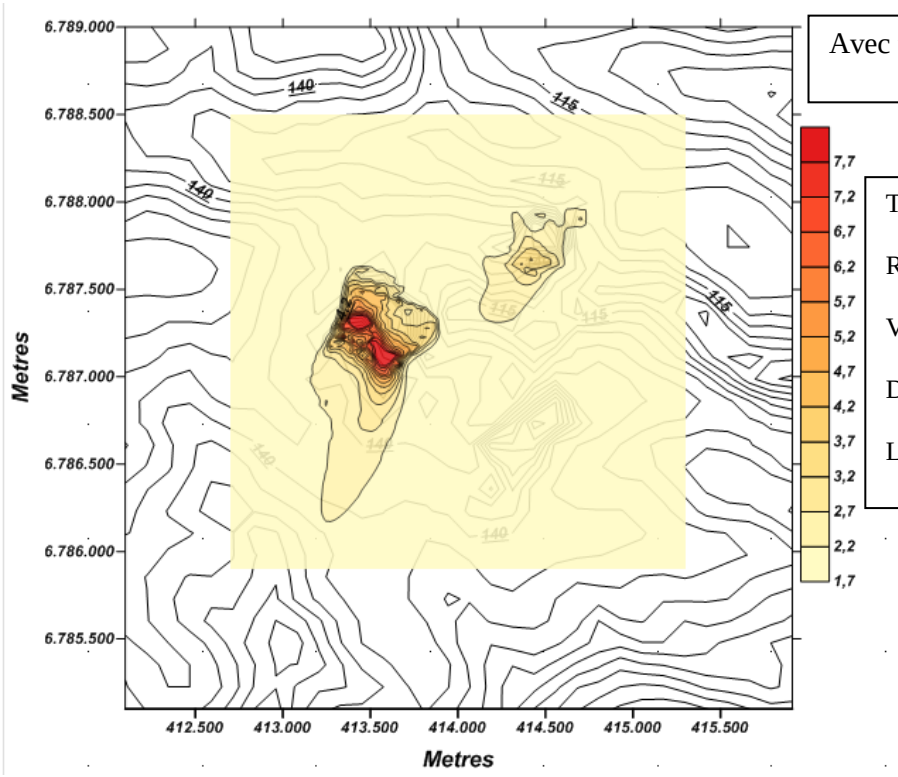
Température : 5°C

Radiation solaire : 0 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m



Avec topographie

Température : 5°C

Radiation solaire : 0 $W.m^{-2}$

Vitesse de vent : 2 $m.s^{-1}$

Direction de vent : 20 degrés (NNE)

LMO : 100 m

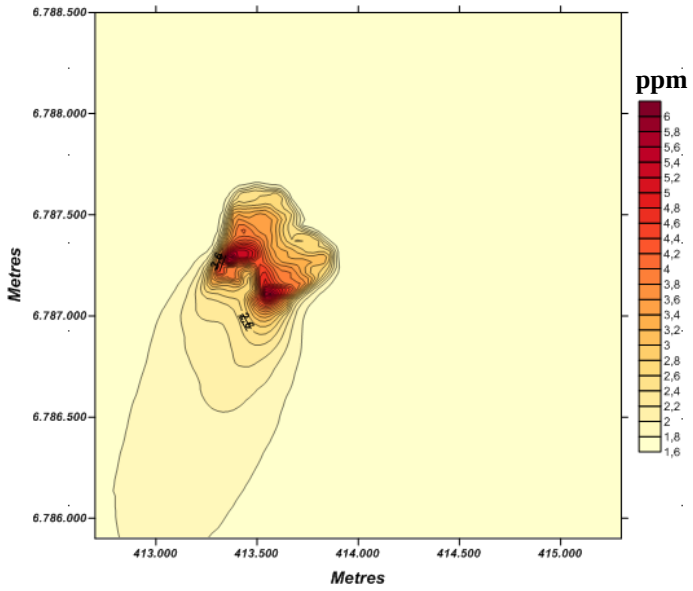
Annexe 4: Tableau de corrélation des COV

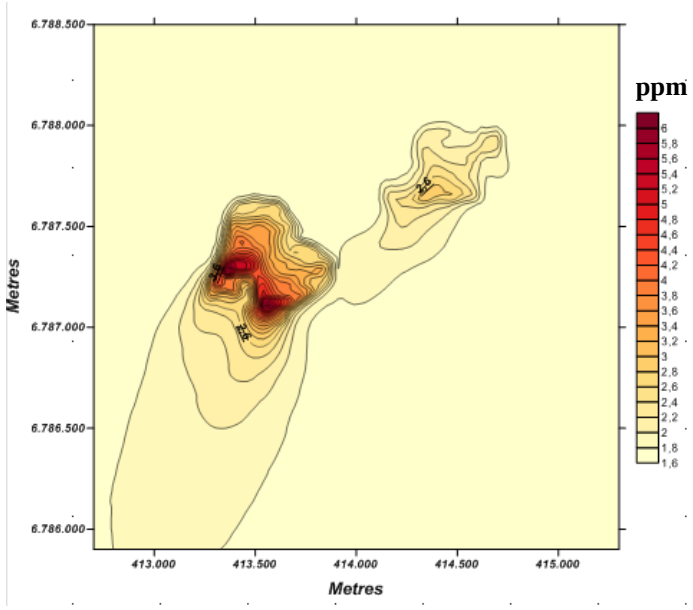
	2methylpentane	3methylpentane	hexene	hexane	cyclohexane	trimethylpentane	heptane	octane	nonane	decane	chloform	trichloroethylene	benzène	toluene	ethybenzène	mpxylène	styrène	oxylène	135TMB	124TMB	123TMB	iporpyl	Npropyl	benzaldehyde	alphapinène	betapinène	limonène
2methylpentane	1,0	0,4	0,3	0,6	0,2	0,5	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1
3methylpentane	0,4	1,0	0,4	0,2	0,0	0,4	0,3	0,5	0,5	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,4	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2
hexene	0,3	0,4	1,0	0,2	0,0	0,8	0,5	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,8	0,6	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0
hexane	0,6	0,2	0,2	1,0	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
cyclohexane	0,2	0,0	0,0	0,1	1,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
trimethylpentane	0,5	0,4	0,8	0,3	0,0	1,0	0,7	0,3	0,3	0,1	0,2	-0,1	0,8	0,8	0,5	0,4	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1
heptane	0,5	0,3	0,5	0,4	0,3	0,7	1,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,6	0,6	0,4	0,4	0,5	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
octane	0,3	0,5	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2	1,0	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1
nonane	0,2	0,5	0,2	0,1	0,0	0,3	0,1	0,3	1,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,3	0,1	0,2	0,0	0,3
decane	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	0,2
chloform	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	1,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
trichloroethylene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
benzène	0,2	0,1	0,8	0,2	0,0	0,8	0,6	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	1,0	0,8	0,4	0,3	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0
tolune	0,4	0,3	0,6	0,4	0,0	0,8	0,6	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,8	1,0	0,5	0,5	0,6	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
ethybenzène	0,4	0,4	0,3	0,3	0,0	0,5	0,4	0,2	0,3	0,0	0,1	0,0	0,4	0,5	1,0	0,5	0,5	0,3	0,1	0,1	0,0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
mpxylène	0,5	0,3	0,2	0,3	0,1	0,4	0,4	0,1	0,2	0,0	0,1	-0,1	0,3	0,5	0,5	1,0	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1
styrène	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,5	0,5	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,5	0,6	0,5	0,4	1,0	0,4	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
oxylène	0,4	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,0	0,1	-0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
135TMB	0,2	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	1,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,0	0,2	0,1	0,2
124TMB	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
123TMB	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	1,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0
iporpyl	0,2	0,4	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2	0,2	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	1,0	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
Npropyl	0,2	0,3	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	0,3	0,2	1,0	0,1	0,2	0,0	0,4
benzaldehyde	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	0,0
alphapinène	0,3	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	1,0	0,3	0,1
betapinène	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	1,0	0,0
limonène	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	0,1	0,0	1,0

Annexe 5: Panache de méthane avec deux sources et une seule source

Ci-dessous sont présentés deux panaches de dispersion atmosphérique de méthane tracés sur ADMS pour les mêmes conditions météorologiques : température de 13 °C, vitesse de vent de 2 $m.s^{-1}$, direction de vent Nord-Nord-Est (20 degre) et radiation solaire de 120 $w.m^2$.

La première figure montre le panache obtenu en considérant deux sources d'émission : le site en exploitation 'Cousinière' et le site fermé 'Mezerolle' alors que la deuxième figure est obtenue en considérant qu'une seule source d'émission : le site en exploitation.





Thèse de Doctorat

Nadine ALLAM

Estimation des émissions surfaciques de biogaz dans une Installation de stockage des déchets non dangereux

Estimation of biogas surface emission in a landfill site

Résumé

Les ISDND produisent du biogaz par fermentation des déchets organiques. Le biogaz principalement composé de CH_4 et CO_2 représente un enjeu environnemental majeur. Cette étude propose un outil d'estimation des émissions surfaciques de biogaz d'une ISDND par modélisation de la dispersion atmosphérique d'un gaz traceur, en l'occurrence, le méthane.

Les dynamiques spatiales et temporelles des concentrations en CH_4 et en COV ont été suivies sur et dans l'entourage de l'ISDND d'étude (Séché Environnement) en fonction des conditions météorologiques. Les résultats montrent des faibles teneurs atmosphériques en COV et en CH_4 sur le site d'étude validant une faible émission de ces espèces. Les COV mesurés sont émis par différentes sources dont la contribution est plus importante que celle de l'ISDND et aucun COV ne constitue un traceur de biogaz émis par le site. En revanche, l'ISDND apparait comme source principale du CH_4 détecté.

Deux méthodes sont proposées pour estimer les émissions surfaciques de méthane en utilisant un modèle de dispersion atmosphérique Gaussien ADMS, validé par comparaison des teneurs atmosphériques en méthane mesurées et modélisées et leur dynamique temporelle. La première méthode repose sur une approche inverse et la deuxième est une approche statistique par régression. Les émissions de CH_4 sont estimées pour la période d'exposition de la diode laser aux émissions du site pour 4 scénarios météorologiques types identifiés par une classification hiérarchique. Les résultats valident l'influence des paramètres météorologiques, surtout de la stabilité de l'atmosphère, sur la dispersion atmosphérique et les émissions surfaciques en méthane.

Mots clés
ISDND, biogaz, méthane, COV, échantillonnage passif, mesure on-line, modélisation, dispersion atmosphérique, scénario météorologique, approche inverse

Abstract

Landfill sites produce biogas by degradation of biodegradable organic matter. Biogas mainly composed of CH_4 and CO_2 represents a major environmental challenge. This study propose a method to estimate biogas surface emissions in landfill sites using atmospheric dispersion modeling of a tracer gas, in this case, methane.

The spatial and temporal dynamics of CH_4 and VOC concentrations have been followed on the studied landfill site (Séché Environnement) for several weather conditions. Measurement results show low atmospheric VOC and CH_4 concentrations on the studied landfill site which validates low emissions of these compounds. Detected VOC are emitted by different sources, excluding the landfill site. The contribution of these sources on VOC concentrations is more important than that of the landfill site and no VOC could be identified as tracer of biogas emitted by landfill site. However, CH_4 is emitted by the landfill site, its principal source.

Two methods are proposed to estimate methane surface emissions using a Gaussian atmospheric dispersion model ADMS. Gaussian model is validated by comparison of the temporal dynamics and atmospheric concentrations of methane measured on the site and those modeled. The first method is based on an inverse approach and the second one is a statistical regression approach. CH_4 emissions are estimated for the exposure period of the laser diode to the site emissions and for 4 weather scenarios identified by a hierarchical classification. Results validate the influence of meteorological parameters, especially the stability of the atmosphere, on the atmospheric dispersion and methane surface emissions.

Key Words
Landfill, biogas, methane, VOC, passive sampling, on-line measurement, atmospheric dispersion modeling, weather scenario, inverse approach