HAL
open science

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

Alexia Baudic

To cite this version:

Alexia Baudic. Caractérisation expérimentale et statistique des sources de Composés Organiques Volatils (COV) en région Île-de-France. Environnement et Société. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS537 . tel-01546311

HAL Id: tel-01546311

https://theses.hal.science/tel-01546311v1

Submitted on 23 Jun 2017

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.

NNT : 2016SACLS537

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY,
préparée à l'Université Paris Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°579
Sciences Mécaniques et Énergiques, Matériaux et Géosciences (SMEMaG)

Spécialité de doctorat :
Météorologie, Océanographie physique
de l'environnement

Présentée par

Mlle Alexia Baudic

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

Thèse présentée et soutenue au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Gif-sur-Yvette), le 09 décembre 2016 :

Composition du Jury :

Mme Anne Monod, Professeure, Université d'Aix-Marseille/LCE, Rapporteur
Mr. Matthias Beekmann, Directeur de recherche, CNRS/LISA, Rapporteur
Mr. Stéphane Sauvage, Enseignant Chercheur, Mines Douai/SAGE, Examinateur
Mr. Philippe Bousquet, Professeur, UVSQ/IPSL, Président du jury
Mme Valérie Gros, Chargée de recherche, LSCE, Directrice de thèse
Mr. Bernard Bonsang, Directeur de recherche émérite, LSCE, Co-directeur de thèse
Mr. Olivier Sanchez, Responsable Service Émissions & Modélisation, AIRPARIF, Invité (absent le jour de la soutenance)

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY,
préparée à l'Université Paris Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°579
Sciences Mécaniques et Énergiques, Matériaux et Géosciences (SMEMaG)

Spécialité de doctorat :
Météorologie, Océanographie physique
de l'environnement

Présentée par

Mlle Alexia Baudic

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

Thèse présentée et soutenue au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Gif-sur-Yvette), le 09 décembre 2016 :

Composition du Jury :

Mme Anne Monod, Professeure, Université d'Aix-Marseille/LCE, Rapporteur
Mr. Matthias Beekmann, Directeur de recherche, CNRS/LISA, Rapporteur
Mr. Stéphane Sauvage, Enseignant Chercheur, Mines Douai/SAGE, Examinateur
Mr. Philippe Bousquet, Professeur, UVSQ/IPSL, Président du jury
Mme Valérie Gros, Chargée de recherche, LSCE, Directrice de thèse
Mr. Bernard Bonsang, Directeur de recherche émérite, LSCE, Co-directeur de thèse
Mr. Olivier Sanchez, Responsable Service Émissions & Modélisation, AIRPARIF, Invité (absent le jour de la soutenance)

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement d'un intense travail de recherche de trois années, mais également le fruit de plusieurs collaborations nationales et internationales. Au cours de cette aventure, j'ai eu l'immense plaisir de rencontrer, côtoyer, travailler et interagir avec des personnes formidables que je tiens vivement à remercier ici.

Mes premiers remerciements sont adressés à Madame Elsa Cortijo, directrice du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) et Monsieur Cyril Moulin, son prédécesseur, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. À ce titre, je souhaite remercier le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) d'avoir intégralement financé ma recherche doctorale.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse Madame Valérie Gros qui a su m'accorder sans réserve toute sa confiance dans la réalisation de ce projet scientifique et ceci, dès 2013, durant mon stage de fin d'études. Je la remercie infiniment pour son expertise scientifique, sa disponibilité, son écoute, sa patience et sa gentillesse. Merci de m'avoir ouvert les portes aux maintes expériences et collaborations scientifiques qui ont fait en partie l'objet de cette thèse, mais également à tous les financements dont j'ai pu bénéficier grâce à elle pour exposer mon travail à l'occasion de conférences nationales et internationales. Un immense merci d'avoir été à mes côtés dans les moments les plus difficiles et surtout de m'avoir appris à conjuguer avec les différents aléas de la thèse. Voici une belle aventure qui prend fin avec la rédaction de ce manuscrit de thèse, mais qui je l'espère, nous permettra de finaliser nos travaux ensemble dans un futur proche.

Je remercie également Monsieur Bernard Bonsang, d'avoir accepté de co-encadrer cette thèse et d'y avoir apporté un regard d'expert, et par conséquent de valeur sur mon travail. Je tiens à souligner ses grandes qualités humaines et sa disponibilité à interagir ensemble, nous permettant ainsi d'avoir des discussions très intéressantes et constructives.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse d'avoir fortement contribué à l'avancée de ma propre démarche scientifique sur la thématique des COV en milieu urbain. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec vous et de vous côtoyer au quotidien dans la joie et la bonne humeur.

J'adresse ma profonde gratitude à tous les membres du jury, Madame Anne Monod (LCE) et Messieurs Matthias Beekmann (LISA), Stéphane Sauvage (Mines Douai), Philippe Bousquet (LSCE) et Olivier Sanchez (AIRPARIF) de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'adresse en particulier mes plus sincères remerciements à Monsieur Stéphane Sauvage et Mme Nadine Locoge de l'Ecole des Mines de Douai d'avoir continuellement suivi mes travaux de thèse et de m'avoir apportée leur plus précieuse expertise sur le *source apportionment*, mais également dans l'interprétation et la mise en valeur de mes différents résultats.

Je tiens également à remercier Madame Amandine Rosso et Messieurs Olivier Sanchez et Olivier Perrussel d'Airparif, Association de Surveillance de la Qualité de l'Air en Île-de-France, de m'avoir donnée l'opportunité de travailler une partie du temps dans leurs locaux et de découvrir par ce biais, l'univers des agences de surveillance de qualité de l'air.

Dans le cadre de collaborations internes, cette thèse m'a permis de croiser et fréquenter une multitude de personnes, qui m'ont tous apporté et/ou appris quelque chose à leur manière et je les en remercie vivement. Merci à Mesdames Agnès Borbon et Thérèse Salameh pour vos regards extérieurs et pour vos commentaires d'intérêt sur ma publication. Merci à Jean-Eudes Petit pour ses retours pertinents sur mon travail et pour son aide précieuse à la fois sur le modèle PMF et le *clustering*.

Vient à présent le temps de remercier l'ensemble du personnel de l'équipe Chimie Atmosphérique Expérimentale (CAE) du LSCE, dont Jean, François D., François T., Dominique, Roland, Nicolas (merci pour votre savoir-faire technique et votre disponibilité) et Christophe (merci infiniment pour tes précieux conseils, un vrai régal d'interagir avec toi que ce soit d'ordre professionnel ou personnel). Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel d'Airparif pour leur accueil et plus particulièrement, Véronique G., Anne K, Anne B., Alan D., Jérémy V., Eve L., Stéphane B. et mes différents collègues de bureau, sans qui cette expérience n'aurait pas été la même : Zouina, Lionel, Grégory, Patrick et Claire. Un grand merci à tous ceux et celles avec lesquels j'ai passé d'excellents moments ailleurs qu'au laboratoire : Anne-Cyrielle, Vincent, Jason, Alexis, Sabina, Cerise, Nora, Lamia (nos papotages m'ont manqué depuis ton départ). Un grand merci pour vos conseils, votre soutien, votre disponibilité et votre gentillesse à mon égard. J'ai passé d'excellents moments à vos côtés et ne saurai garder en mémoire nos multiples pauses cafés-déjeuner et soirées.

Pour finir, je souhaite remercier mes ami(e)s que j'ai plus ou moins vus durant ces trois années. Merci en particulier à Aurélie, Coralie, Louise et Leila d'avoir été présentes. Un immense merci à mes parents d'avoir toujours là pour moi, de m'avoir laissée choisir ma voie en toute liberté et pour toutes les valeurs que vous avez su me transmettre. Je vous en serai toujours reconnaissante.

Je ne peux conclure mes remerciements sans évoquer l'homme avec qui je partage ma vie depuis plus de trois ans maintenant. Merci Julien d'avoir cru en moi, de m'avoir patiemment soutenue au quotidien et d'avoir partagé cette aventure ensemble. Merci d'avoir été à mes côtés, dans toutes les situations, durant ces trois années !

RÉSUMÉ

Les composés organiques volatils (COV) sont des espèces chimiques qui jouent un rôle majeur dans les problématiques liées à la pollution atmosphérique. En effet, ils participent à de multiples réactions photochimiques dans la basse atmosphère en intervenant en tant que précurseurs dans le cycle de l'ozone troposphérique (O_3) et dans la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) ; composés ayant des effets néfastes sur la santé, l'environnement et le climat. Ainsi, la pollution de l'air par les COVs est devenue une préoccupation environnementale majeure dans les mégapoles, et ce en raison des divers enjeux (sanitaire, règlementaire…) qu'elle porte.

Au sein de la mégapole parisienne (où se concentrent un grand nombre d'activités anthropiques et une forte densité de population), les valeurs limites des polluants règlementés (O_3 et Matière Particulaire (PM)) fixées par l'Union Européenne et la France sont fréquemment dépassées – remettant ainsi en cause la qualité de l'air de plus de 11 millions de Franciliens. Afin de mettre en place des stratégies efficaces de surveillance et de réduction de ces polluants, il est primordial d'avoir une bonne connaissance de leurs précurseurs tant au niveau des paramètres qui les caractérisent (origine, comportement spatio-temporel, réactivité…) qu'au niveau de la nature et de l'intensité de leurs sources d'émissions (composition chimique, variabilité temporelle, contribution relative, origine géographique…). Ceci reste aujourd'hui encore mal documenté et entaché de fortes incertitudes.

Cette thèse propose d'améliorer les connaissances existantes sur les COV, en portant une attention plus particulière sur leurs principales sources d'émissions en région Île-de-France (IDF). Pour répondre à cet objectif, cette étude s'appuie à la fois sur une approche expérimentale (au travers de campagnes de mesures réalisées en air ambiant et à proximité immédiate de différentes sources bien identifiées) et sur un important travail d'analyses et d'interprétation des bases de données acquises.

Ce travail de thèse repose en particulier sur une année de mesures innovantes et en *temps réel* de COV (Hydrocarbures non-méthaniques (HCNM) et COV Oxygénés (COVO)) réalisées à l'aide des Chromatographes en Phase Gazeuse (CPG) et de spectromètres de masse (PTR-MS) implantés en plein centre de Paris dans le cadre des programmes de recherche MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010). Ces mesures à haute résolution temporelle ont permis d'une part, de souligner l'importance des COVO en termes de proportion massique (représentant un tiers de la masse COV totale à travers la sélection de 4 composés) et d'autre part, d'observer la variabilité des COV à diverses échelles de temps (saisonnière, diurne).

L'acquisition d'un tel jeu de données a permis de mener une étude de caractérisation des sources par application du modèle *source-récepteur* du type Positive Matrix Factorization (PMF, EPA). Ces travaux visent spécifiquement à identifier les signatures chimiques des sources et déterminer leurs contributions relatives (annuelles et saisonnières) aux teneurs ambiantes mesurées en atmosphère parisienne. L'identification des profils de source modélisés repose à la fois (i) sur le recensement de profils de spéciation existants dans la littérature scientifique et (ii) sur l'acquisition d'empreintes chimiques à partir de mesures atmosphériques réalisées à proximité de 3 principales sources d'émissions. Les résultats obtenus à partir de nos investigations en champ proche (menées en tunnel autoroutier, en cheminée ou encore à partir d'un conduit de gaz domestique) ont permis de mettre en évidence des profils de sources caractéristiques des émissions liées au trafic automobile, au chauffage au bois et à l'utilisation du gaz naturel au sein de la région Capitale.

Finalement, cette approche *source-récepteur* a permis de caractériser les empreintes chimiques et les contributions de six principales sources d'émissions : (1) les échappements automobiles, (2) les sources évaporatives, (3) la combustion du bois, (4) l'utilisation des solvants, (5) une source biogénique et (6) une source combinant à la fois les émissions liées au gaz naturel et les influences du *background*. Les émissions liées au trafic routier ont été révélées comme la principale source de COV d'origine locale/régionale à Paris (contribuant à ¼ des émissions totales à l'échelle annuelle), en accord avec les études scientifiques précédemment menées en IDF. Cette étude a également montré, pour la première fois, le rôle prépondérant de la source chauffage au bois en hiver (~ 50 % de la masse COV totale mesurée) ; ce qui avait déjà également été observé pour les particules. Nous avons aussi souligné l'importance du facteur biogénique en été (30 %) en raison du poids significatif des différents COVO qui composent cette source.

Les résultats de cette étude de répartition de sources ont été confrontés aux données de l'inventaire local d'émissions fourni par AIRPARIF, l'association de surveillance de qualité de l'air en région IDF. Cette comparaison a montré un bon accord entre les observations et l'inventaire en termes de contributions des émissions liées au trafic routier et au chauffage au bois. Il faut noter que les contributions des émissions liées à l'utilisation de solvants ont significativement diminué (en raison de l'application de facteurs d'abattement) suite aux conclusions des derniers travaux de comparaison. Enfin, un écart très important entre les contributions liées aux émissions des échappements automobiles et de l'évaporation des carburants issues des observations et de l'inventaire a été observé. Cette évaluation indépendante des inventaires d'émissions est d'intérêt puisque ces derniers alimentent les systèmes de modélisation, et plus particulièrement le modèle de chimie-transport CHIMÈRE exploité au sein de la plateforme de modélisation Esmeralda pour la prévision de la qualité de l'air en IDF.

Mots clés : Composés Organiques Volatils (COV), Pollution atmosphérique urbaine, Paris, IDF, empreinte chimique, source d'émissions, modèle 'source-récepteur' PMF, inventaires d'émissions.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) play a key role in atmospheric pollution-related issues. They are involved in several photochemical reactions in the lower atmosphere acting as precursors in the formation of ground-level ozone (O_3) and secondary organic aerosols (SOA) - compounds having adverse effects on health, environment and climate. Air pollution related to VOCs has become an important environmental problem in many megacities.

In Paris and the surrounding region (where many anthropogenic activities and high population density are concentrated), pollutant concentration thresholds (for O_3 and Particulate Matter (PM)) as set by European and French standards are regularly exceeded affecting about 11 million inhabitants. In order to apply efficient control and reduction strategies, it is essential to have a good knowledge of their precursors both in terms of key parameters characterizing VOC species (origin, spatial and temporal behaviour, reactivity…) and through the nature and the intensity of their emission sources (chemical composition, temporal variability, relative contribution, geographical origin…). However, knowledge about the sources and the nature of VOCs remains poorly documented and associated with large uncertainties.

In this context, this work proposes improving existing knowledge about VOCs, paying more attention to their main emission sources within the *Île-de-France* (IDF) region. In order to achieve this objective, this study is based on both an experimental approach (through intensive field campaigns conducted in ambient air and in close proximity to several well-identified sources) and analysis on the acquired databases.

Furthermore, this work is based on one-year near-real time innovative measurements of VOCs (including non-methane hydrocarbons (NMHCs) and oxygenated species (OVOCs)) performed using Gas Chromatographs equipped with a Flame Ionization Detector (GC-FID) and Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometers (PTR-MS) located in the centre of Paris during the MEGAPOLI and FRANCIPOL research programs (2010). These high time-resolution measurements have made it possible to underline the dominating mass weight of OVOCs (accounting for one-third of the total VOC mass by considering only 4 species) and observe the variability of VOCs at seasonal and daily timescales.

The dataset acquisition enabled us to undertaken a source apportionment study using the advanced multivariate receptor modeling technique Positive Matrix Factorization (PMF, EPA). This work relates in particular the identification of the emissions sources' chemical signature and the quantification of their respective annual and seasonal contributions from ambient concentrations measured in Paris. The identification of the modeled source profiles requires both (i) speciation

profiles reported in the literature and (ii) the acquisition of chemical fingerprints from additional measurements performed in close proximity to three emission sources. The results obtained from our near-field investigations (at source points: inside a highway tunnel, at a fireplace and from a domestic gas flue) allowed to provide a specific chemical fingerprint of VOC sources representative within the Paris area related to road traffic, residential wood burning activities and domestic natural gas consumption, respectively.

From this *source-receptor* approach, six emission sources were identified: (1) motor vehicle exhausts, (2) evaporative sources, (3) wood-burning, (4) solvents use, (5) biogenic source and (6) a source mixing natural gas and background. Traffic-related emissions are major VOC local/regional sources in Paris (contributing to a quarter of total annual emissions) in agreement with scientific studies previously conducted in the *Île-de-France* region. For the first time, this study also showed the leading role of wood-burning activities, especially in winter (~ 50 % of the total VOC mass). The importance of this emission source has already been observed for aerosols. We also highlighted the influence of the biogenic source, especially in summer (30 %) due to the dominating weight of OVOCs in this source.

The results obtained from the source apportionment study were compared with the local emission inventory data provided by the air quality monitoring network Airparif. This comparison showed a good agreement between observations and the inventory in terms of road traffic and wood burning-related contributions. It is important to note that the contributions of 'solvents use'-related emissions significantly decreased (due to the application of reduction factors) in comparison to the latest comparative studies. Finally, a significant gap was observed for the contributions of 'motor vehicle exhaust' and 'evaporative sources'-related emissions between the inventory and observations. This independent assessment of inventories is of great interest as they supply modeling systems, and particularly the Chemistry Transport Model (CTM) CHIMERE used within the Esmeralda modeling platform for predicting the air quality within the Paris area.

Keywords: Volatile organic compounds (VOCs), urban atmospheric pollution, Paris, the 'Île-de-France' region, chemical fingerprint, emission sources, PMF model, emission inventories.

NOTE PRÉLIMINAIRE

Le lecteur est invité à prendre connaissance de cette note préliminaire pour comprendre les motivations qui ont poussé l'auteur à adopter un ordre des matières différent de ceux habituellement proposés dans les thèses à articles.

Ce manuscrit de thèse est intégralement écrit en français. Pour cette raison, l'article scientifique **"Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)"** publié dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics (ACP)* en Septembre 2016 et cité comme **Baudic et al., 2016** dans ce manuscrit a été déplacé en **Annexe A1**.

Cet article a la particularité de synthétiser et de valoriser les résultats de différentes campagnes de mesures menées au cours de ces dernières années sur la thématique des COVs troposphériques en région Île-de-France. Les diverses expériences scientifiques associées à cette recherche doctorale sont exhaustivement présentées sur trois chapitres consécutifs. Il est ainsi demandé au lecteur de se référer aux chapitres 3, 4 et 5 du manuscrit.

À noter également que le lecteur sera amené à trouver de manière disséminée plusieurs encadrés thématiques. Ces derniers visent à présenter les principaux résultats obtenus pour diverses études complémentaires réalisées durant cette thèse.

NOTATIONS

Chimie atmosphérique

AOS	Aérosols organiques secondaires
BC	Black carbon, Carbone suie ou Noir de carbone
BC_{ff}	Black carbon from fossil fuels
BC_{wb}	Black carbon from wood burning
CH_4	Méthane
CO	Monoxyde de carbone
COV	Composés organiques volatils
COVNM	Composés organiques volatils non-méthaniques
COVA	Composés organiques volatils anthropiques
COVB	Composés organiques volatils biogéniques
COVO	Composés organiques volatils oxygénés
GES	Gaz à effet de serre
HCNM	Hydrocarbures non-méthaniques
ISOPOOHs	Isoprene hydroxy hydroperoxides
MACR	Méthacroléine
MEK	Méthyl éthyl cétone
MVK	Méthyl vinyl cétone
NO	Monoxyde d'azote
NO_2	Dioxyde d'azote
NO_x	Oxydes d'azote ($NO + NO_2$)
O_3	Ozone
PM	Particulate Matter, Matière particulaire
TCOV	Composés organiques volatils totaux

Techniques analytiques et métrologie

CGP	Chromatographe en Phase Gazeuse
GC-FID	Chromatographie Gazeuse couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse
GCU	Gas Calibration Unit
LoD	Limite de détection
MDL	Method Detection Limit
PTR-MS	Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry

Méthodes et paramètres statistiques

CMB	Chemical Mass Balance
CPF	Conditional Probability Function, Fonction de Probabilité Conditionnelle
csv	Coefficient de variation
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IM	Maximum Individual Column Mean
IQR	Interquartile Range
IS	Maximum Individual Standard Deviation
KS	Kolmogorov-Smirnoff (test)
MM5	Mesoscale Meteorological Model, version 5.0
PMF	Positive Matrix Factorization
SA	Source Apportionment, Répartition de sources
SECTEN	SECTeurs Economiques et ENergie
SNAP	Selected Nomenclature for Air Pollutant
SNR	Signal to Noise Ratio, Rapport signal sur bruit

Micro-météorologie

CLA	Couche Limite Atmosphérique
PAR	Photosynthetically Active Radiation, Rayonnement Photosynthétiquement Actif

Nom des projets de recherche scientifiques

ESQUIF	Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Île-de-France
FuME	Fugitive Methane Emissions
MEGAPOLI	Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric Pollution and climate effects and Integrated tools for assessment and mitigation
FRANCIPOL	Impact of long-range transport on particles and their gaseous precursors in Paris and its region

Nom des instituts et organismes de recherche

AASQA	Association Agréée de Surveillance de Qualité de l'Air
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
Airparif	Association Interdépartementale pour la gestion du Réseau automatique de surveillance de la Pollution atmosphérique et d'Alerte en Région Île-de-France
CAE	Chimie Atmosphérique Expérimentale
CEA	Commissariat de l'énergie atomique et des énergies alternatives
CEREMA	Centre d'Etudes et d'expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
EEA	European Environmental Agency
EMD	Ecole des Mines de Douai
EPA	Environmental Protection Agency
GIEC	Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
IARC	International Agency for Research on Cancer
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
InVS	Institut de Veille Sanitaire
IPSL	Institut Pierre Simon Laplace
LCP	Laboratoire Chimie Physique
LEPI	Laboratoire d'Etudes des Particules Inhalées
LHVP	Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
NPL	National Physical Laboratory
OMS/WHO	Organisation Mondiale de la Santé

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS **5**
RÉSUMÉ **7**
ABSTRACT **9**
NOTE PRÉLIMINAIRE **11**
NOTATIONS **13**
TABLE DES MATIÈRES **17**
INTRODUCTION GÉNÉRALE **23**

CHAPITRE I **31**
Les Composés Organiques Volatils (COV) en atmosphère urbaine : propriétés, sources, devenir et impacts **31**
I- Intérêt scientifique de l'étude des COV anthropiques **33**
1.1 Propriétés générales 33
1.1.1 Définitions 33
1.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées 35
1.2 Sources de COV 37
1.2.1 Les inventaires d'émissions 37
1.2.2 Émissions aux origines anthropiques 40
1.2.3 Émissions aux origines biogéniques 44
1.2.4 Sources secondaires 45
1.3- Devenir des COV dans l'atmosphère 46
1.3.1 Les mécanismes chimiques 46
1.3.2 Processus dynamiques de dispersion 54
1.4 Impacts directs et indirects des COV 56
1.4.1 Effets d'ordre sanitaire 56
1.4.2 Effets environnementaux 57
1.5 Contexte règlementaire 59
1.5.1 Plans d'action internationaux 59
1.5.2 Plans d'action européens 59
1.5.3 Plans d'action nationaux 60
II- Les COV en région Île-de-France (IDF) : État d'art **61**
2.1 Importance d'étudier la qualité de l'air en IDF 61
2.2 État des connaissances des COV en région IDF 63
2.2.1 Du développement d'un important réseau de mesure … 63

2.2.2 … à la sectorisation des émissions grâce à l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif. 64
2.2.3 Apport complémentaire des travaux de recherche scientifiques. 66
III – Conclusions, objectifs et cadre de la thèse 68

CHAPITRE II 69
Techniques de mesure des COV & Méthodes de caractérisation des sources 69
I - Instruments analytiques pour la mesure des COV 72
1.1- Mesure des HCNM par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) 75
1.1.1- Présentation du système analytique de laboratoire 75
1.1.2- Présentation du système analytique automatique 79
1.1.3- Focus sur les conditions opératoires des GC-FID durant les campagnes phares MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010) 88
1.2- Mesure des COV par PTR-MS 90
1.2.1 Focus sur les conditions opératoires des PTR-MS durant les campagnes phares MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010) 92
II- Caractérisation des sources de COVNM par application d'un modèle *source-récepteur* 96
2.1 Principe 96
2.2 Application du modèle statistique multivarié Positive Matrix Factorization (PMF) 98
2.2.1 Préparation des données 99
2.2.2 Choix du nombre optimal de facteurs 101
2.2.3 Robustesse des solutions PMF 102
III- Caractérisation des sources de COV au biais des inventaires d'émissions 104
3.1 Principe d'élaboration 104
3.1.1 Résolution spatiale 107
3.1.2 Résolution temporelle 107
3.1.3 Typologie des inventaires concernant les COVNM 108
3.1.4 Incertitudes des inventaires 108
3.1.5 Validation des inventaires 109
3.2 Focus sur les inventaires d'émission Airparif 110
3.2.1 Historique des inventaires d'émissions en IDF 110
3.2.2 Évolution des émissions de COV en région IDF pour les principaux secteurs d'activités 110

IV- Etude de l'origine géographique des COV et de leurs sources d'émissions 113
4.1 Analyse de la Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) 113
4.2 Analyse des Polar plots 114
4.3 Rétro-trajectoires 115
Conclusions du chapitre 116

CHAPITRE III 117
Détermination de profils de source de COV en région Île-de-France 117
I- Caractérisation de la source trafic routier en IDF 120
1.1- Site expérimental 121
1.2- Dispositif analytique 122
1.3- Variabilités temporelles des COV mesurés dans le tunnel 123
1.4- Détermination de la composition chimique du trafic francilien 125
1.4-1. Définition et détermination du niveau de fond 125
1.4.2- Détermination du profil de source tunnel 126
1.4.3- Vers une caractérisation plus fine de la source automobile …..... 128
1.5- Études comparatives du profil de spéciation obtenu 129
1.5.1- Comparaisons avec d'autres études menées en tunnel ou à proximité d'axes routiers 129
1.5.2 Comparaison avec l'inventaire des émissions d'Airparif 131
Conclusion de la première sous-partie 137
II- Caractérisation de la source chauffage au bois 138
2.1- Site de mesures et dispositif expérimental 138
2.2- Résultats des essais 139
2.3- Détermination de la composition chimique du chauffage au bois 142
2.3.1- Comparaison des mesures on-line et off-line 142
2.3.2- Détermination du profil de source cheminée 143
2.3.3- Vers une caractérisation plus fine de la source chauffage au bois… 144
2.4- Comparaison avec la littérature et l'inventaire des émissions 144
III- Caractérisation de la source gaz naturel 148
3.1 – Approche expérimentale 148
3.2 – Signature chimique caractéristique du gaz naturel en IDF 149
3.3 – Comparaison avec la littérature 151
Conclusions du chapitre 159

CHAPITRE IV **161**
Analyse du comportement temporel des COV en région IDF **161**
I- Présentation des sites de l'étude **164**
II- Représentativité des sites de mesures **166**
III- Météorologie et transport **167**
3.1- Conditions météorologiques 167
3.2- Origine des masses d'air 173
IV- Analyse des indicateurs de qualité de l'air **175**
V- Description de la base de données COV **178**
VI- Caractérisation des niveaux de COV à Paris **179**
6.1- Analyse des teneurs ambiantes 179
6.2- Étude du Potentiel de Formation d'Ozone (PFO) des COV mesurés 183
6.3- Comparaison des niveaux observés avec la littérature 186
6.4- Étude des profils saisonniers et diurnes des COV 188
VII- Identification des sources de COV à partir d'une étude de corrélation **196**
Conclusions du chapitre **200**

CHAPITRE V **203**
Identification & Quantification des sources de COV par approche statistique PMF **203**
I- Résultats techniques de l'application du modèle *source-récepteur* PMF **206**
1.1 – Estimation du nombre optimal de facteurs (*p*) 206
1.2 – Robustesse des résultats PMF 208
1.3 – Estimation des incertitudes 209
II- Identification des facteurs modélisés **211**
2.1- F1 & F2 - Les sources liées au trafic routier 213
2.2- F3- Le chauffage au bois 221
2.3- F4- La source biogénique 224
2.4- F5- L'utilisation des solvants 227
2.5 F6- La source mixte Gaz naturel + Bruit de fond 234
III- Analyse des contributions des facteurs modélisés **237**
3.1- Contributions moyennes des facteurs 237
3.2- Influence de l'origine des masses d'air sur les contributions des sources modélisées. ... 239
3.3- Impact des sources modélisées 241
3.4- Étude comparative des résultats PMF avec d'autres travaux menés à Paris 247
IV- Comparaison avec une étude de répartition de sources menée sur le long-terme. **251**
V- Comparaison des résultats PMF avec l'inventaire des émissions Airparif 2010. ..... **256**

CONCLUSION GÉNÉRALE **267**
PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES **273**
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **277**
LISTE DES ILLUSTRATIONS **295**
LISTE DES FIGURES **297**
LISTE DES TABLEAUX **301**
ANNEXES **303**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis le début de l'ère industrielle (XVIIIème siècle), les concentrations des polluants gazeux et particulaires ont significativement augmenté, et ce en raison de (i) l'essor exponentiel des différents secteurs socio-économiques (notamment l'industrie manufacturière, les transports automobiles/ferroviaires et maritimes), de (ii) la rapide et massive urbanisation de la population mondiale[1], et de (iii) l'accroissement démographique global. Bien que l'industrialisation d'un pays, et l'urbanisation qui en résulte, soient des facteurs *clés* d'amélioration du niveau de vie de la population, cette mutation sociétale a entrainé une importante modification de la composition chimique de l'atmosphère et du climat. Les mégalopoles (i.e. zones urbaines de plus de 10 millions d'habitants) constituent des points source (ou *hot spots*) très denses d'émissions de polluants atmosphériques, responsables de la dégradation de la qualité de l'air tant à l'échelle locale que globale. Les grandes villes mondiales et européennes sont actuellement plus soucieuses de la qualité de l'air qu'elles offrent à la fois pour des raisons sanitaires (**Brunekreef et Holgate, 2002 ; Lelieveld et al., 2015**) et environnementales (**Lovejoy et Hannah, 2006**).

Les dernières conclusions d'une évaluation menée par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ont montré que la pollution de l'air extérieur est cancérigène (**IARC, 2013**). Plus de 80 % de la population Européenne serait exposée à des concentrations de polluants ($PM_{2.5}$, PM_{10}, O_3, BaP) qui ne respectent pas les régulations actuelles annuelles fixées par l'OMS. Selon l'Agence Européenne pour l'Environnement, la pollution de l'air extérieur aurait causé près de 500 000 décès prématurés par an en Europe (**EEA, 2015**). Ces chiffres alarmants soulignent l'urgence de mettre en place des politiques de gestion de qualité de l'air efficaces.

Face à cette inquiétude croissante, de nombreuses études scientifiques ont été menées afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à cette pollution en milieu urbain. La qualité de l'air est au cœur d'un système complexe qui dépend non seulement de la quantité de polluants émis par les sources primaires (anthropiques et naturelles), dont la quantification est délicate, mais également de processus physiques et chimiques auxquels ces derniers sont soumis une fois émis dans l'atmosphère (dispersion, transformations, dépôt) et auxquels s'ajoutent une interaction complexe avec les conditions météorologiques ambiantes (e.g. température, vent, ensoleillement).

Parmi les divers polluants atmosphériques émis en environnement urbain, **les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle important au sein du système atmosphérique**. Les COV regroupent un large nombre de familles chimiques (aux origines anthropiques (associées au transport

[1] La société, jusque-là principalement agraire et artisanale, a évolué vers une société à caractère industriel et commercial. Actuellement, plus de la moitié de la population mondiale vit en ville, et cette proportion atteindra près de 70 % en 2050 (**United Nations, 2014**).

routier, aux activités industrielles…) et biogéniques issues de l'activité végétative), qui peuvent d'une part présenter une forte toxicité pour les hommes (cas du benzène et du 1.3-butadiène en tant qu'agents cancérigènes selon le CIRC) et d'autre part, induire des effets indirects de par leur participation aux mécanismes de pollution photo-oxydante. En effet, en présence d'oxydes d'azote (NO_x) et sous l'influence du rayonnement solaire, **ils participent activement au cycle de l'ozone troposphérique (O_3 – polluant et GES) et à la formation d'autres polluants secondaires** tels que les aérosols organiques secondaires (AOS), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou encore les péroxy acyl nitrates (PAN) (**Finlayson-Pitts et al., 1997**). Bien que les niveaux de concentrations annuels de ces composés stagnent en Europe, les grandes villes européennes doivent à ce jour faire face à d'importants épisodes de pollution à l'ozone et $PM_{(2.5,\ 10)}$ (dont l'intensité et la fréquence ne cessent de croître), impliquant ainsi de lourdes conséquences tant au niveau sanitaire qu'au niveau environnemental.

La mégapole parisienne se place ainsi dans ce contexte. Avec près de 12 millions d'habitants répartis sur seulement 2% du territoire national (**Eurostat, 2015**), Paris et sa proche banlieue constitue la troisième mégapole Européenne, derrière Moscou et Londres (**Brinkhoff, 2015**). Selon **Lelieveld et al. (2015)**, la pollution de l'air extérieur liée à l'O_3 et aux PM_x aurait causé près de 3 100 morts prématurés à Paris en 2010 et serait susceptible de causer le décès prématuré de 4 600 personnes d'ici 2050. Compte tenu des divers effets (directs et indirects) de ces polluants, **il est essentiel d'avoir une meilleure connaissance de leurs précurseurs (COV) afin de mettre en place des politiques efficaces de réduction d'ozone et d'AOS**. Cette connaissance se traduit par une compréhension plus approfondie de l'origine des COV (nature, spéciation…) et de leurs principales sources d'émissions.

À ce jour, les sources d'émissions sont déterminées par les inventaires d'émissions. Ces derniers ont pour vocation de recenser la nature et la quantité de COV (et autres polluants, GES) émis pour chaque grand secteur économique (résidentiel et tertiaire, transport routier, industrie manufacturière…). Ils permettent également de quantifier les différentes sources d'émissions et leur contribution respective dans le bilan global émis. Les inventaires d'émissions, longs et coûteux à réaliser, sont indispensables comme données d'entrée des modèles de chimie-transport régionaux ou globaux. Toutefois, ils apparaissent souvent incomplets tant sur la résolution temporelle et la spéciation des COV que sur la compréhension des sources (composition des émissions, niveaux de précision, représentativité, facteurs de variation…). Par conséquent, les incertitudes associées à ces inventaires peuvent se révéler très élevées - d'où la nécessité de trouver des méthodes d'étude capables de les évaluer.

Les travaux de recherche menés à partir d'observations atmosphériques constituent un moyen alternatif pour répondre à cette problématique scientifique. La caractérisation des sources de COV à Paris a déjà fait l'objet d'une étude réalisée en Mai-Juin 2007 (**Gros et al., 2011** ; **Gaimoz et al.,**

2011) dans le cadre du projet de recherche AEROCOV (projet ANR, 2005-2008). L'objectif de cette étude a été d'apporter une première évaluation des COV (nature, niveaux de concentration, variations) et de leurs principales sources d'émissions (spéciation chimique, variabilités spatio-temporelles, contributions relatives) en région parisienne. Les résultats de cette étude ont mis en évidence l'importance du trafic routier (comprenant les échappements automobiles et l'évaporation des essences) comme principale source locale/régionale de COV à Paris. Cette observation a souligné un important désaccord avec l'inventaire local d'émissions fourni par l'Association Agréée de Surveillance de Qualité de l'Air (AASQA) en région Île-de-France (IDF) AIRPARIF (http://www.airparif.asso.fr), pour lequel la principale source de COV serait associée à l'utilisation de solvants (domestiques et industriels). Cette étude préliminaire présente toutefois une limite majeure. Ce travail a été réalisé sur une courte période de temps (quelques semaines seulement) pour une saison donnée (au printemps) ; ce qui pose la question de la représentativité des résultats obtenus à plus large échelle (e.g. saison, année). Des observations plus longues s'avèrent donc nécessaires pour pallier à cette limitation.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche dont l'objectif principal est d'**améliorer la connaissance des COV (en termes de nature, de niveau de concentration, de comportement spatio-temporel) et de leurs sources d'émissions (en termes d'empreinte chimique, de contribution relative, de réactivité, d'origine géographique) à Paris et sa région**, en mettant à profit l'ensemble des bases de données acquises au cours de six campagnes de mesures réalisées entre 2010 et 2015. Ce travail repose tout d'abord sur la caractérisation des émissions de COV issues du trafic routier, du chauffage au bois et du gaz naturel, à partir de mesures atmosphériques réalisées en tunnel autoroutier (projet PRIMEQUAL-PREQUALIF, 2012), en cheminée (projet ADEME-CORTEA CHAMPROBOIS, 2013) et au sein d'un conduit de gaz domestique. Cette thèse s'inscrit également dans le cadre des programmes de recherche complémentaires EU-FP7 MEGAPOLI et PRIMEQUAL-FRANCIPOL (2010). Ces derniers se placent dans un contexte (inter-)national d'étude et de caractérisation de l'impact anthropique sur la composition chimique de l'atmosphère. Ces projets visent à (1) déterminer les concentrations, les variabilités, les sources et les origines géographiques (locales ou importées) de composés gazeux et d'aérosols organiques et inorganiques ; (2) étudier la dynamique locale de formation et de vieillissement des AOS (**Aït-Helal, 2013**) ; (3) évaluer le modèle de chimie-transport CHIMÈRE (outil utilisé pour la prévision opérationnelle de la qualité de l'air) ainsi que ses sources d'incertitudes (**Petetin, 2014**).

Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai été impliquée dans la mise en œuvre de certaines campagnes de mesures (à noter que la plupart d'entre elles ont été antérieures à ce projet doctoral). De plus, je me suis tout particulièrement investie dans l'analyse des différents échantillons récoltés, dans l'interprétation scientifique et la valorisation des divers résultats obtenus.

Cette étude scientifique, laquelle consiste à contribuer à une meilleure compréhension des COV et de leurs sources d'émissions à Paris, vise à :

1. Caractériser une sélection de COV en termes de nature de composés, de variabilité et de réactivité ;

2. Dresser un bilan des niveaux de concentration observés en site urbain de fond parisien aux diverses échelles temporelles (année, saison, mois, semaine et journée) ;

3. Identifier les principaux facteurs qui régissent les teneurs et le comportement spatio-temporel des COV ;

4. Déterminer des profils de spéciation caractéristiques du trafic routier, du chauffage au bois et du gaz naturel à partir d'investigations réalisées à proximité immédiate des sources d'émissions et évaluer leur représentativité avec l'existant ;

5. Identifier les principales sources de COV et déterminer la proportion relative de chacune d'entre elles à l'aide d'un modèle statistique appliqué sur 1 année d'observations ambiantes ;

6. Effectuer une étude comparative des sources identifiées et de leurs contributions avec la littérature scientifique et l'inventaire des émissions d'Airparif ;

7. Evaluer la réactivité et le potentiel de formation d'ozone et d'AOS des COV sélectionnés, ainsi que leurs sources.

Ce manuscrit de thèse s'organise suivant cinq chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en un travail de recherche bibliographique permettant de dresser un état d'art sur les COV en zone urbaine, et plus particulièrement en région parisienne. Dans un premier temps, il s'agira de présenter leurs propriétés, leurs principales sources d'émissions, leurs mécanismes d'oxydation et de formation d'ozone et d'AOS ainsi que les facteurs qui contrôlent leurs émissions. Les impacts qu'ils engendrent à la fois sur la santé publique, l'environnement et le climat seront également présentés. Dans un second temps, ce chapitre permettra d'illustrer le caractère unique de la région parisienne et l'importance de les étudier dans cette zone mégapole. Après avoir justifié l'intérêt scientifique et sociétal de l'étude des COV à Paris, les objectifs fixés et la démarche scientifique adoptée seront rappelés.

Le second chapitre s'attardera sur les outils méthodologiques utilisés dans le cadre de cette thèse. Les principales techniques analytiques pour la mesure des COV (Hydrocarbures non-méthaniques (HCNM) et Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO)) seront tout d'abord présentées. Les méthodes de caractérisation des sources de COV (par application du modèle statistique multivarié *source-récepteur* Positive Matrix Factorization (PMF) et par l'étude des inventaires d'émissions) seront également détaillées.

Les chapitres suivants (3, 4 et 5) seront consacrés aux principaux résultats marquants de cette thèse, qui ont fait en partie l'objet d'un article scientifique publié sous la référence suivante : ***Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Baudic et al., Atmos. Chem. Phys., 16, 11961-11989, doi : 10.5194/acp-16-11961-2016, 2016***, présenté en **Annexe A1**.

Le troisième chapitre présentera les mesures de COV qui ont été menées en champ proche (i.e. à proximité des sources). Ce chapitre sera dédié à la détermination de profils chimiques caractéristiques de trois principales sources anthropiques, que sont respectivement le trafic routier, le chauffage au bois et l'utilisation du gaz naturel. Les résultats obtenus à partir de chacune de ces investigations (tunnel, cheminée, conduit de gaz) ont été comparés à ce qui existe dans la littérature et avec ce qui est estimé dans les inventaires d'émissions. Finalement, ce type d'approche s'avère tout à fait pertinent avant l'application de tout modèle *source-récepteur,* puisqu'il va permettre une identification plus aisée et robuste des sources.

Le quatrième chapitre présentera les mesures de concentrations de COV conduites dans le cadre des campagnes intensives de terrain MEGAPOLI et FRANCIPOL en 2010. Il permettra, en premier lieu, de documenter les niveaux ambiants et la variabilité temporelle (saisonnière, journalière) d'un grand nombre de composés gazeux (CO, NO et COV). L'étude des conditions météorologiques et de l'origine des masses d'air (à travers une analyse de rétro-trajectoires) a également été réalisée et permettra ainsi d'appréhender le comportement spatio-temporel des composés et l'impact du transport longue-distance.

Le cinquième chapitre proposera une étude détaillée de répartition de sources menée à l'aide du modèle *source-récepteur* PMF, qui a été conjointement appliqué aux données de COV recueillies sur l'ensemble de l'année 2010 durant les campagnes MEGAPOLI et FRANCIPOL. Les profils de source, les contributions absolues/relatives, les variabilités temporelles, les origines géographiques et la réactivité de chacune des sources identifiées à l'aide de cet outil statistique ont été présentés et

discutés dans cette dernière partie. Une estimation de la quantité d'ozone et d'AOS attendue au regard des concentrations des COV (et de la contribution respective de leurs sources) a été menée. La représentativité de cette étude a également été examinée vis-à-vis des données existantes dans la littérature. Finalement, les résultats de cette analyse ont été confrontés aux données issues de l'inventaire local/régional d'Airparif pour l'année de référence 2010.

Enfin, une conclusion générale sera dressée en vue de récapituler l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant plus particulièrement l'intérêt des différentes bases de données acquises au cours de cette thèse. Nous proposerons des perspectives de travail qui viseront à compléter notre étude de caractérisation des COV en région parisienne.

CHAPITRE I

Les Composés Organiques Volatils (COV) en atmosphère urbaine : propriétés, sources, devenir et impacts

Sommaire du Chapitre I

I- Intérêt scientifique de l'étude des COV anthropiques 33

1.1 Propriétés générales 33

1.1.1 Définitions 33

1.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées 35

1.2 Sources de COV 37

1.2.1 Les inventaires d'émissions 37

1.2.2 Émissions aux origines anthropiques 40

1.2.3 Émissions aux origines biogéniques 44

1.2.4 Sources secondaires 45

1.3- Devenir des COV dans l'atmosphère 46

1.3.1 Les mécanismes chimiques 46

1.3.2 Processus dynamiques de dispersion 54

1.4 Impacts directs et indirects des COV 56

1.4.1 Effets d'ordre sanitaire 56

1.4.2 Effets environnementaux 57

1.5 Contexte règlementaire 59

1.5.1 Plans d'action internationaux 59

1.5.2 Plans d'action européens 59

1.5.3 Plans d'action nationaux 60

II- Les COV en région Île-de-France (IDF) : État d'art 61

2.1 Importance d'étudier la qualité de l'air en IDF 61

2.2 État des connaissances des COV en région IDF 63

2.2.1 Du développement d'un important réseau de mesure … 63

2.2.2 … à la sectorisation des émissions grâce à l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif. 64

2.2.3 Apport complémentaire des travaux de recherche scientifiques. 66

III – Conclusions, objectifs et cadre de la thèse 68

La caractérisation des Composés Organiques Volatils (COV) au travers de leurs diverses sources d'émissions ou de leur devenir dans la troposphère constitue un véritable enjeu environnemental puisque ces composés participent activement, via des processus photo-chimiques, à la formation de polluants secondaires considérés comme nocifs pour l'homme et son environnement. **Ce premier chapitre de thèse a pour objectif de dresser un bilan des connaissances actuelles sur les COV, depuis l'origine de leur émission jusqu'à leur devenir dans l'atmosphère – et plus particulièrement en milieu urbain**. La première partie de ce chapitre se veut une présentation exhaustive des principales caractéristiques des COV atmosphériques : un rappel des propriétés, des sources d'émission, des mécanismes de déplétion et de dispersion influençant leur devenir ainsi que leurs interactions avec la santé et l'environnement sera évoqué. Dans une seconde partie, un état d'art de la pollution atmosphérique en région Île-de-France, de même que les différents travaux antérieurs réalisés sur cette thématique seront abordés. Cet inventaire bibliographique nous permettra d'introduire, dans une troisième partie, les objectifs scientifiques, les stratégies retenues et les points particuliers contribuant à l'originalité de ce travail de recherche.

I- Intérêt scientifique de l'étude des COV anthropiques

1.1 Propriétés générales

1.1.1 Définitions

Le terme « Composé Organique Volatil » (sous l'acronyme COV) comprend un nombre important d'espèces organiques aux propriétés physico-chimiques et réactivités différentes. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des espèces chimiques possédant au moins un atome de carbone (C) et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène (H), l'oxygène (O), l'azote (N), le soufre (S), le phosphore (P), le silicium (Si), les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) -- à l'exception des oxydes de carbone (CO, CO_2), des carbonates et bicarbonates inorganiques (**Directive 1999/13/CE, Article 2**).

Les COV sont des substances qui se caractérisent également par leur grande volatilité, c'est-à-dire leur capacité à se vaporiser et à se trouver en phase gazeuse dans des conditions standards de pression et de température. La volatilité de chaque composé peut être étudiée au regard de la concentration de saturation effective C^* telle que (**Shiraiwa and Seinfeld, 2012**) (**Eq.1**) :

$$C_i^* = \frac{10^6 \times M_i \times \rho^{\circ}_{sat(i)}}{760 \times R \times T} \qquad \textbf{(Eq.1)}$$

Où C_i^* correspond à la concentration de saturation effective du composé organique i (exprimée en µg.m^{-3}), M_i et $\rho^{\circ}_{sat(i)}$ représentent respectivement la masse molaire (g.mol^{-1}) et la pression de vapeur saturante du composé i (Torr), *R* la constante universelle des gaz parfaits (m^3.atm.mol^{-1}.K^{-1}) et *T* la température (Kelvin, K).

Les COV sont ainsi définis comme *« des composés organiques ayant une pression de vapeur saturante de 0.01 kPa (~ 0.08 Torr) ou plus à une température de 293.15 K (~ 20°C) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières »* (**Directive 1999/13/CE**), telle que C* > 10^6 µg.m^{-3}.

En chimie de l'atmosphère, il est essentiel de rappeler qu'on distingue également :

- Les Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire ou COV-I (10^3 µg.m^{-3} < C*<10^6 µg.m^{-3})
- Les Composés Organiques Semi-Volatils ou COSV (10^{-1} µg.m^{-3} < C*<10^3 µg.m^{-3}).
- Les Composés Organiques Non Volatils ou CONV (C*< 10^{-1} µg.m^{-3}).

Bien qu'il n'y ait pas de délimitation précise entre ces différentes catégories d'espèces gazeuses, les composés s'évaporant rapidement aux températures ambiantes constituent une part non négligeable des COV.

Ces définitions excluent généralement le méthane (CH_4). En raison de sa faible réactivité (durée de vie supérieure à 8 ans), de sa large présence naturelle dans l'air et de son impact sur l'environnement (en tant que Gaz à Effet de Serre), le méthane n'est pas associé aux mêmes problématiques que les espèces réactives (qui ont un temps de vie de quelques heures à quelques mois comme les COV). Au travers de ce manuscrit, l'acronyme COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques) sera régulièrement employé.

1.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées

Les COV consistent en un large éventail d'espèces organiques réparties sur plus d'une centaine de groupes ou familles chimiques. À titre non exhaustif, on distingue les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, les nitriles, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés, aminés et bien d'autres.

Les quatre premières familles citées peuvent être regroupées sous le nom générique de **Composés Hydrocarbonés Non Méthaniques (HCNM)**. Les composés caractéristiques de chacune de ces familles sont présentés sous leur formule structurale en **Figure 1**.

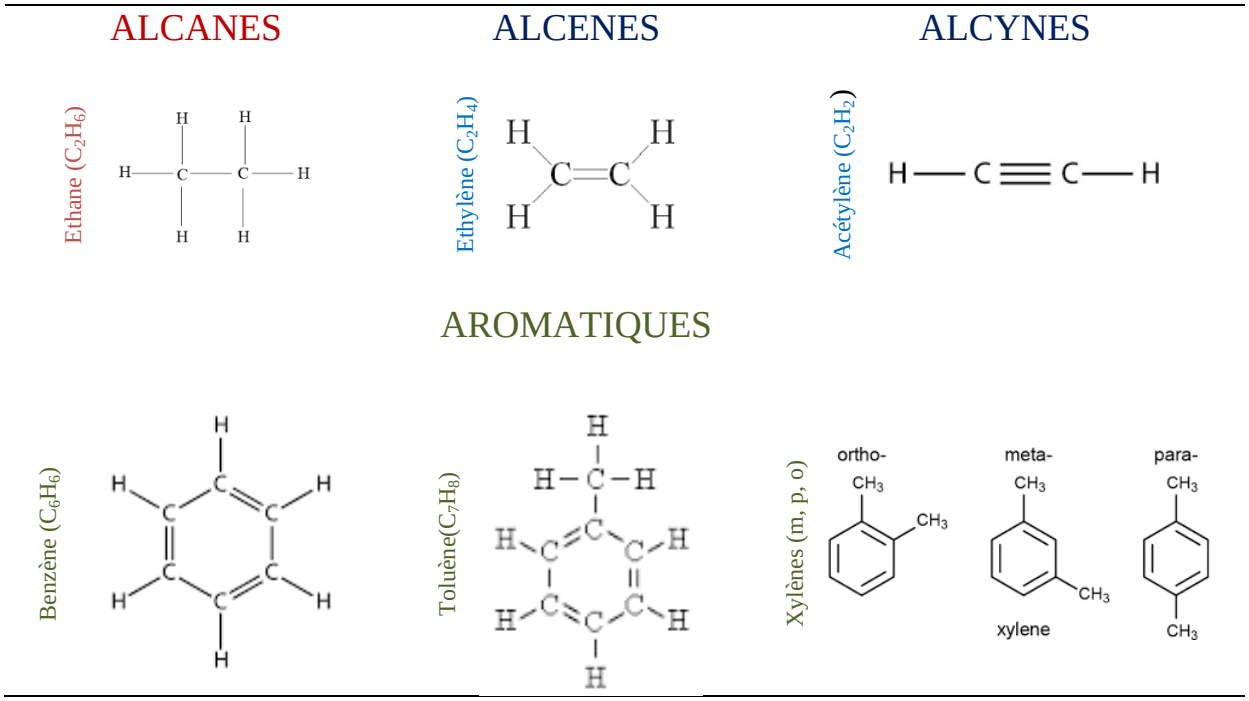


Figure 1 - Exemples de HCNM représentatifs des différentes familles chimiques évoquées.

Parmi les composés aromatiques, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) – dont le fluoranthène, benzo(b)/(k) fluoranthène, benzo(a)-pyrène, naphtalène, anthracène – constituent un groupe particulier en raison de leurs propriétés chimiques et toxicologiques (cancérigènes) répondant à des critères de persistance et de bioaccumulation selon le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et l'Organisation Mondiale de la Santé (**OMS, 2000**).

Les composés oxygénés (ou reportés sous l'appellation COVO – aldéhydes, alcools, cétones) font également l'objet d'une attention particulière dans cette étude (**Figure 2**). Ces composés se caractérisent par la présence d'au moins un atome d'oxygène dans leur structure. Alors que la présence de COVO dans l'atmosphère est connue depuis de nombreuses décennies, ces composés ont été jusqu'à présent moins étudiés en raison de multiples contraintes analytiques. Depuis le début du 21ème siècle, les développements technologiques, en particulier la spectrométrie de masse par transfert de protons (décrite par **Lindinger et al., 1998**) ont facilité leur mesure.

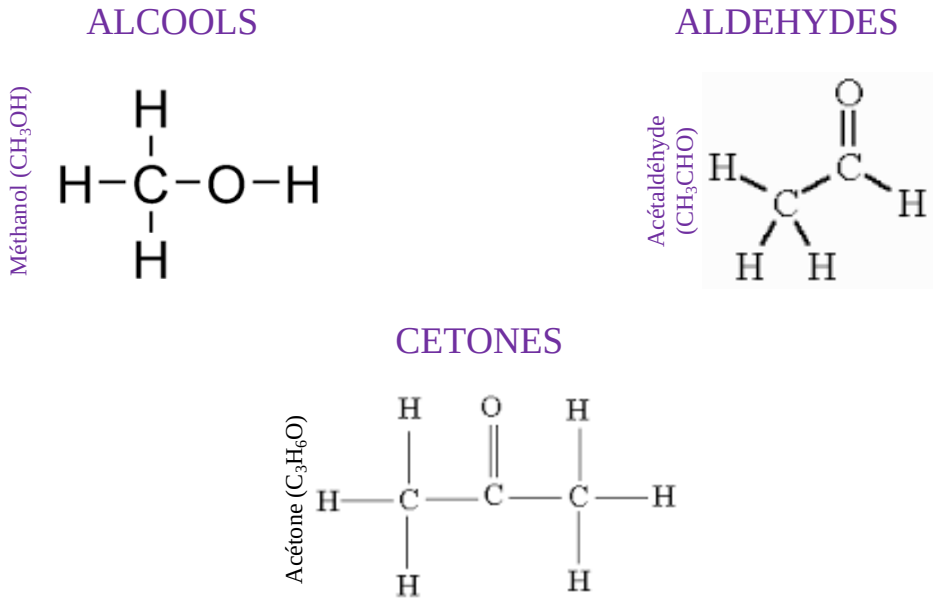


Figure 2 - Exemples de COVO étudiés dans cette étude

1.2 Sources de COV

Les sources de COV sont toutes aussi diverses que les composés qui y sont émis. En effet, ces derniers peuvent avoir une **origine primaire** (càd. ces substances chimiques sont directement rejetées dans l'atmosphère) **au biais d'émetteurs anthropiques** (liés aux activités humaines) **et/ou biogéniques** (liés aux émissions naturelles). Les COV peuvent également être à **caractère secondaire**, dans la mesure où ils sont susceptibles d'être transformés à la suite de multiples réactions physico-chimiques affectant les polluants primaires au cours de leur séjour dans la troposphère.

La distinction entre les termes *source anthropique* et *source naturelle* est encore à ce jour assez controversée pour certaines sources. Certaines sources d'émissions, usuellement qualifiées de naturelles, émettent des composés organiques dont les variations spatio-temporelles peuvent être influencées par l'Homme (à titre d'exemple, les feux de forêts).

À l'échelle globale, les émissions anthropiques s'avèrent nettement moins importantes que les émissions biogéniques. En effet, on estime actuellement qu'un peu **plus de 90 % des émissions des COV ont une origine biogénique** (**Müller, 1992 ; Guenther et al., 1995 ; Delmas et al., 2005 ; Goldstein et Galbally, 2007**). Cependant, dans les zones géographiques fortement urbanisées et/ou industrialisées (où se concentrent un grand nombre d'activités humaines et une forte densité de population), il est évident que les influences anthropiques deviennent majoritaires.

À l'échelle urbaine (où de multiples sollicitations sanitaires, politiques et économiques constituent une véritable préoccupation majeure), la caractérisation exhaustive et la quantification des différentes sources d'émissions existantes est un travail complexe, qui se veut nécessaire afin que des politiques efficaces de réduction des émissions de polluants puissent être instaurées (**Vautard et al., 2003 ; Butler et al., 2008**). L'estimation des sources de COV qui existe actuellement a été pendant très longtemps proposée par les inventaires d'émissions.

1.2.1 Les inventaires d'émissions

Par définition, **un inventaire des émissions atmosphériques regroupe un ensemble de données qui recense et évalue la quantité d'une ou plusieurs espèces chimiques émise par chaque type d'activités anthropiques pour une zone d'étude et une période de temps donnée**. La méthodologie des inventaires est amplement détaillée et discutée dans le **Chapitre II - Partie 3** de ce manuscrit.

Au sein des différents inventaires d'émissions règlementaires, les Composés Organiques Volatils (usuellement associés à l'acronyme COVNM) sont exprimés en **hydrocarbures totaux** pour les grands secteurs d'activités. **Aucune spéciation chimique n'y est explicitement considérée, bien que celle-ci soit un élément important pour toute étude de caractérisation de sources**.

En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique CITEPA (https://www.citepa.org/fr/) est l'organisme en charge des estimations des émissions nationales de gaz à effet de serre et autres polluants atmosphériques. Pour les besoins nationaux, le CITEPA a défini un format spécifique dénommé *SECTEN* (SECTeurs économiques et ENergie) visant à évaluer les contributions des principaux secteurs socio-économiques : Extraction / Transformation / Distribution d'énergie, Industrie manufacturière, Résidentiel / Tertiaire (commercial, institutionnel), Agriculture/sylviculture/aquaculture, Transport Routier, Modes de transport autres que routier (**CITEPA, 2015**).

L'évolution des émissions de COVNM pour les divers secteurs d'activités français est présentée en **Figure 3**. Les données du CITEPA illustrent qu'en 1988 (année de référence définie lors du Protocole de Genève, 1991) et 2015 (estimation préliminaire), les émissions nationales représentaient respectivement 2 444 et 647 Gg (équivalent kilotonnes). Entre 1990 et 2015, une baisse des émissions de COV d'environ 73 % a été constatée. Des progrès considérables (principalement technologiques) justifient cette forte diminution.

La répartition des émissions de COV pour les six principaux secteurs socio-économiques a considérablement évolué au cours de ces dernières années. En 1990, le secteur du transport routier primait avec 38 % des émissions totales d'HCNM tandis qu'en 2014/2015, il ne représente que 9 % des émissions. À l'heure actuelle, le secteur résidentiel/tertiaire se place en tête des principaux secteurs émetteurs (44 %). L'utilisation des solvants et les activités relatives à la combustion du bois apparaissent comme les sources majeures de COVNM en France Métropolitaine.

De plus, **une baisse significative des émissions de COV** a été constatée pour l'ensemble des différents secteurs d'activités :

⇨ **Secteur Transport Routier (↘ 94 %)** : suite à l'introduction de pots catalytiques sur les véhicules essence en 1993 (devenus plus performants au cours du temps), à la gestion des évaporations des véhicules équipés de filtres à charbon actif au sein de leur réservoir et à la part croissante de véhicules diesel moins émetteurs en COV.

⇨ **Secteur Résidentiel/Tertiaire (↘ 58 %) et Industrie manufacturière (↘ 60%)** : suite à l'utilisation de produits à très faible teneur ou sans solvants, au renouvellement progressif des appareils de combustion (cheminées, poêles) devenus plus performants et moins émetteurs et aux divers progrès techniques de réduction des émissions à la source ainsi que pour certains procédés industriels.

⇨ **Secteur Transformation de l'énergie (↘ 78%)** : suite à maintes améliorations techniques en matière de stockage et de distribution des hydrocarbures.

Les sources biogéniques relatives au secteur de l'Agriculture/Sylviculture/Aquaculture contribuent, quant à elles, à une très faible part des émissions de COVNM (3 %). Toutefois, la majeure partie des émissions biotiques provient du couvert végétal national (càd. forêts de feuillus, conifères - représentant respectivement 546 et 681 ktonnes pour l'année 2014). Conformément aux règles de comptabilisation de CEE-NU/NEC, les émissions biogéniques sont répertoriées hors total national (soit environ 1 270 ktonnes).

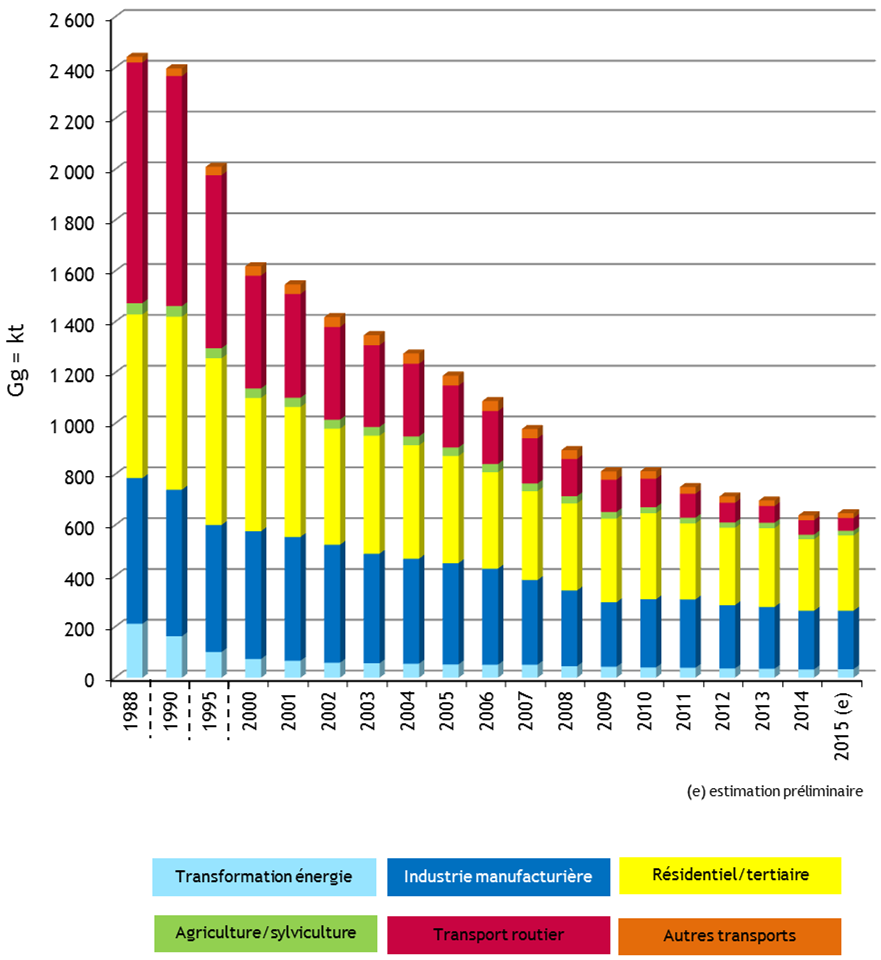


Figure 3 – Emissions atmosphériques par secteurs d'activité en France Métropolitaine en kilotonnes (kt) **(CITEPA, 2015)**

1.2.2 Émissions aux origines anthropiques

En milieu urbain, il n'est pas étonnant de constater que les activités anthropiques (dont l'Homme est le principal responsable) expliquent la majorité des concentrations ambiantes des émissions de COV. Ces dernières peuvent être représentatives d'une **multitude de sources anthropiques ; ce qui rend leur étude relativement complexe**. Ces différents émetteurs sont habituellement subdivisés en trois principaux secteurs : (1) le Transport Routier, (2) le secteur Résidentiel/Tertiaire et (3) le secteur Industriel.

(a) Secteur du Transport Routier

Les diverses sources liées au transport routier peuvent être d'origine mobile (échappement et évaporation de carburant dans les véhicules) ou fixe (fuites évaporatives au sein des installations de réception, de stockage et de distribution de carburants, telles que les stations-services). Pour ce qui relève des sources dites « mobiles », les activités liées au trafic automobile sont classées selon deux processus différents : (1) la combustion et (2) l'évaporation des essences liées aux échappements.

Les émissions de COV dans les gaz d'échappements résultent généralement de **processus de combustion incomplets** conduisant à la formation de monoxyde/dioxyde de carbone (CO/CO_2) et d'espèces hydrocarbonées. Les COV émis correspondent à la fois à une fraction non-oxydée (alcanes, aromatiques… en tant que familles de composés primaires émis), à une fraction partiellement oxydée (espèces oxygénées, carbonylées) ainsi qu'à une fraction obtenue suite à maintes réactions chimiques (**Olson et al., 2009**). Les COV émis et leurs quantités varient d'un véhicule à l'autre, et ce sous l'influence de divers paramètres :

- Paramètres intrinsèques aux véhicules : type, motorisation, équipements technologiques, carburant utilisé ;
- Paramètres relatifs à l'utilisation des véhicules : fréquence d'usage, entretien, âge ;
- Paramètres liés aux conditions de conduite : vitesse du véhicule, durée/type de trajet, régime moteur ;
- Paramètres associés aux conditions thermiques : température du moteur (chaud/froid), températures extérieures.

De nombreuses études scientifiques ont été réalisées en vue de qualifier et de quantifier les COV émis à l'échappement des véhicules de motorisation différente (**Fontaine and Galloo, 2002** ; **Montero et al., 2010**), au cours de divers cycles de conduite et roulant avec des carburants différents (**Badol, 2005** ; **Nelson et al., 2008**). Des mesures en tunnel ont également été entreprises

(**Touaty and Bonsang, 2000 ; Na, 2006 ; Legreid et al., 2007 ; Araizaga et al., 2013 ; Wang et al., 2015 ; Baudic et al., 2016**) pour une meilleure caractérisation (notamment de la spéciation chimique) en conditions réelles de conduite.

Les émissions de COV liées aux pertes par évaporation du carburant constitueraient environ 30 % des émissions totales d'HCNM à l'échelle nationale (**Borbon et al., 2002**). La composition de ces émissions est fortement dépendante du carburant (et par conséquent de sa volatilité de par sa formulation) et des conditions extérieures (température ambiante).

Trois types d'émissions reflètent ces pertes (**Kirchstetter et al., 1999**). Elles peuvent être dues (1) aux variations de la température ambiante lorsque le moteur est à l'arrêt (froid). Ces émissions se sont avérées plus importantes le jour (échelle diurne) et en été (échelle saisonnière) (**Wang et al., 2012**). Les pertes par évaporation du carburant peuvent être représentatives des véhicules en fonctionnement (lorsque la température du moteur est élevée) (2) ou (3) à l'arrêt (lorsque le moteur reste encore chaud ou phénomène dénommé « *hot soak* »).

De nombreuses études scientifiques ont été réalisées sur la composition des COV émis par ce type de source (**Harley et al., 1992 ; Duffy et al., 1999 ; Fujita, 2001 ; Salameh et al., 2014**). Toutes ces études ont révélé que les pertes évaporatives de carburant se composaient principalement d'alcanes légers (C_4-C_5) et qu'une faible fraction d'aromatiques pouvait également être décelée. En fonction des particularités climatiques du pays, des modifications saisonnières de la composition des essences ont été imposées par la règlementation (*Arrêté du 24/01/1994* en France relatif aux caractéristiques des essences sans plomb). Un enrichissement en C_4-C_5 (butanes, butènes) en début d'hiver peut être observé.

Différentes influences sur les niveaux des émissions et sur la composition des gaz d'échappements et des pertes évaporatives des véhicules vont contrôler la distribution spatio-temporelle des concentrations ambiantes de COV émis. La source trafic sera particulièrement marquée au sein des centres urbains caractérisés par de denses réseaux routiers. Le transport routier présente également d'importantes variabilités temporelles. Ce secteur connait une évolution diurne typique marquée par des pics d'émissions entre 07-10 h et 17-20 h (correspondant aux heures de pointes) avec une distribution hebdomadaire spécifique (émissions plus marquées en semaine que le week-end). Cette variation des émissions est largement décrite dans la littérature (**Liu et al., 2000 ; Borbon et al., 2002 ; Badol et al., 2008a, 2008b ; Salameh et al., 2014**). Le secteur du transport routier sera plus amplement discuté dans le **Chapitre III** de ce manuscrit (en termes de spéciation chimique, de variabilités temporelles, de caractéristiques spécifiques).

Les pertes liées au ravitaillement des véhicules (e.g. distribution du carburant par les stations-services) sont associées aux pertes évaporatives des véhicules. Ce type de pertes s'illustre lors du remplissage des cuves et réservoirs des véhicules. Le *décret 2011-349* et *l'arrêté du 17/05/2001* relatifs à la réduction des émissions de COV dans les stations-services imposent la mise en place de système de récupération des vapeurs d'hydrocarbures, notamment au cours du ravitaillement des véhicules.

(b) Secteur Résidentiel/Tertiaire

Le secteur résidentiel/tertiaire regroupe un ensemble d'activités différentes dont les principales sources sont représentées par (i) **le chauffage domestique (ou urbain)** et (ii) par **l'utilisation de solvants ménagers**. Ces différentes activités sont de nature surfacique : elles constituent de nombreuses micro-sources ne permettant en aucun cas d'être étudiées et analysées de manière individuelle.

- *Chauffage résidentiel*

La composition des émissions liées au chauffage domestique (foyers, poêles, chaudières) est dépendante du type de combustible utilisé (**Passant, 2002**). Le chauffage de la biomasse et du bois émet des composés à faible volatilité (benzène, HAP, naphtalène…) alors que le chauffage au gaz émet des composés à forte volatilité (tels que les alcanes légers).

Les quantités de COV émis par le chauffage domestique sont fortement dépendantes des saisons. Les faibles températures hivernales, propices à une utilisation plus accrue du chauffage résidentiel, expliquent l'importance de cette source entre décembre et février. Le profil journalier de cette source est caractérisé par de faibles émissions pendant la nuit. Une augmentation des émissions est observée dès 06 h du matin (avec un maximum à 10 h), suivie d'une diminution en milieu de journée (en partie due aux processus dynamiques atmosphériques – Cf. **Section 1.3.2 de ce chapitre**) et d'une seconde hausse des émissions vers 19 h. Finalement, la variabilité temporelle de cette source est fortement régie par le rythme de vie des individus.

- *Utilisation de solvants domestiques*

Les sources liées à l'utilisation des solvants sont difficiles à appréhender de manière fiable en raison de leur diversité. Elles regroupent un large éventail de produits d'entretien ménagers : désodorisants, nettoyants et autres dissolvants. La composition en COV varie d'un produit à l'autre, tant ils sont

différents. Les émissions dues à l'utilisation de solvants proviennent pour les ⅓ de sources domestiques (travaux d'entretien, bricolage et pour le reste de sources industrielles (**ORS, 2007**)).

(c) Secteur Industriel

Ce secteur est très vaste puisqu'il regroupe une multitude d'activités variées (chimie, pétrochimie, imprimerie, usage de solvants, matières plastiques - pour n'en citer que les principales). Agents de nettoyage, dissolvants, correcteurs de viscosité, plastifiants, agents de mise en œuvre de couches minces (peintures, collage…), agents de transfert sont couramment utilisés dans les industries. Les principales catégories de solvants sont les solvants pétroliers ou hydrocarbonés (white spirit, toluène et autres aromatiques) (**Borbon et al., 2002 ; Wang et al., 2010**), les solvants oxygénés (alcools, cétones, esters...), les solvants chlorés (trichloréthylène) et halogénés. La nature des COV émis ainsi que la quantité varient selon le type d'industries. Après utilisation, les solvants sont, soit incinérés (récupération d'énergie), soit recyclés et réutilisés pour d'autres processus industriels. Toutefois, une quantité importante des composés peut s'évaporer dans le cadre de ces procédés.

L'usage de solvants reste l'une des sources les plus émettrices en COVNM (47 %) (**CITEPA, 2015**). Les émissions liées à ce secteur industriel n'ont cessé de baisser (60 % entre 1990 et 2015). Cette baisse peut être expliquée par plusieurs facteurs :

- Règlementaire (normes de plus en plus exigeantes) ;
- Technologique via des dispositifs de réduction des émissions de COV, une substitution par des produits moins solvantés et des progrès en termes de procédés de substitution ;
- Émergence d'une prise de conscience : Sensibilisation personnelle et professionnelle plus accrue ;
- Structurel : développement d'outils numériques au détriment de l'imprimerie ;
- Économique : régression de l'activité économique en temps de crise, fermeture progressive de sites industriels.

Le mode d'intervention sur la distribution des COVNM émis par ce secteur d'activités est variable selon les usages. Les variations temporelles de ce secteur sont fortement dépendantes du rythme des activités à diverses échelles temporelles : diurne (minimales la nuit, maximales le jour), hebdomadaire (fortes la semaine ; plus faibles le week-end) et saisonnière (faibles activités en Juillet et en Août en raison des congés d'été).

1.2.3 Émissions aux origines biogéniques

Diverses sources naturelles sont connues pour être émettrices de COV, parmi lesquelles on distingue les forêts, les bois, les cultures ou encore les océans. À l'échelle globale, **90 % des émissions de COV ont une origine biogénique** (**Guenther, 1995**), dont 70 % sont émis par le couvert forestier (**Finlayson-Pitts and Pitts, 2000**).

Les composés émis par les sources naturelles sont de diverses natures. Parmi le large spectre de composés existants, **l'isoprène (C_5H_8)** représente près de 50 % des émissions globales biogéniques (**Finlayson-Pitts and Pitts, 2000**). Ce sont les forêts qui sont les plus émettrices d'isoprène et en particulier, les variétés de chênes qui composent les forêts françaises (exemple du site de l'OHP (Observatoire de Haute Provence, Région PACA – **Kalogridis et al., 2014**)). Ce composé est considéré comme un bon traceur de sources biogéniques, bien qu'il ait été récemment démontré que l'isoprène pouvait également être émis par des sources anthropiques (notamment le trafic routier, **Borbon et al. (2002)**). Les espèces mono-terpéniques ($C_{10}H_{16}$), telles que l'α-pinène, le β-pinène ou encore le limonène, sont également associées à ce type d'émissions. Ces hydrocarbures sont très réactifs et disposent de temps de résidence atmosphérique courts, de l'ordre de quelques heures (**Atkinson et Arey, 2003**). Les composés oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools) et carbonylés sont également émis par la végétation (**Kesselmeier et al., 1999**).

Les émissions de COV biogéniques (COVB) dépendent à la fois de **paramètres biotiques** (métabolisme, physiologie de l'espèce végétale…) et **abiotiques** (température, intensité lumineuse, humidité dans le sol…) (**Steiner and Goldstein, 2007**). La température ambiante et le rayonnement solaire constituent deux facteurs prépondérants contrôlant les émissions de COVB (**Figure 4**).

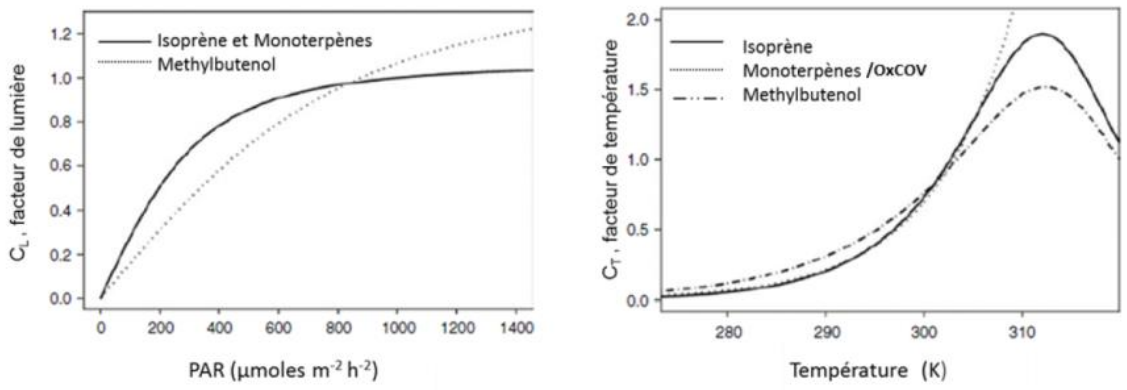


Figure 4 – Dépendance des émissions de quelques COVB à la lumière (à gauche) et à la température (à droite). Adapté de **Steiner and Goldstein (2007)**.

Afin d'évaluer la variabilité des divers COVB et d'estimer leurs flux d'émissions dans les systèmes de modélisation, un algorithme empirique développé par **Guenther A. (1991, 1993 et 1995)** a été conçu en prenant en compte les trois paramètres suivants : la température, le rayonnement et l'humidité dans le sol.

Les émissions biogéniques présentent des variations saisonnière et journalière très spécifiques. Les émissions les plus significatives sont observées entre mai et octobre (principalement durant le printemps et l'été) -- au-delà elles sont considérées comme quasi-nulles (la végétation étant en phase de quiescence et de dormance). À l'échelle diurne, le maximum des émissions est recensé en milieu de journée.

1.2.4 Sources secondaires

Les COV émis dans l'atmosphère sont soumis à de nombreuses contraintes (par ex. : rayonnement Ultra-Violet, réactions physico-chimiques, dispersion atmosphérique…) et sont ainsi susceptibles d'interagir avec différents facteurs de façon à former de nouveaux composés, qu'on appelle plus communément des **composés secondaires**.

Les réactions chimiques aboutissant à la formation de ces composés secondaires peuvent être de plusieurs ordres, mais il s'agit principalement de **composés issus de phénomènes d'oxydation atmosphérique**. Ils correspondent essentiellement à des **composés oxygénés, carbonylés** (et acides organiques), pouvant avoir des durées de vie atmosphérique variables (de quelques heures à plusieurs jours). Il est donc difficile d'estimer l'importance réelle des sources atmosphériques secondaires, et plus délicat encore d'appréhender/apprécier leurs impacts.

1.3- Devenir des COV dans l'atmosphère

Une fois émis dans la troposphère, les COV sont sujets à une multitude de contraintes (physiques, chimiques, dynamiques (transport horizontal, vertical, longue distance) qui contrôlent leur devenir au sein du réservoir atmosphérique. Les COV subissent principalement des **réactions d'oxydation**. La capacité oxydante de l'atmosphère est définie par les concentrations des différents agents oxydants, dont une brève description est donnée en **Section 1.3.1-1**. Pour la plupart des COV anthropiques, seule **l'oxydation par le radical hydroxyle OH$^{\bullet}$** est significative. De plus, les vitesses auxquelles les différentes réactions d'oxydation ont lieu déterminent leur durée de vie et indirectement, leur temps de transport dans l'atmosphère (**Sections 1.3.1-2, 1.3.1-3 et 1.3.2**). L'oxydation des COV (en présence d'oxydes d'azote (NO_x) et sous l'influence du rayonnement solaire) conduit à la formation de composés secondaires, tels que l'ozone (O_3) et les aérosols organiques secondaires (AOS) (**Section 1.3.1-4**), dont les impacts directs et indirects constituent un véritable enjeu pour l'Homme et son environnement.

1.3.1 Les mécanismes chimiques

1.3.1-1 Les produits d'oxydation dans l'atmosphère

La capacité oxydante de l'atmosphère est définie par les concentrations des différents agents oxydants, tels que le radical hydroxyle OH et le radical NO_3 ou encore O_3 (par ozonolyse).

(a) Formation des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle OH constitue le principal oxydant de l'atmosphère. La formation de ce radical peut avoir plusieurs origines, la plus commune reposant sur **la photolyse de l'ozone**. Le radical OH se forme à partir de l'ozone (**R1.1**) et de la vapeur d'eau (**R1.2**) (**Ehhalt, 1994**) sous l'action du rayonnement solaire (*hv*) :

$$O_3 + hv\ (\lambda \leq 310\ \text{nm}) \rightarrow O_2 + O\ (^1D) \quad \textbf{(R1.1)}$$

$$O\ (^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH \quad \textbf{(R1.2)}$$

Une autre source importante de formation de radicaux hydroxyles résulte de **la photolyse des aldéhydes**, qui sont à la fois des composés primaires (notamment issus des gaz d'échappements automobiles) et des produits secondaires de dégradation d'un grand nombre de COV. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$R\text{-}CHO + h\nu \rightarrow R^{\bullet} + HCO^{\bullet} \quad \textbf{(R1.3)}$$
$$HCO^{\bullet} + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\bullet} \quad \textbf{(R1.4)}$$
$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow OH^{\bullet} + NO_2 \quad \textbf{(R1.5)}$$

La troisième source de radicaux OH provient de la **photodissociation de l'acide nitreux HONO** à une longueur d'onde inférieure à 400 nm.

$$HONO + h\nu\ (\lambda < 400\ nm) \rightarrow OH + NO \quad \textbf{(R1.6)}$$

Finalement, les concentrations en radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ dépendent d'un certain nombre de paramètres (teneurs en ozone, en aldéhydes, en acides nitreux ; vapeur d'eau ; intensité lumineuse). Elles présentent ainsi une grande variabilité spatiale et temporelle. Les radicaux $OH^{\bullet}$ sont maintenus à des concentrations diurnes globaux de l'ordre de 1.10^6 molécules.cm^{-3} dans la troposphère (**Spivakovsky et al., 2000**).

(b) Formation des radicaux nitrates

La formation du radical NO_3 s'établit à partir de réactions entre NO (issu de sources anthropiques et/ou naturelles) et O_3 (**R1.7, R1.8**) :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \textbf{(R1.7)}$$
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad \textbf{(R1.8)}$$

Le jour, la durée de vie du NO_3 ne dépasse pas quelques secondes (~ 5 secondes). La nuit, NO_3 peut atteindre des concentrations de l'ordre de plusieurs centaines de pptv (**Platt and Heintz, 1994**) et devenir une importante voie de dégradation des COV.

1.3.1-2 Les mécanismes d'oxydation des COV

La diversité des espèces gazeuses ainsi que les produits d'oxydation suscitent la formation de composés secondaires très différents. En effet, un oxydant ($OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ ou O_3) et un COV seront sujets à diverses **étapes réactionnelles** qui aboutiront à la formation de maintes espèces secondaires. Ces dernières peuvent se trouver en phase gazeuse ou en phase particulaire (**Aït-Helal, 2013**). Les processus d'oxydation d'un COV précurseur d'espèces secondaires sont illustrés en **Figure 5**.

L'oxydation d'un COV commence par sa réaction avec un oxydant ($OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ ou O_3) en vue de former un radical peroxyle $RO_2^{\bullet}$. Ces radicaux formés vont alors suivre deux voies réactionnelles différentes. Ils auront la possibilité d'interagir (1) soit avec NO, NO_3 et RO_2 pour former des radicaux alkoxyles (RO), (2) soit avec HO_2, NO, RO_2 pour former des espèces organiques oxygénées dites de première génération. Dans le premier cas de figure, les radicaux alkoxyles se transforment en produits oxygénés de première génération au biais de leur réaction avec O_2 ou en radicaux RO_2 par décomposition ou isomérisation (**Aumont et al., 2005**). Les espèces secondaires oxygénées de première génération sont sujettes aux mêmes chaînes réactionnelles (e.g. procédés itératifs) conduisant à la formation d'espèces gazeuses oxygénées de deuxième, troisième génération et ainsi de suite. L'oxydation d'un précurseur sera considérée complète lorsque les dernières réactions chimiques aboutiront à la formation de CO_2.

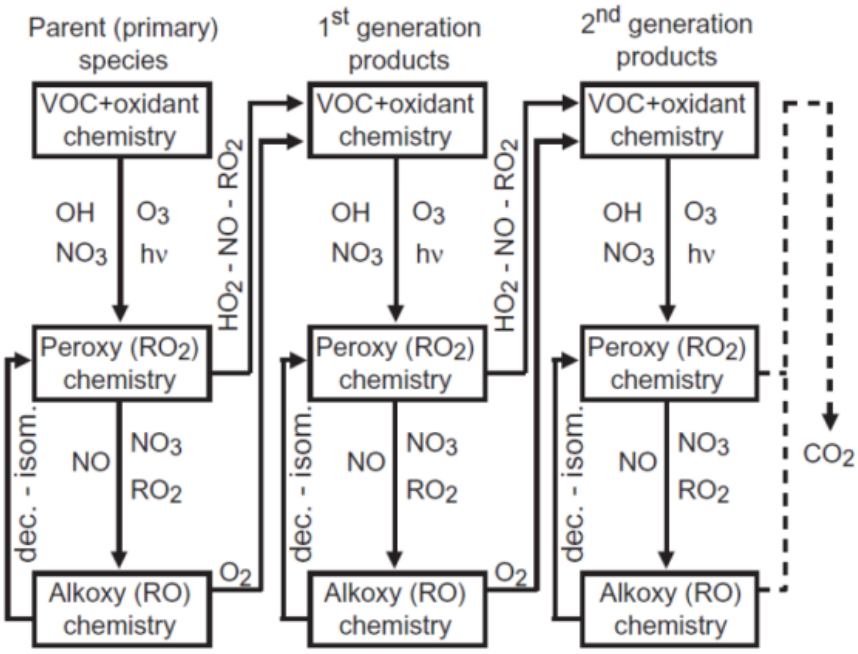


Figure 5 – Schéma d'oxydation d'un COV.

Dec. : décomposition ; isom. : isomérisation **(Aumont et al., 2005)**

1.3.1-3 Durée de vie des COV

La durée de vie d'une espèce dépend d'une part (1) de la réactivité propre de l'espèce vis-à-vis des différents oxydants présentés en **Section 1.3.1-1**, (2) de la température ambiante (selon la loi d'Arrhenius) et (3) de la capacité oxydative de l'atmosphère déterminée essentiellement à partir des concentrations en radicaux hydroxyles OH.

En considérant l'oxydation par le radical $OH^{\bullet}$ comme principale voie de dégradation des COV dans l'atmosphère, la durée de vie des composés est principalement liée aux **constantes cinétiques d'oxydation par le radical $OH^{\bullet}$** (**Atkinson and Arey, 2003**). **Le temps de vie atmosphérique des COV peut être de l'ordre de quelques heures pour les composés les plus réactifs** (exemple de l'isoprène) **à plusieurs dizaines de jours** (pour les gaz les plus stables) (**Tableau 1**).

Tableau 1 - Constantes cinétiques ($cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) et durée de vie des principaux COV avec le radical $OH^{\bullet}$
[1] $[OH] = 1.10^6$ molécules.cm^{-3} -- j : jours ; h : heures

Composé	10^{12} k_{OH}	Durée de vie (τ_{OH}) [1]
Ethane	0.3	47 j
Propane	1.1	11 j
n-butane	2.4	4.9 j
n-hexane	5.6	2.1 j
n-octane	8.1	1.4 j
n-nonane	9.7	1.2 j
Ethylène	8.5	1.4 j
Propène	26.3	5.3 h
Isoprène	100	1.5 h
Acétylène	0.9	13 j
Benzène	1.2	9.5 j
Toluène	5.6	2.1 j
M-Xylènes	23.1	12 h
O-Xylènes	13.6	22 h
Ethylbenzène	7.0	1.7 j
1.2.3 Triméthylbenzène	32.7	4.2 h
Acétaldéhyde	15	9 h
Acétone	0.2	68 j
Méthylvinylcétone	20	14 h
Méthacroléine	29	4.8 h

De toutes les familles de composés chimiques, les alcanes se distinguent avec des temps de vie longs ; les alcanes légers réagissant lentement avec $OH^{\bullet}$. De manière générale, plus un composé est léger, plus son temps de résidence dans l'atmosphère est important.

1.3.1-4 Rôle des COV dans la formation d'espèces secondaires

(a) COV comme précurseurs d'ozone troposphérique

Dans la troposphère, il a été estimé qu'environ 20 % de l'ozone provenait des échanges (mélanges vertical et horizontal) depuis la stratosphère. Les 80 % restants résultent de réactions photochimiques issues de la transformation, sous l'effet du rayonnement solaire, de composés chimiques tels que le monoxyde de carbone (CO), les COV et les NO_x (**Académie des sciences, 1993 ; Mouvier, 1998**). **L'ozone est un composé secondaire gazeux par excellence, puisqu'il ne possède aucune source primaire.**

Initialement, l'ozone se forme par la **photodissociation du dioxyde d'azote (NO_2)**, qui sous l'effet du rayonnement solaire ($280 < \lambda < 430$ nm), va produire une molécule de monoxyde d'azote (NO) et un atome d'oxygène à l'état fondamental $O(^3P)$ (**R1.9**). Ce dernier va se combiner avec une molécule d'oxygène (O_2) (**R1.10**).

$$NO_2 + h\nu\ (280 < \lambda < 310\ \text{nm}) \rightarrow NO + O(^3P) \quad \textbf{(R1.9)}$$

$$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3 \quad \textbf{(R1.10)}$$

Néanmoins, l'ozone ainsi formé va réagir avec NO (à l'issue de la photolyse de NO_2), entrainant la régénération de ce dernier selon l'équation suivante **(R.11)** :

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \textbf{(R.11)}$$

À partir de ces trois réactions, un équilibre photochimique s'établit entre NO, NO_2 et O_3 sur une échelle de temps de quelques minutes. Dans des conditions d'équilibre, la concentration en ozone peut être déterminée de la manière suivante **(Eq.2)** :

$$[O_3] = J_{1.8}/k_{1.10} * [NO_2] / [NO] \quad \textbf{(Eq.2)}$$

Où $J_{1.8}$ correspond au coefficient de photodissociation du NO_2 et $k_{1.10}$ représente la constante cinétique de la réaction **(R1.11)**.

Ce cycle, dit « *cycle de Leighton* », au bilan en ozone nul, peut être perturbé par l'émission d'autres espèces gazeuses (CO, NO_x et COV), comme l'illustre la **Figure 6**.

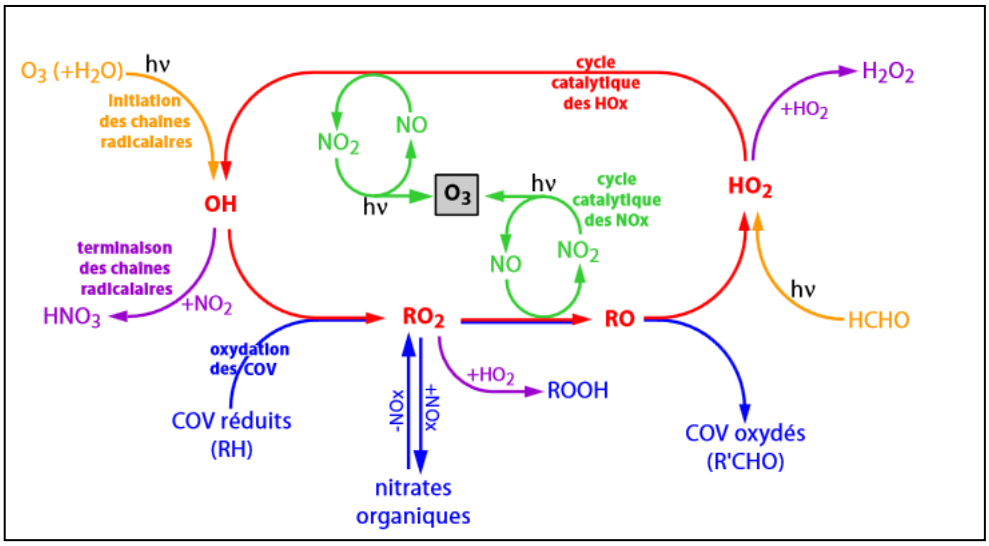


Figure 6 - Principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique par action des COV. Adapté de **Camredon and Aumont (2007)**.

La production nette d'ozone ne peut être effective que lorsque NO est converti en NO_2, sans faire intervenir la réaction **R1.11**. La présence de COV (ici notés RCH_3) et leur dégradation (**R1.12**), notamment par le radical $OH^{\bullet}$, conduit à la formation d'espèces radicalaires (**R1.13**), telles que les radicaux péroxyles ($RO_2^{\bullet}$). Ces radicaux vont alors oxyder NO en NO_2 (**R1.14**), concurrençant ainsi la réaction avec O_3 (**R1.11**) et en conduisant à la formation de composés carbonylés et d'un radical hydroperoxyle $HO_2^{\bullet}$ (**R1.15**). Ce radical convertit NO en NO_2, restituant ainsi le radical $OH^{\bullet}$ (**R1.16**). Le radical OH est alors capable d'initier une nouvelle chaîne d'oxydation.

$$RCH_3 + OH^{\bullet} \rightarrow RCH_2 + H_2O \quad \textbf{(R1.12)}$$

$$RCH_2^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow RCH_2\,O_2^{\bullet} + M \quad \textbf{(R1.13)}$$

$$RCH_2\,O_2^{\bullet} + NO \rightarrow RCH_2\,O^{\bullet} + NO_2 \quad \textbf{(R1.14)}$$

$$RCH_2\,O^{\bullet} + O_2 \rightarrow RCHO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad \textbf{(R1.15)}$$

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + OH^{\bullet} \quad \textbf{(R1.16)}$$

Finalement, l'équilibre entre l'ozone et ses précurseurs permet de comprendre les mécanismes qui conduisent à une production ou à une destruction d'ozone. La production d'ozone fait appel à des processus chimiques non linéaires qui dépendent principalement des **rapports NO_x/COV**. Cette dépendance entre les niveaux de COV, NO_x et O_3 est usuellement illustrée par un **diagramme isoplèthe** (**Figure 7**).

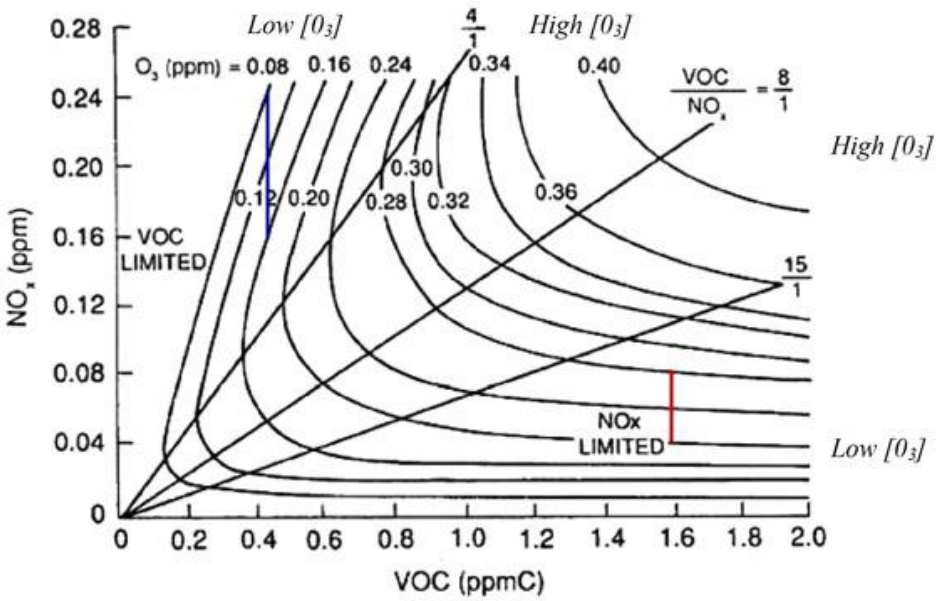


Figure 7 - Diagramme isoplèthe de l'ozone. Adapté de **Seinfeld et Pandis, 1998**.

Ce diagramme permet de représenter les concentrations d'ozone en fonction des niveaux de concentrations initiaux en NO_x et en COV. Il permet de distinguer **trois principaux « régimes » chimiques** aux sensibilités NO_x/COV/O_3 différentes :

- **Régime limité en NO_x** (lorsque le rapport COV/NO_x >15) : Pour des concentrations faibles en NO_x et des concentrations élevées en COV (cas en milieu rural, par exemple), les niveaux d'ozone augmentent avec ceux des NO_x de façon quasi linéaire et ne sont que peu influencés par les variations en COV.

- **Régime limité en COV** ou **Régime saturé en NO_x** (lorsque le rapport COV/NO_x < 4) : Pour des concentrations très élevées en NO_x et de plus faibles concentrations en COV (cas en milieu urbain, par exemple), les niveaux d'ozone diminuent lorsque les niveaux de NO_x augmentent (cas où l'O_3 est détruit par titration avec NO). Réciproquement, les niveaux d'ozone augmentent lorsque les niveaux de NO_x diminuent (cas où NO est détruit par titration par O_3).

- **Régime standard** (lorsque le rapport 4 < COV/NO_x < 15) : La production d'ozone dépend à la fois des concentrations de NO_x et de COV. Les diminutions de NO_x et/ou de COV entraînent une diminution des concentrations d'ozone.

En troposphère polluée (cas d'une grande agglomération), les émissions de COV et de NO_x sont importantes. En s'éloignant des centres urbains, on observe **un basculement d'un régime limité en COV (ou saturé en NO_x) à un régime limité en NO_x** (**Figure 8**). Un tel basculement est expliqué par une diminution des émissions par le trafic routier, accompagnée d'un dépôt plus rapide pour les NO_x (faible durée de vie) que pour les COV, à laquelle s'ajoutent des émissions complémentaires de COV principalement émis par la végétation. Dans les premières heures après l'émission dans les panaches des grandes agglomérations, les taux de formation photochimique de l'ozone sont plus rapides, et dès lors l'ozone sera présent en quantité plus importante **dans les zones périurbaines à rurales**.

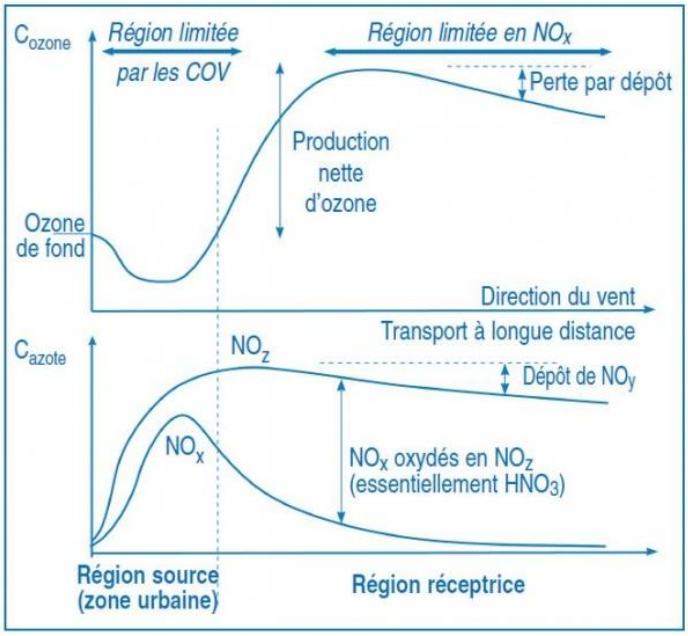


Figure 8 - Évolution schématique du profil de concentrations d'ozone (haut) et des espèces azotées (bas) d'une région source (ici zone urbaine) vers une région réceptrice (par ex. : zones périurbaines, rurales).
Tiré de **Camredon and Aumont (2007).**

(b) COV comme précurseurs d'aérosols organiques secondaires

Les COV sont également impliqués dans la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). Les phénomènes d'oxydation des COV gazeux par les principaux oxydants ($OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ ou O_3) peuvent conduire à la production de composés semi-volatils (COSV). Ces espèces possèdent des pressions de vapeur saturante suffisamment faibles pour permettre leur condensation (en phase particulaire ou sur des particules préexistantes) et prendre ainsi part à la formation d'aérosols organiques. Ce schéma réactionnel peut être considéré de la manière suivante :

$$COSV + O_x \rightarrow P + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 \quad \textbf{(R1.17)}$$

Où O_x correspond aux différents oxydants atmosphériques ($OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ ou O_3), P_1 et P_2 des COV et α_1 et α_1 des coefficients stœchiométriques (**Sportisse, 2008**). Les composés impliqués dans ces réactions peuvent être d'origine biogénique (notamment l'isoprène, les terpènes, les limonènes) et d'origine anthropique (en particulier les composés aromatiques).

1.3.2 Processus dynamiques de dispersion

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV sont soumis aux différentes dynamiques atmosphériques et peuvent être transportés, sur de courtes ou de longues distances. Les turbulences résultantes peuvent être influencées par différents facteurs modifiant les échanges thermiques et mécaniques entre l'air et le sol, telles que les conditions météorologiques (e.g. intensité du vent, gradient thermique vertical de l'atmosphère) ou encore les conditions particulières du site-récepteur concerné.

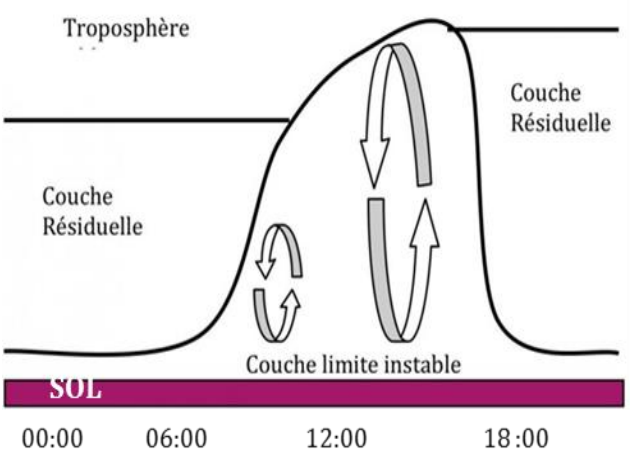
1.3.2-1 Transport horizontal

Après être émis, les COV peuvent être soumis à des processus advectifs horizontaux. **Le vent est le paramètre déterminant dans ces phénomènes**. En effet, il contribue à la fois à la dispersion des polluants et à leur transport à différentes échelles spatio-temporelles. D'autres paramètres doivent également être pris en compte comme des **critères thermodynamiques et topographiques** (i.e. relief, nature, rugosité). À l'échelle locale, on peut être amené à considérer des phénomènes de brises orographiques, brises de mer et des influences de l'urbanisation (e.g. îlot de chaleur urbain). La forme et la disposition des constructions en milieu urbain sont susceptibles d'influencer ou non les écoulements et les mouvements des polluants (par ex. : cas des rues canyons).

1.3.2-2 Diffusion verticale

Le transport des polluants dans la basse atmosphère est fortement conditionné par les **caractéristiques thermiques et dynamiques de la Couche Limite Atmosphérique** (CLA). La CLA est une couche de turbulence qui se trouve directement au contact de la surface. La turbulence qui y siège permet généralement un mélange important des composés chimiques. En effet, elle reçoit directement l'ensemble des émissions polluantes et assure leur dispersion et leur transport.

Un facteur déterminant pour la dispersion de la pollution est **la hauteur de la CLA** qui varie de **quelques dizaines de mètres à quelques kilomètres** et dépend essentiellement de l'amplitude des mouvements turbulents qui y siègent (**Figure 9**). La turbulence dans la CLA a deux origines : **une origine mécanique et une origine thermique**. L'évolution diurne est régulière et assez similaire d'un jour à l'autre (sauf dans le cas de conditions météorologiques particulières).



Durant la nuit, la CLA est assez stable. Le mélange est peu turbulent et les polluants émis dans l'atmosphère s'accumulent dans un faible volume, entraînant ainsi des teneurs élevées en polluants. À l'inverse, au lever du jour, la convection thermique induit des turbulences et suscite l'augmentation de la hauteur de la couche turbulente entre 06h et 18h. La CLA est alors instable, ce qui favorise la dispersion et la dilution des polluants.

Figure 9– Schéma de l'évolution temporelle journalière de la CLA (**Delmas et al., 2005**).

1.3.2-3 Transport longue distance des polluants

Les principaux parcours suivis par les masses d'air (entraînant le transport des polluants sur de longues distances) se produisent principalement au niveau de la troposphère libre. À haute altitude, le transport est plus rapide et les températures sont plus faibles qu'en basse altitude ; ce qui ralentit les réactions chimiques et augmente le temps de parcours des espèces. Les polluants ont par conséquent des durées de vie plus longues. Les polluants injectés dans la troposphère libre peuvent ainsi présenter des impacts à grande échelle. L'Europe est principalement influencée par des flux en provenance d'Amérique du Nord et dans une moindre mesure par l'Asie durant la période estivale (**Forster et al., 2005**).

1.4 Impacts directs et indirects des COV

La pollution atmosphérique peut être approchée de manière globale suivant ses effets directs ou indirects (via la photo-oxydation) sur l'Homme et sur le milieu récepteur environnant. En décembre 2013, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé la pollution de l'air extérieur comme cancérogène pour l'Homme (**IARC, 2013**).

1.4.1 Effets d'ordre sanitaire

Les impacts sanitaires résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de COV présentant un danger pour l'Homme. Ces effets peuvent être multiples et sont encore peu documentés pour la plupart. Une **exposition chronique** aux COV peut affecter la plupart des fonctions de l'organisme, (notamment sur le système respiratoire) et induire des effets mutagènes et nocifs pour la reproduction et le développement, tels que le benzène ou le 1.3-butadiène (**OMS, 2000**).

En réponse au potentiel risque, des normes de qualité de l'air et des valeurs guides ont donc été définies pour un certain nombre de produits volatils (en raison de leur toxicité) tels que le benzène, ou encore le formaldéhyde. Une mauvaise connaissance de la chimie de ces molécules liée aux maladies contractées implique une difficulté à définir des valeurs limites, des seuils maximums et des teneurs cumulées d'exposition. Le développement et l'amélioration récents des méthodes utilisées en épidémiologie ont permis de faire des progrès notables dans la compréhension des relations entre la pollution de l'air et la santé humaine (e.g. **Dab et al., 2001 ; Brunekreef et Holgate, 2002**).

Effets de l'ozone sur la santé :

Gaz agressif, l'ozone pénètre facilement et profondément dans l'appareil respiratoire. Il peut entraîner des irritations du nez, de la gorge, des altérations de la fonction pulmonaire, des essoufflements, des toux, des migraines et des irritations oculaires. Il altère l'appareil pulmonaire, surtout chez les enfants et les asthmatiques.

Effets des aérosols organiques secondaires sur la santé :

Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) sont des particules atmosphériques qui résultent également des phénomènes d'oxydation des COV (**Section 1.3.1-4** de ce chapitre). Les AOS représentent une fraction significative des $PM_{2.5}$ (**Hallquist et al., 2009**). Ces particules peuvent pénétrer dans l'organisme humain, **leur taille déterminant le degré de pénétration** dans l'appareil respiratoire. Les particules les plus grosses, supérieures à un diamètre aérodynamique de 10 µm (microns) sont filtrées par le système ciliaire du nez. Celles de tailles fines, de 2.5 µm à 10 µm, sont

plus dangereuses dans la mesure où elles pénètrent plus profondément dans les poumons et peuvent atteindre la région alvéolaire. Celles dont le diamètre est encore plus petit (notamment les PM_1), sont capables de passer la barrière sanguine et d'aller affecter d'autres organes. **La composition chimique des particules est également un facteur *clé* à déterminer.** Les particules atmosphériques contribuent au développement de maladies cardiovasculaires (et plus particulièrement l'infarctus du myocarde selon **Wennberg et al., 2012**), de maladies respiratoires (asthmes, broncho-pneumopathies) ou encore des maladies cérébro-vasculaires (**Anderson et al., 2012**).

Actuellement, cette pollution particulaire est responsable d'environ 7 millions de décès prématurés par an, correspondant ainsi à la 1ère cause de risque environnemental pour la santé dans le monde (**OMS, 2014**). Cette pollution présente d'importants impacts économiques indirects (liés aux coûts de santé suite aux hospitalisations, absentéisme au travail…) et sanitaires (**InVS, 2012 ; OMS, 2016**).

1.4.2 Effets environnementaux

En plus de leurs impacts néfastes sur la santé, les COV participent aux réactions dans l'atmosphère et contribuent à la **pollution photochimique**. Le principal polluant photochimique est l'ozone (polluant et gaz à effet de serre).

Impact de l'ozone sur les végétaux :

L'ozone est un **oxydant puissant** qui réagit directement avec les composés chimiques présents à la surface des cellules végétales (parois et membranes). Les niveaux de sensibilité diffèrent selon les espèces. Les symptômes rencontrés sont également différents mais l'attaque de l'ozone se fait principalement sur les feuilles les plus âgées et entre les nervures des feuilles les plus exposées à la lumière.

De façon générale, l'ozone peut altérer la résistance des végétaux, provoquer des liaisons spécifiques, accélérer leur vieillissement, diminuer leur productivité et entraîner des baisses de rendement en agriculture ou encore **perturber la photosynthèse**. Une photosynthèse réduite signifie donc moins de CO_2 stocké par les plantes, plus de CO_2 libéré dans l'atmosphère et par conséquent une accentuation du réchauffement climatique (car CO_2 comme principal gaz à effet de serre).

Impact de l'ozone sur le climat :

La surproduction d'ozone provoque un effet de serre additionnel : la part relative de l'ozone dans l'effet de serre additionnel est estimée entre 10 et 20% et le doublement des concentrations d'ozone dans la troposphère pourrait accroître la température moyenne de 1°C (**ADEME, 2013**).

Impact des AOS sur le climat :

De par leurs différentes propriétés optiques, les AOS peuvent jouer **un rôle important sur le bilan radiatif** (i.e. différence entre le flux radiatif incident et le flux radiatif sortant au niveau de la tropopause) de la Terre (**Figure 10**). Les aérosols ont un **impact direct sur le climat par leur capacité à absorber et/ou à diffuser la lumière**. Certaines particules refroidissent l'atmosphère (cas du carbone organique, par ex.) tandis que d'autres, comme le carbone suie (ou également appelé Black Carbon – composé absorbant le rayonnement lumineux) la réchauffent. Ils présentent également **des effets climatiques indirects de par leurs interactions avec les nuages** (en agissant en tant que noyaux de condensation). Ces interactions vont modifier les propriétés optiques et radiatives des nuages, leur quantité ainsi que leur temps de vie. L'augmentation du nombre de noyaux de condensation tend à diminuer les précipitations, engendrant ainsi une modification du cycle de l'eau. Enfin, ils peuvent également contribuer à la **formation de pluies acides** ou encore de **smogs photochimiques.**

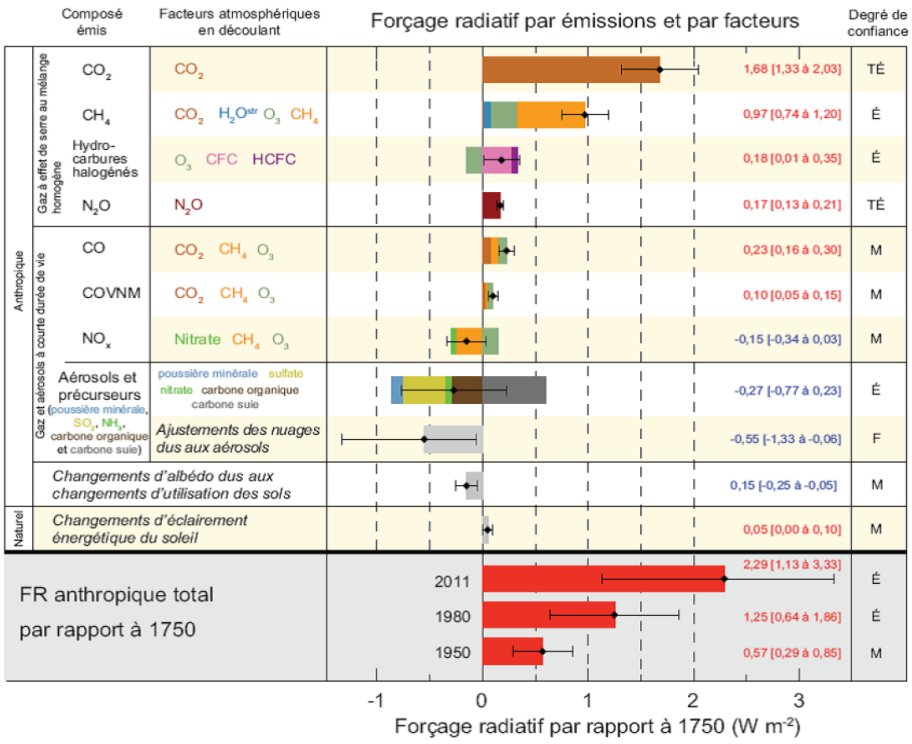


Figure 10 - Forçage radiatif anthropique des principaux constituants de l'atmosphère (GES, aérosols, gaz réactifs) pour la période 1750 – 2011. Les incertitudes (i.e. intervalle de confiance de 5 à 95 %) sont représentées par des lignes pleines. Tiré de **GIEC, 2013**.

Nuisances olfactives engendrées par les COV :

Certains COV présentent un caractère odorant (exemple du toluène). La nuisance olfactive est considérée comme une **nuisance environnementale**. L'**industrie** est l'une des principales sources de pollution olfactive qui relève le plus souvent d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (IPCE).

1.5 Contexte règlementaire

Depuis plus d'une trentaine d'années maintenant, la volonté d'instaurer des mesures règlementaires pour lutter contre la pollution atmosphérique et ainsi limiter ses impacts sur l'homme et l'environnement sont au cœur des principales préoccupations environnementales. Plusieurs protocoles internationaux, directives européennes et plans nationaux ont été élaborés, et dont les plus importants concernant les COV sont ici mentionnés.

1.5.1 Plans d'action internationaux

18.11.1991 : Le **Protocole de Genève** relatif au contrôle et à la lutte des COV et de leurs flux transfrontaliers impose à la France de réduire ses émissions de 30% entre 1988 et 1999.

01.12.1999 : Le **Protocole de Göteborg** relatif à « la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de la production d'ozone » dans la basse atmosphère a en vue de fixer des niveaux d'émissions maximum autorisés ou « plafonds d'émission » pour le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV) et l'ammoniac (NH_3). Par la suite, ce protocole international a été transposé dans la législation européenne au biais de la **directive NEC (National Emission Ceilings) n°2001/81/CE du 23 octobre 2001** du Parlement Européen et du Conseil Européen. Elle définit ainsi des objectifs de qualité de l'air et des valeurs limites promus par l'Union Européenne et l'Organisation Mondiale de la Santé. Elle impose également des mesures techniques à prendre en compte pour éviter, prévenir et réduire les effets nocifs sur la santé et l'environnement.

Par conséquent, les États-Membres de l'UE s'engage à diminuer leurs émissions d'au moins 40% pour les COV d'ici 2020 (Révision du Protocole de Göteborg, www.unece.org, 2012). En cas de non-respect de cette directive dite « contraignante », d'autres plans d'action pour une diminution rapide des teneurs sont entrepris. Un contentieux avec l'Europe peut être possible dans le cas où aucune mesure n'ait été menée.

1.5.2 Plans d'action européens

11.03.1999 : La directive européenne n°1999/13/CE relative à la diminution des émissions de Composés Organiques Volatils dues à l'utilisation des solvants organiques dans certaines activités et installations impose aux exploitants la réalisation d'un schéma de réduction (si la quantité annuelle de COV émise est non respectée) – notamment en préconisant la substitution de composés toxiques par des produits moins nocifs, ainsi que la mise en place de procédés intrinsèques adaptés.

L'objectif est de pouvoir contrôler efficacement les émissions de COV par fixation de valeurs limites bien définies et par conséquent de réduire les effets générés sur la santé des personnes et de l'environnement.

16.11.2000 : La directive européenne n°2000/69/CE contraint les États-Membres à respecter des valeurs limites (exigences minimales) pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant. **Le benzène, agent « génotoxique très cancérigène », présente la particularité d'être à l'heure actuelle le seul COV à faire l'objet de règlementations**. Sa valeur limite[2] règlementaire est fixée à 5 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne annuelle.

1.5.3 Plans d'action nationaux

30/12/1996 : La Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) prévoit la mise en place de plusieurs outils de planification (système de modélisation…) pour prévenir, surveiller, limiter toute pollution atmosphérique, ainsi que préserver une qualité de l'air tout à fait convenable. Cette loi-cadre française renforce également le droit à l'information publique. Ces actions d'intérêt général sont améliorées dans le Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA), nouvellement approuvé en 2013.

2009-2013 : Inspirée des propositions du Grenelle de l'Environnement, le Plan National Santé Environnement II (PNSE 2) décline une multitude d'engagements en matière de santé environnementale, à savoir la réduction des expositions responsables des pathologies à fort impact sur la santé publique. À titre d'exemple, il propose de limiter de 30 % les concentrations de particules fines et de composés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (benzène) – l'objectif étant d'assurer une diminution des inégalités environnementales (inégalités d'exposition aux nuisances, géographiques…) et des inégalités de sensibilité (pour les individus vulnérables).

[2] Valeur-limite : Niveau à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser. Il est fixé sur la base de connaissances scientifiques afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble.

II- Les COV en région Île-de-France (IDF) : État d'art

2.1 Importance d'étudier la qualité de l'air en IDF

Suite aux différentes préoccupations (sanitaires, économiques, politiques) existantes, la surveillance de la qualité de l'air s'est avérée être un enjeu d'intérêt public, notamment dans les zones les plus densément peuplées où de forts niveaux d'émissions et une importante pression démographique prédominent. La mégapole parisienne en est un illustre exemple.

L'agglomération parisienne (comprenant la capitale Paris et ses alentours, Petite/Grande couronne) constitue avec Londres, l'une des grandes mégapoles occidentales européennes. La région Île-de-France (IDF) compte environ 12 millions d'habitants (**Eurostat, 2015**), soit 20 % de la population nationale répartie sur 2 % du territoire métropolitain. Cette forte densité démographique (plus de 20 000 habitants par km²) pose des problèmes d'exposition à la pollution (**Duché, 2013**).

En effet, de forts niveaux de pollution sont recensés en IDF, bien que la topographie de cette région semble favoriser les phénomènes de dispersion. D'importants épisodes de pollution aiguë, essentiellement particulaires, se produisent au printemps (**Petit, 2014**). En été, ce sont principalement des épisodes à caractère photochimique (pics d'ozone) qui touchent l'IDF. À l'heure actuelle, un vif intérêt est porté sur les phénomènes de pollution chronique (i.e. la pollution que chaque individu respire tous les jours), devenue un véritable enjeu au sein de la communauté scientifique.

Bien que la qualité de l'air se soit considérablement améliorée depuis plusieurs années (baisse constatée des émissions pour la majorité des polluants), elle reste néanmoins insatisfaisante pour certains composés règlementés. Au regard des différentes normes européennes et françaises, cinq polluants posent problème à des degrés divers en IDF, et ce en raison de **dépassements récurrents des seuils règlementaires** (devenus de plus en plus contraignants ces dernières années) : **dioxyde d'azote (NO_2), particules ($PM_{2.5}$ - PM_{10}), benzène (C_6H_6) et ozone (O_3)** (**Airparif, 2016**). Ces dépassements sont principalement rencontrés au cœur de l'agglomération parisienne, dans les zones densément peuplées et au voisinage des grands axes routiers (Boulevard Périphérique, Autoroute A1 Saint-Denis). À ce titre, un **contentieux** (induisant un fort risque de pénalités financières) est en cours entre la France et la Commission Européenne (principalement pour les particules et le NO_2) pour non-respect des directives de la qualité de l'air.

Selon le polluant considéré, on estime qu'entre 1.8 et 3.6 millions de Franciliens sont potentiellement exposés à des niveaux de pollution qui ne respectent pas les exigences règlementaires (**Airparif, 2016**). La pollution de l'air reste en tête des problèmes environnementaux considérés comme préoccupants pour près de 68% des Franciliens (**Ifop, 2014**).

La qualité de l'air constitue donc un enjeu économique, politique, sociétal et sanitaire qui entraine des obligations de surveillance, d'information et d'aide à la décision pour répondre aux contentieux. L'Île-de-France dispose aujourd'hui d'une Association Agréée de Surveillance de Qualité de l'air (AASQA) mandatée par le Ministère en charge de l'Environnement, appelée AIRPARIF (http://www.airparif.asso.fr/). Ses missions se doivent de répondre aux préconisations des directives européennes et se déclinent en quatre principales fonctions :

- Qualifier l'air ambiant respiré par les Franciliens (déploiement de réseaux de surveillance règlementaire dans le respect des normes, certifications…) au travers de mesures d'une multitude de polluants règlementaires et non règlementaires ;

- Comprendre les processus de formation de pollution atmosphérique : identifier l'origine des polluants, provenance géographique, contributions des sources (directes et indirectes), responsabilités des précurseurs, évolution temporelle ... ;

- Informer les autorités et les Franciliens au quotidien (et ce, grâce à des prévisions journalières et à la réalisation de bilans annuels de qualité de l'air) ;

- Évaluer l'efficacité des mesures anti-pollution à court, moyen et long terme en vue de réponse aux contentieux européens actuellement en cours.

La mise en œuvre et l'évaluation de l'efficacité des plans d'actions nécessitent une bonne connaissance des polluants, des sources et des processus de formation qui entrent en jeu. En complément des missions et des activités d'Airparif (Cf. **Sous-sections 2.2.1 et 2.2.2**), des campagnes de mesures relatives à des projets scientifiques sont également réalisées en collaboration avec des laboratoires de recherche (dont le LSCE) en vue d'améliorer les connaissances sur cette thématique (Cf. **Sous-section 2.2.3**).

2.2 État des connaissances des COV en région IDF

2.2.1 Du développement d'un important réseau de mesure …

Depuis maintenant plus d'une dizaine d'années, Airparif a déployé un important réseau d'observations comportant environ 70 stations de mesures : plus d'une cinquantaine de stations automatiques permanentes et plus d'une dizaine de stations semi-permanentes sont réparties sur un rayon de 100 km autour de la capitale. Le type de stations (fond, rurale, proximité trafic) et leur localisation ont été définis selon les préoccupations de santé publique et en accord avec la règlementation.

À l'heure actuelle, une seule et unique station automatique mesure les 31 hydrocarbures précurseurs d'ozone (suivant la **directive 2008/50/CE**). Depuis 2003, Airparif exploite un Chromatographe en phase Gazeuse équipé d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID) automatique mesurant des COV, dont le nombre de carbone est compris entre 2 et 9 (C_2-C_9). Entre 2003 et 2010, cet instrument a été implanté à la station urbaine de fond Paris Les Halles (1er arrondissement, 48°51'N, 02°20'E). Fin 2010, les mesures ont été interrompues suite aux travaux de longue durée engagés pour le réaménagement du Forum des Halles. Fin 2010, l'analyseur a été transféré au siège d'Airparif (7 Rue Crillon, 4ème arrondissement) afin de maintenir des mesures de COV dans le cœur de Paris.

La **Figure 11** présente l'évolution temporelle des concentrations moyennes des COV Totaux (i.e. somme des 31 COV précurseurs d'O_3) mesurées à Paris-Les Halles (entre 2003 et 2010) et Paris-Crillon (entre 2011 et 2014). Il faut tout d'abord noter que ces stations de mesures sont toutes deux classées en *site urbain de fond*[3]; ce qui justifie notre choix d'assembler ici les deux jeux de données. De manière générale, nous remarquons une diminution progressive des concentrations moyennes en COV totaux, et ce en adéquation avec l'analyse de tendance des émissions de COV à Paris menée par **Waked et al. (2016)**. Les résultats de cette étude ont montré que les concentrations d'hydrocarbures diminuaient significativement entre -1 et -7% par année. Ce constat est en accord avec la baisse des émissions de COV à l'échelle nationale (estimée entre -5 et -9% par an). De plus, ces tendances sont cohérentes avec celles observées dans les inventaires d'émissions nationaux (Cf. **Figure 3**) et régionaux (Cf. **Chapitre II – Section 3.2**).

[3] Plus de détails sur la typologie de ces sites sont fournis en **Chapitre IV, Section 2**.

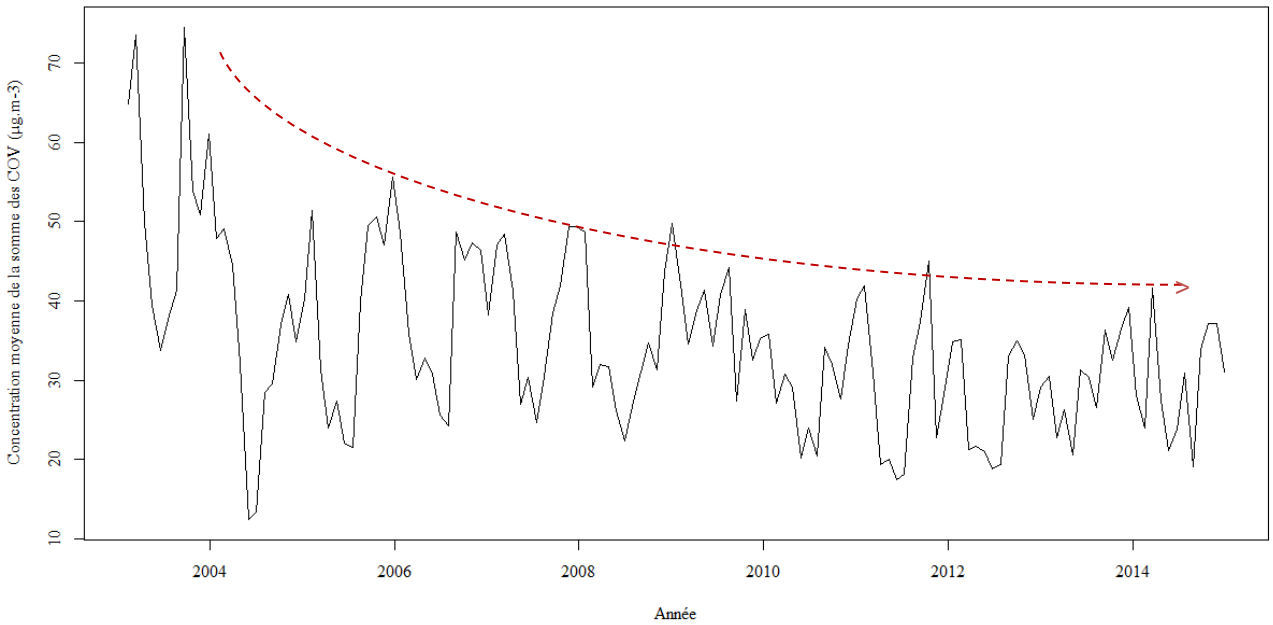


Figure 11 – Suivi temporel de la concentration moyenne des COV Totaux mesurée entre 2003 et 2014 à Paris
La droite rouge pointillée montre la tendance générale observée des concentrations de COV (à titre indicatif)
Source : données Airparif

2.2.2 … à la sectorisation des émissions grâce à l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif.

L'association de surveillance de qualité de l'air Airparif fournit un inventaire d'émissions avec une résolution spatiale de 1 km par 1 km et une résolution temporelle d'une heure (**Airparif, 2013**). Les émissions calculées sont présentées pour chaque polluant (e.g. NO_x, Particules, Carbone Suie, COVNM, SO_2, NH_3, HAP, GES - pour n'en citer que les principaux) pour les secteurs d'activités suivants : énergie, industrie, chantiers/carrières, traitement des déchets, secteur résidentiel/tertiaire, transport routier, trafic ferroviaire/fluvial, agriculture.

L'inventaire d'émissions le plus récent à ce jour a été réalisé pour l'année de référence 2012 (**Airparif, 2016**). La **Figure 12** montre les contributions des principaux secteurs d'activités aux émissions de COVNM en Île-de-France pour l'année 2012. D'après les résultats présentés, les émissions régionales de COVNM sont essentiellement associées au secteur résidentiel/tertiaire (30 %), dont les principales sources reposent sur l'utilisation domestique de produits solvantés et l'utilisation du chauffage au bois résidentiel. **Bien que le bois ne représente que 5 % des consommations de combustible, sa combustion est à l'origine de plus de 83 % des émissions de COVNM pour le chauffage résidentiel**. L'industrie manufacturière constitue le second contributeur de COVNM avec 24 % des émissions régionales (e.g. industrie chimique, imprimerie). Le secteur trafic routier ne représente que 14 % des émissions régionales de COV. Ces émissions ont diminué de 86 % (plus forte

baisse enregistrée) entre 2000 et 2012. Cette tendance s'explique par la généralisation des pots catalytiques et la transition des véhicules deux-roues motorisés à moteur 2-temps à carburant vers des véhicules 4-temps à injection directe, moins émetteurs de COVNM, autant à l'échappement qu'à l'évaporation (**Airparif, 2016**). À noter enfin que les émissions naturelles par les végétaux constituent une part significative des émissions de COVNM (18 % à l'échelle de l'IDF)

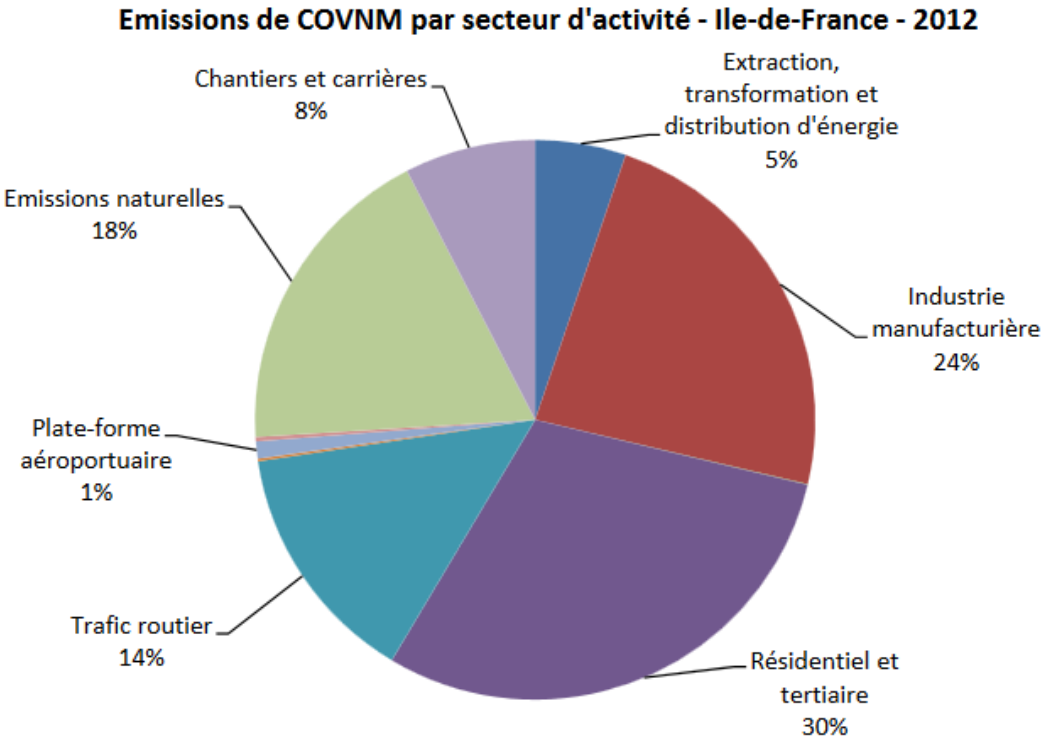


Figure 12 - Contributions des principaux secteurs d'activités aux émissions de COVNM en Île-de-France pour l'année 2012 (**Airparif, 2016**)

Aujourd'hui, les estimations des inventaires constituent la représentation la plus détaillée des émissions de gaz à effet de serre et de polluants, dont les COV. **Les inventaires apparaissent souvent incomplets tant sur la résolution temporelle et la spéciation des COV que sur la compréhension des sources.** Par conséquent, les incertitudes associées à ces inventaires peuvent se révéler très élevées (Cf. **Chapitre III, Section 3**) - d'où la nécessité de trouver des méthodes d'étude capables de les évaluer. Plusieurs méthodes statistiques ont été mises en place pour contrôler la cohérence des inventaires d'émissions et contribuer à l'établissement de liens entre les sources d'émissions et les teneurs en COV mesurées.

2.2.3 Apport complémentaire des travaux de recherche scientifiques.

Jusqu'à aujourd'hui, peu d'études ont été menées sur la nature, l'origine et les sources des COV en région IDF - contrairement à ce qui a pu être réalisé pour les particules tant d'un point de vue expérimental (**Favez et al., 2007a ; Sciare et al., 2010** ; **Bressi, 2012 ; Petit, 2014**) que lié à des travaux de modélisation (**Petetin, 2014**). Ces travaux avaient pour objectifs (1) d'améliorer les connaissances liées à la composition chimique de l'aérosol fin ($PM_{2.5}$) présent en région parisienne, (2) d'identifier et de quantifier ses principales sources d'émissions et (3) déterminer ses origines géographiques.

La pollution gazeuse à Paris a déjà fait l'objet d'études dans le cadre d'importants programmes scientifiques, dont le **projet ESQUIF** (Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Île-de-France, mené du 25 juillet 1998 au 31 juillet 2000). Les principaux objectifs de ce projet ont été de mieux comprendre les processus dynamiques et chimiques conduisant aux pics de pollution atmosphérique en région parisienne et de constituer une base de données pour l'évaluation des modèles numériques dédiés à l'analyse, aux scénarios et à la prévision de la qualité de l'air (**Vautard et al., 2003**). Durant ce programme de recherche, des mesures de CO, O_3 et COV (basées sur quelques flacons) ont été réalisées au cours de l'été 1998 et 1999. Il a été déterminé que **la formation d'ozone en région parisienne était associée à un régime chimique COV dépendant (également appelé régime saturé en NO_x selon Sillman, 1999).** En raison d'un faible nombre d'échantillons et d'un manque de spéciation, il n'a pas été possible de caractériser exhaustivement les COV. Ceci a tout de même permis de mettre en perspective le besoin de mesures systématiques d'un large panel de composés.

À l'issue de cette initiative, une nouvelle campagne de mesures intensive a été mise en place : le **projet AEROCOV** (projet ANR, 2005-2008), « Étude expérimentale des aérosols et composés organiques volatils dans les mégapoles : quantification des interactions et des impacts ». Ce projet a exigé la mise en place de systèmes de mesures automatiques permettant une spéciation fine d'une large gamme de COV. Deux chromatographes en phase gazeuse couplés à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ont permis la mesure de nombreux hydrocarbures primaires (dont des alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques). En complément de ces mesures, un spectromètre de masse à transfert de proton (PTR-MS) a permis l'acquisition de mesures de COV fonctionnalisés (oxygénés, nitrés, azotés…). Finalement, ce programme de recherche a permis sur une période de temps donnée (Mai-Juin 2007) de (1) caractériser les COV en termes de nature de composés, de concentration et de variabilité, (2) d'identifier l'ensemble des sources de COV et d'en déterminer leur contribution respective à l'aide d'un modèle statistique, (3) de comparer ces dernières avec les données d'inventaire

et d'évaluer le potentiel de formation d'ozone (**Gros et al., 2011 ; Gaimoz et al. 2011**). Ces travaux ont fait partie intégrante de la thèse de **C. Gaimoz (2009)**.

Les simulations ont montré que **la source trafic** (de par la combinaison des gaz d'échappement et évaporation des essences) **était le principal contributeur des émissions de COV** (39 %). Cette proportion a été considérée **en désaccord avec l'inventaire d'émissions local** fourni par Airparif (Année 2005 – Ancienne méthodologie), pour lequel l'utilisation des solvants (domestiques et industriels) était l'activité la plus émettrice de COVNM. Un tel constat a également été observé à l'échelle européenne (e.g. Allemagne - **Niedojadlo et al., 2007** ; Suisse – **Lanz et al., 2008**). Ce programme s'est toutefois limité à des mesures atmosphériques ambiantes d'un mois (Mai - Juin 2007). Bien que cette étude puisse apporter de précieuses informations sur l'origine/la nature des COV et leurs principales sources d'émissions, elle n'aborde pas la question de la variabilité temporelle des concentrations à plus large échelle (notamment la dimension saisonnière). Des mesures sur le long terme s'avèrent en effet nécessaire pour vérifier la représentativité de ces résultats.

À l'issue de ce travail, deux autres campagnes de mesures ont été réalisées dans le cadre du projet européen **MEGAPOLI** (Megacities, Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects and Integrated tools assessment and mitigation) : la première ayant pris place au cours de l'été (Juillet 2009) et la seconde durant l'hiver (Janvier-Février 2010). Les objectifs de ce programme ont été multiples : (1) documenter un large nombre de composés gazeux et particulaires et de déterminer leurs niveaux de concentration, leurs variabilités, leurs sources d'émissions et leurs origines géographiques à Paris (avec distinction des saisons été/hiver) ; (2) déterminer l'impact de la pollution émise par les mégapoles sur la pollution locale, régional et globale ; (3) développer des outils d'intégration qui serviront à la prédiction des émissions polluantes des mégapoles (**Baklanov et al., 2010** ; **Beekmann et al., 2015**).

III – Conclusions, objectifs et cadre de la thèse

Alors que les COV jouent un rôle prépondérant en chimie atmosphérique (en tant que précurseurs d'ozone troposphérique et d'aérosols organiques secondaires, aux impacts sanitaires et climatiques divers), la connaissance de leurs sources, leur devenir et leurs impacts nécessite d'être approfondie car certains aspects scientifiques sont encore mal documentés. Des études préliminaires sur les COV ont été réalisées – néanmoins sur de courtes durées (quelques semaines seulement) ; ce qui posait la question de la représentativité des résultats à plus large échelle temporelle. **Une compréhension plus détaillée sur l'origine (nature) des COV et de leurs principales sources d'émissions (ainsi que leurs contributions aux teneurs ambiantes) à partir de mesures sur le long terme est primordiale pour mettre en place des stratégies de surveillance et d'abattement efficaces d'ozone et d'AOS**.

Cette présente thèse vise, au travers de plusieurs campagnes de mesures, à améliorer la compréhension des émissions de COV (nature, sources, origines géographiques) en Île-de-France ainsi que les principaux paramètres qui régissent leurs comportements dans l'atmosphère. Cette caractérisation passe, en premier lieu, par une approche expérimentale : (i) via la réalisation de mesures de COV en *champ proche* (soit à proximité immédiate des sources d'émissions) en vue de déterminer de manière précise des profils de spéciation spécifiques à trois types de sources anthropiques (que sont le trafic automobile, le chauffage au bois et l'utilisation du gaz naturel) et (ii) à partir d'observations ambiantes de COV et d'aérosols recueillies à Paris au cours de deux campagnes de mesures intensives réalisées dans le cadre des programmes de recherche MEGAPOLI (Campagne Hiver) et FRANCIPOL (2010).

La nouveauté et la force de ces travaux de recherche reposent sur l'acquisition, l'exploitation et la valorisation d'une base de données de COV (combinant des mesures d'HCNM et de COVO) - jusqu'à maintenant inédite pour une zone mégapole comme Paris. Une méthodologie *source-récepteur*, par application de l'outil statistique Positive Matrix Factorization (PMF) (**Paatero and Tapper, 1994**), a été employée pour qualifier et quantifier les principales sources d'émissions aux teneurs ambiantes mesurées sur presque une année. L'identification des profils de source modélisés se base à la fois (i) sur le recensement de profils de spéciation existants dans la littérature scientifique et (ii) sur l'acquisition d'empreintes chimiques à partir de mesures atmosphériques réalisées en *champ proche*. La confrontation des profils spéciés issus des observations en *point-source* avec ceux obtenus à partir des simulations PMF n'a jamais encore été entreprise. L'étude comparative que nous proposons ici permettra de rendre plus robuste/pertinent nos résultats PMF. Ces derniers seront également confrontés aux données des inventaires pour évaluer de manière indépendante leur cohérence. L'évaluation de leur pertinence et de leur représentativité constitue un important défi, puisque les inventaires d'émissions alimentent les systèmes de modélisation (ici, la plateforme Esméralda) exploités pour la prévision opérationnelle de la qualité de l'air en région IDF.

CHAPITRE II

Techniques de mesure des COV & Méthodes de caractérisation des sources

Sommaire du Chapitre II

I - Instruments analytiques pour la mesure des COV 72

1.1- Mesure des HCNM par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) 75

1.1.1- Présentation du système a0nalytique de laboratoire 75

1.1.2- Présentation du système analytique automatique 79

1.1.3- Focus sur les conditions opératoires des GC-FID durant les campagnes phares MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010) 88

1.2- Mesure des COV par PTR-MS 90

1.2.1 Focus sur les conditions opératoires des PTR-MS durant les campagnes phares MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010) 92

II- Caractérisation des sources de COVNM par application d'un modèle *source-récepteur* 96

2.1 Principe 96

2.2 Application du modèle statistique multivarié Positive Matrix Factorization (PMF) 98

2.2.1 Préparation des données 99

2.2.2 Choix du nombre optimal de facteurs 101

2.2.3 Robustesse des solutions PMF 102

III- Caractérisation des sources de COV au biais des inventaires d'émissions 104

3.1 Principe d'élaboration 104

3.1.1 Résolution spatiale 107

3.1.2 Résolution temporelle 107

3.1.3 Typologie des inventaires concernant les COVNM 108

3.1.4 Incertitudes des inventaires 108

3.1.5 Validation des inventaires 109

3.2 Focus sur les inventaires d'émission Airparif 110

3.2.1 Historique des inventaires d'émissions en IDF 110

3.2.2 Évolution des émissions de COV en région IDF pour les principaux secteurs d'activités ……110

IV- Étude de l'origine géographique des COV et de leurs sources d'émissions 113

4.1 Analyse de la Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) 113

4.2 Analyse des Polar plots 114

4.3 Rétro-trajectoires 115

Conclusions du chapitre 116

Ce chapitre présente les différents outils méthodologiques (métrologiques et numériques) qui ont été utilisés durant ce travail de thèse. Pour répondre aux objectifs initiaux de caractérisation des COV (en termes de nature, concentrations ambiantes, variabilités spatio-temporelles, sources d'émissions), la mise en place au préalable d'**une stratégie expérimentale multi-instrumentée** (en raison de la grande diversité des espèces hydrocarbonées présentes dans l'atmosphère) a été nécessaire (**Partie 1**).

L'analyse des différentes familles de COV constitue le cœur de ce dispositif qui allie à la fois **une approche expérimentale** (via des analyses en laboratoire et des mesures *in-situ* sur le terrain) et **une approche statistique/numérique** (via le traitement des données récoltées et l'utilisation d'outils d'analyse spécifiques). La caractérisation des sources d'émissions de COV a été méthodologiquement associée à l'application d'un modèle mathématique *source-récepteur* du type Positive Matrix Factorization (PMF) (**Partie 2**). Ce type de modèle permet d'établir des relations entre les concentrations mesurées sur un site récepteur et les profils d'émissions des sources, en se focalisant principalement sur le comportement des espèces. Il requiert un important nombre de données d'observations qui s'avèreront utiles pour couvrir des échelles de temps variées et pour in fine, estimer l'impact des sources identifiées sur le long-terme.

En complément de ce type d'outil mathématique, les inventaires d'émissions trouvent également une place de choix pour caractériser les différentes sources émettrices de COV (**Partie 3**). Il s'agira ici d'aborder uniquement la dimension méthodologique (i.e. principe d'élaboration) des inventaires. Ces différentes méthodes de caractérisation des sources sont à comparer entre elles dans le but d'apprécier la pertinence et la représentativité de chacune d'entre elles.

Une approche méthodologique d'évaluation des origines géographiques des COV (et leurs sources au travers d'une analyse de Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) et d'une étude de trajectoires des masses d'air) est détaillée en **Partie 4** de ce chapitre. Elle vise à fournir une représentation spatiale des émissions de COV.

I - Instruments analytiques pour la mesure des COV

La stratégie expérimentale élaborée dans le cadre de cette thèse repose à la fois sur la réalisation de mesures en *point-source* (autrement dit, en *champ proche*, à proximité des sources d'émissions) et en air ambiant (au sein de sites urbains de fond parisiens) au cours d'une multitude de campagnes de mesures intensives. La **Figure 13** présente une vue d'ensemble de la localisation des différentes expériences de terrain valorisées au travers de ce manuscrit. Ces investigations expérimentales ont été pour la plupart réalisées en région parisienne, et ce antérieurement à mon projet doctoral (Novembre 2013 – Octobre 2016). Néanmoins, on note qu'une campagne de mesures de caractérisation de gaz naturel a également eu lieu à l'étranger (en Angleterre) et est décrite plus en détails dans l'**Encadré E2** (page 153).

Dans ce chapitre, une description exhaustive (relevant du principe de fonctionnement, des méthodes de prélèvement, analyses, calibration, performances) des différentes chaînes analytiques utilisées lors des programmes de recherche EU-FP7 MEGAPOLI et PRIMEQUAL-FRANCIPOL (considérés comme les *programmes-phares* de cette thèse) est présentée. Des mesures *on-line* (permettant le prélèvement en continu et l'analyse simultanée d'échantillons en temps quasi-réel) ont permis d'évaluer les teneurs ambiantes d'une multitude de COVNM (HCNM + COV fonctionnalisés) à l'aide de Chromatographes en phase Gazeuse équipés d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID) et d'un Spectromètre de Masse par Réaction de Protonisation (PTR-MS) implantés directement sur site. Des mesures *off-line* (via le prélèvement de flacons en acier) ont également été réalisées à l'aide d'un GC-FID de laboratoire pour la campagne de mesures CHAMPROBOIS et pour les mesures additionnelles de gaz naturel. Le **Tableau 2** synthétise les différentes expérimentations de terrain (dates, localisation des mesures, organismes opérateurs, analyseurs déployés).

Figure 13 – Vue d'ensemble des différentes campagnes de mesures étudiées dans le cadre de ce projet doctoral

Tableau 2 - Table récapitulative des principales campagnes de mesures (dates, localisations, organismes opérateurs, instrumentation déployée, références bibliographiques associées)
[1]LHVP : Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (XIIIème arrondissement de Paris) ; [2]LCP : Laboratoire de Chimie Physique (Marseille)

Campagnes de terrain	Dates	Localisation	Organismes opérateurs	PTR-MS	GC-FID Auto.	GC-FID Labo.	Données additionnelles	Références
Air Ambiant EU-FP7 MEGAPOLI	15 Janvier au 16 Février 2010	LHVP[1]	LCP[2] LSCE	X	X		X	**Dolgorouky et al. (2012)**
Air Ambiant PRIMEQUAL FRANCIPOL	24 Mars au 22 Novembre 2010	LHVP (PTR-MS) Station Les Halles (GC-FID)	LSCE AIRPARIF	X	X		X	**Baudic et al. (2016)**
PRIMEQUAL PREQUALIF (Tunnel Autoroutier)	28 Septembre au 6 Octobre 2012	Tunnel Guy Môquet (Thiais)	LSCE	X	X		X	**Ammoura et al. (2014)**
ADEME – CORTEA CHAMPROBOIS (Feux de cheminée)	5 au 6 Mars 2013	INERIS (Verneuil-en-Halatte)	LSCE INERIS	X		X	X	**Nalin et al. (2016)**
MULTI-CO_2	11 Octobre au 22 Novembre 2013	Paris Campus Jussieu	LSCE LERMA	X	X		X	**Ammoura et al. (2016)**
Investigations Gaz Naturel	5 au 6 Mars 2015	Paris	LSCE			X		**Baudic et al. (2016)**
FuME - Bishop	24 Juin au 10 Juillet 2010	Chilton (UK)	LSCE NPL		X	X	X	**Assan et al. (2017)**

1.1- Mesure des HCNM par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID)

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est **une technique de séparation de substances chimiques** (relativement volatiles et thermiquement stables) qui repose sur leurs différences d'affinités entre une phase mobile (gaz vecteur) et une phase stationnaire. Elle est utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de mélanges gazeux ou liquides et pour la détermination des concentrations de chaque constituant. Cette méthode de mesure se décompose généralement en trois grandes étapes. Tout d'abord, les COV échantillonnés sont initialement pré-concentrés/adsorbés sur un piège (1). Ce piège est ensuite chauffé (permettant ainsi la désorption thermique des composés retenus sur celui-ci). Les COV sont injectés dans la colonne chromatographique, qui assure leur séparation (2). Enfin, un système de détection (ici un FID), placé en sortie de colonne, permet de repérer et quantifier les composés (3).

Dans le cadre de cette étude, deux systèmes GC-FID ont été utilisés : le premier pour la mesure de COV prélevés à partir de flacons en *point-source* et par la suite analysés en laboratoire ; le second pour la mesure de COV effectuée directement sur site à l'aide de systèmes analytiques transportables.

1.1.1- Présentation du système analytique de laboratoire

À l'issue de nos investigations en *champ proche* (soit à proximité immédiate des sources d'émissions liées au chauffage au bois et à l'utilisation du gaz naturel), des flacons en acier inoxydable (d'un volume de 0.8 L), préalablement vidés à l'aide d'un groupe de pompage, ont été prélevés sur site et acheminés en laboratoire pour analyses.

Les différents échantillons ont été analysés à l'aide d'un système analytique unique (comprenant un Chromatographe en phase Gazeuse équipé d'un Détecteur à Ionisation de Flamme – Chromapack Varian 3400) conçu par Bernard Bonsang au LSCE (**Figure 14**).

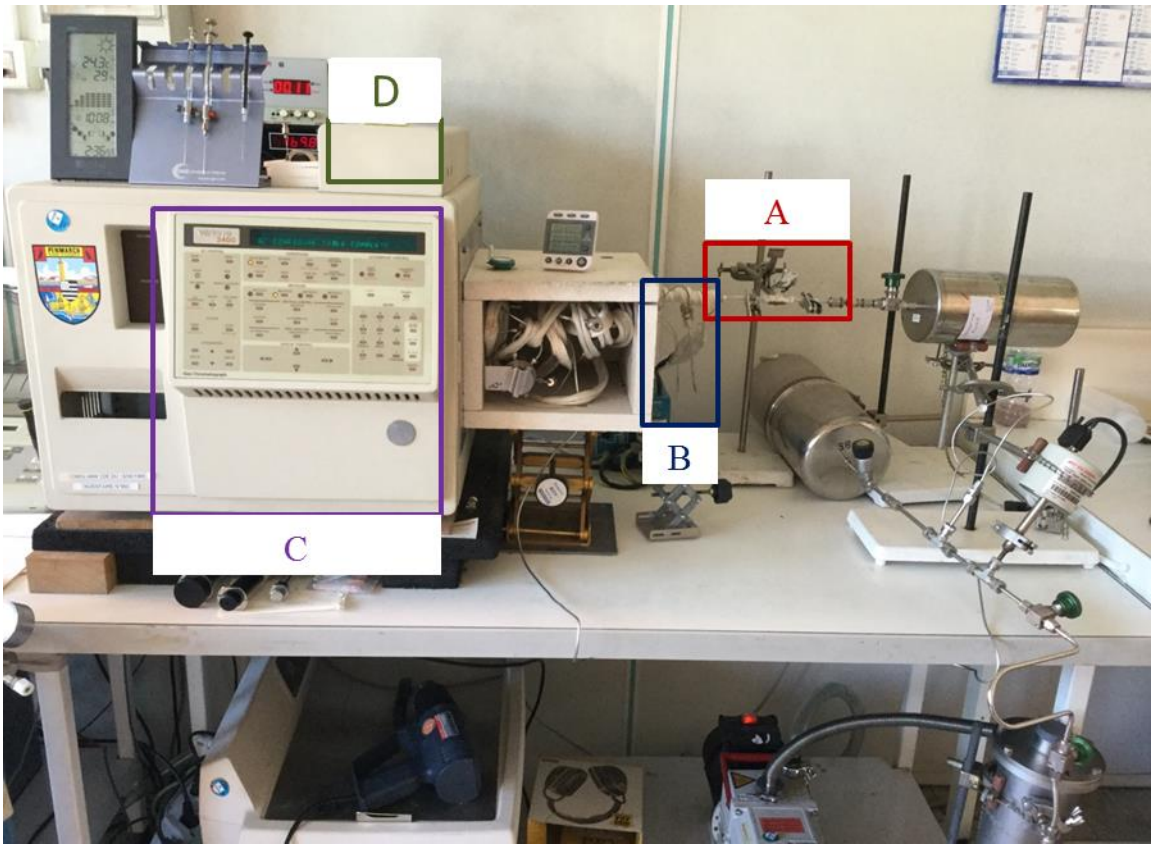


Figure 14 - Vue d'ensemble du système analytique de laboratoire (comprenant un GC-FID Chromapack Varian 3400) dédié à la mesure de flacons

L'analyse des échantillons prélevés s'effectue à partir d'une **double technique de concentration** décrite par **Bonsang et Lambert (1985)** et **Bonsang et al. (1987)**.

L'air échantillonné traverse tout d'abord un premier piège (composé de carbonate de calcium et d'ascarite), qui va uniquement absorber la vapeur d'eau et le CO_2 (**Figure 14A**). L'eau contenue dans l'échantillon doit être éliminée pour éviter de modifier la polarité de la colonne analytique, et par conséquent, les temps de rétention des composés et les surfaces de pics. Le CO_2 peut, quant à lui, provoquer une éventuelle instabilité du détecteur en modifiant les propriétés de la flamme du FID.

Les COV contenus dans l'échantillon sont ensuite pré-concentrés à froid sur un piège Tenax refroidi, soit par un mélange d'éthanol et l'azote liquide (maintenu à -120°C), soit par de l'azote liquide (**Figures 14B – 15**). Les hydrocarbures sont ensuite désorbés à une température supérieure ou égale à 100°C. Le réchauffement rapide du piège conduit à une injection *flash* des hydrocarbures vers la colonne analytique (**Figures 14C - 16**). La colonne capillaire (50 m long, 0.32 mm diamètre interne, 10 µm épaisseur) sépare les hydrocarbures C_2-C_7 (allant généralement de l'éthane au toluène) selon leur masse molaire respective et leur degré d'insaturation. Les composés les plus légers sont élués en premier. Les COV sont finalement détectés par un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID), alimenté

par de l'air zéro et de l'hydrogène (**Figures 14D**). La flamme générée brûle les liaisons-carbone des composés produisant ainsi un signal électrique linéaire et proportionnel aux nombres de carbone dans une molécule.

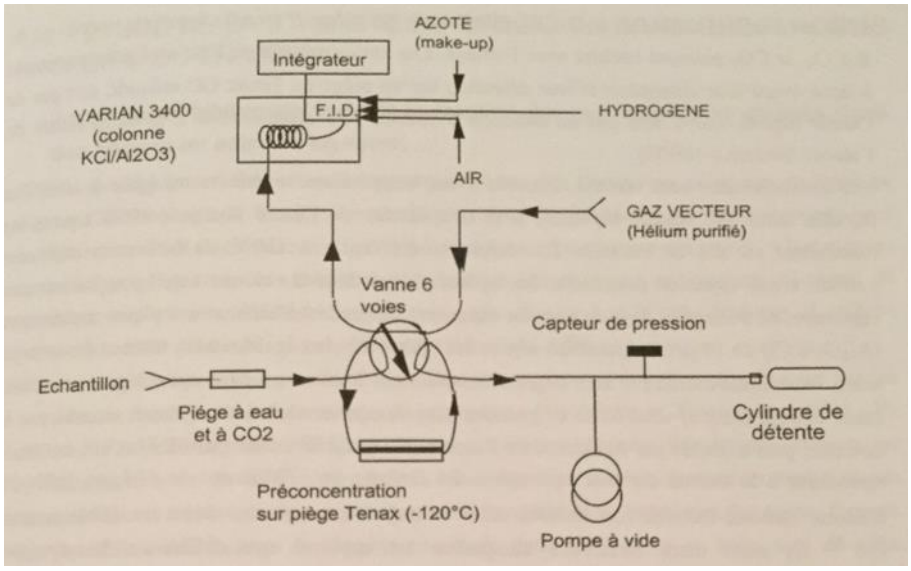


Figure 15 - Préconcentration à froid des hydrocarbures sur le piège Tenax.
Schéma tiré de **Touaty (1998)**.

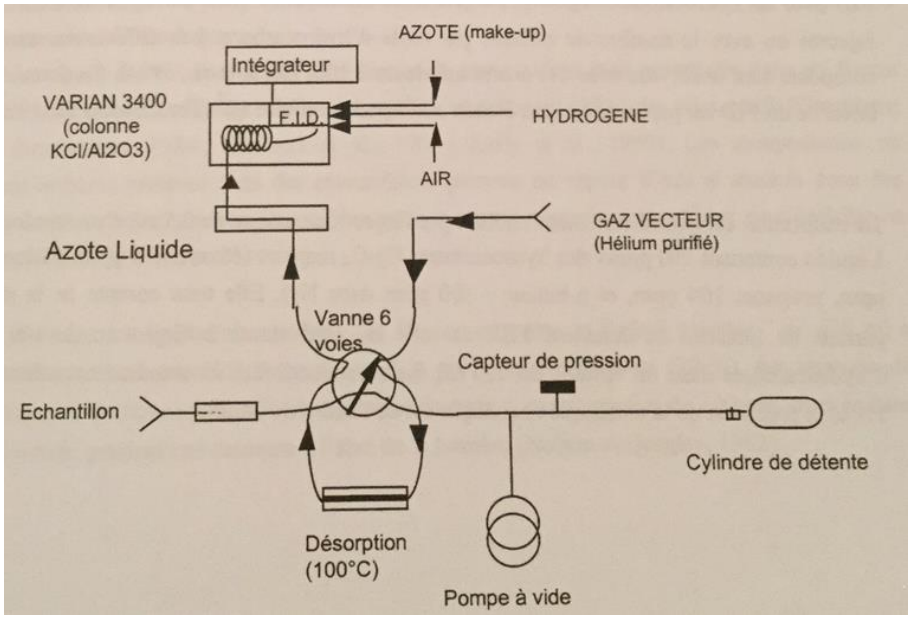


Figure 16 - Désorption des hydrocarbures puis injection dans la colonne analytique.
Schéma tiré de **Touaty (1998).**

Au préalable de chaque analyse, une ou plusieurs calibrations ont été effectuées en injectant 50 microlitres (µl) d'un gaz standard Messer contenant 100 ± 1.8 ppmv d'hydrocarbures C_2-C_5 majeurs (éthane : 100 ppm, éthylène : 104 ppm, propane : 101 ppm, *n*butane : 101 ppm et *n*pentane : 99 ppm).

L'ensemble des injections a permis l'étude de la reproductibilité de la mesure, c'est-à-dire l'aptitude de la méthodologie à donner des résultats similaires suite aux analyses répétées d'un même échantillon, et ce de manière espacée dans le temps. La reproductibilité du standard a été de l'ordre de ± 4%.

1.1.2- Présentation du système analytique automatique

La société Chromatotec (Saint-Antoine, France – www.chromatotec.com) a développé des chromatographes en phase gazeuse avec un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) de haute performance. Ces systèmes analytiques permettent d'analyser de manière continue (mode *on-line*) des gammes de concentrations d'hydrocarbures allant de l'air ambiant (dizaines de pptv) à des émissions plus importantes (de l'ordre des ppmv).

Dans le cadre de cette thèse[4], j'ai eu l'opportunité d'utiliser deux GC-FID :

- Analyseur AirmoVOC : GC permettant la mesure des composés légers C_2-C_6
- Analyseur AirmoBTX : GC permettant la mesure de composés plus lourds C_6-C_{10}

La mesure des COVNM comprend 6 grandes étapes d'analyse :

(a) Séchage de l'échantillon

Pour l'analyse de composés légers (C_2-C_6), il est indispensable de sécher/déshydrater l'échantillon pour éviter que la vapeur d'eau nuise à la qualité de la chromatographie, qu'elle implique une dérive dans les temps de rétention ou qu'elle créée des cristaux de glace au niveau du piège (**Ras et al., 2009**). Pour y remédier, l'air ambiant traverse une membrane Nafion (déssecheur) externe au système, placée en amont du piège. Ce système consiste à une perméation de la vapeur d'eau au travers d'une membrane organique soumise à un balayage d'air sec à contre-courant de l'échantillon.

(b) Prélèvement et piégeage de l'échantillon

Effectuée avant l'analyse, l'étape de pré-concentration doit être la plus efficace possible afin de permettre une mesure quantitative fiable des composés. La pré-concentration des COV présents dans l'échantillon est assurée par un piège formé d'un tube en silice fondue de petit diamètre comportant trois phases adsorbantes pour l'analyseur AirmoVOC et d'une seule phase pour l'analyseur AirmoBTX. Les phases du piège de l'AirmoVOC comportent le Carboxen (50 mg), le Carbopack B (10 mg) et le CarboTrap C (20 mg). Chacune d'entre elles vise à piéger les COV de 2 à 6 atomes de carbone (COV *légers*). La phase du piège de l'AirmoBTX, le CarboTrap, permet de piéger des composés plus lourds (à partir de C_6). Ces substances poreuses vont permettre d'extraire les composants du gaz échantillon selon leur affinité avec les différentes phases.

[4] Projets PRIMEQUAL/PREQUALIF (2012), Multi-CO_2 (2013) et Fume-Bishop (2014)

Le Carboxen, première phase adsorbante du piège, permet de capturer efficacement les composés légers de C_2 à C_4. Associé au Carboxen, l'adsorbant Carbopack est utilisé pour adsorber les composés de C_4 et C_6. Le CarboTrap est également utilisé pour piéger les composés plus lourds, au-delà de C_6.

Dans le cas de l'analyseur AirmoVOC, l'échantillon gazeux en COV est prélevé par une pompe externe à un débit de 18 $ml.min^{-1}$ pendant 10 minutes et traverse successivement les phases CarboTrap, Carbopack et Carboxen, afin d'éviter l'adsorption irréversible des hydrocarbures les plus lourds par le Carboxen. Le piège est maintenu à une température de -8 °C au biais d'un système de refroidissement par Effet Peltier, visant à augmenter la capacité de rétention du piège (**Figure 17**). Le système ne requiert pas d'azote liquide, ce qui facilite son implantation sur le terrain. Pour l'analyseur AirmoBTX, l'échantillon est prélevé, également par l'intermédiaire d'une pompe extérieure, à un débit de 60 $ml.min^{-1}$ pendant environ 12 minutes. Les COV sont piégés à température ambiante.

(c) La thermo-désorption et l'injection des composés dans la colonne analytique

Le dispositif d'injection est géré par une vanne à six voies. Pendant la phase de prélèvement, celle-ci est orientée en mode « balayage » - ce qui implique que l'échantillon gazeux enrichit progressivement le piège.

Dans le cas de l'analyseur AirmoVOC, le prélèvement est interrompu durant 30 secondes avant la fin de l'échantillonnage. Dès lors, la vanne en mode « balayage » effectue une rotation en mode « injection » (**Figure 18**). Le tube d'adsorption est alors intégré au circuit du gaz vecteur, dans le sens contraire de celui de l'échantillonnage. Le piège est chauffé à une température de 220°C pendant 3 minutes à un débit nul afin de désorber les COV qui sont adsorbés. La température doit être suffisamment élevée pour permettre une thermo-désorption quantitative, sans toutefois endommager les adsorbants que contient le piège. Lorsque la désorption thermique est terminée, une injection *flash* des COV avec un rétrobalayage d'hélium est effectuée dans la colonne analytique.

Dans le cas de l'analyseur AirmoBTX, la procédure d'injection reste identique à celle de l'AirmoVOC. Le gaz vecteur n'est pas interrompu pendant l'étape de thermo-désorption. Le piège est chauffé à une température de 380°C pendant 2 minutes.

(d) Séparation chromatographique

L'analyseur AirmoVOC est équipé d'une colonne capillaire métallique (Porous Layer Open Tabular PLOT Al_2O_3/Na_2SO_4 (25 m longueur * 0.53 mm diamètre interne * 10 µm) utilisée pour la séparation

de COV C_2-C_6. L'analyseur AirmoBTX est équipé d'une colonne MXT30CE (30 m * 0.28 mm) utilisée pour la séparation de COV allant de 6 à 10 atomes de carbone.

Ces colonnes chromatographiques sont situées dans un four, dont la température est programmée avec un gradient. Les composés de l'échantillon sont séparés en fonction de leurs affinités différentielles avec les phases stationnaires et mobiles qui leur sont spécifiques.

(e) Détection

Après séparation par le système chromatographique, les COV sont détectés et quantifiés par un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID), placé en sortie de colonne. Le FID détecte les ions produits par une substance lorsqu'elle est ionisée par une flamme. Cette flamme est alimentée par de l'air et de l'hydrogène. Les ions ainsi formés sont récoltés par deux électrodes polarisées, créant ainsi une différence de potentiel. Un courant électrique est produit par ces charges. La réponse du FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectif dans la molécule (**Badol et al., 2004**). Après amplification par un électromètre, un signal électrique proportionnel à la quantité d'ions récoltés est obtenu et dirigé vers un enregistreur.

Dès lors, l'acquisition des données commence. La fréquence de mesure des deux analyseurs est de 30 minutes (soit 48 échantillons par jour). Chaque mesure correspond à un prélèvement de 10 – 12 minutes pour l'AirmoVOC et l'AirmoBTX (respectivement), suivi d'une phase d'analyse de 20 minutes. Cette fréquence d'acquisition permet un suivi temporel adapté des COV atmosphériques.

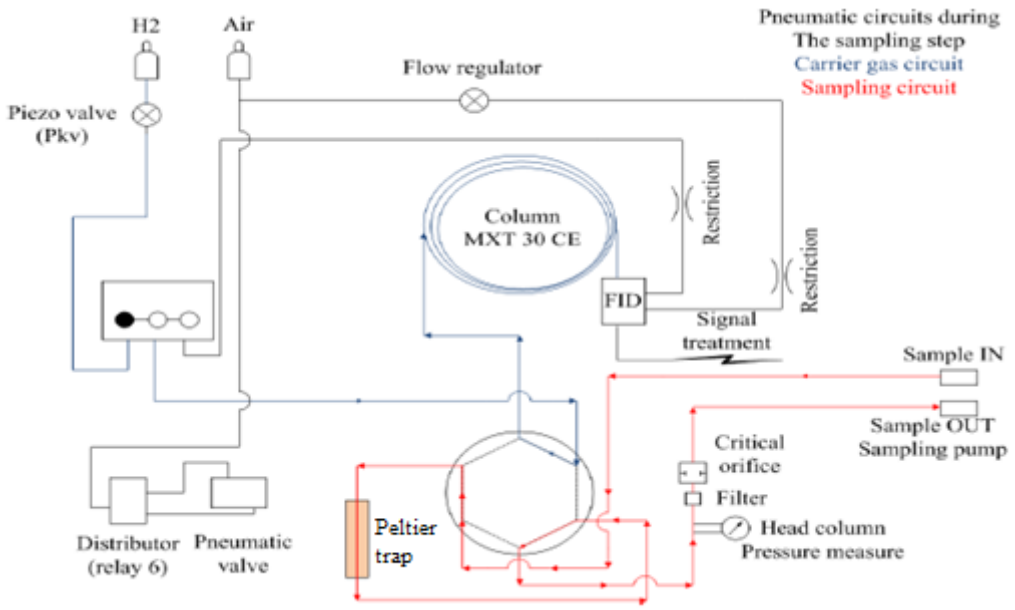


Figure 17 - Schéma pneumatique de l'AirmoBTX en mode prélèvement

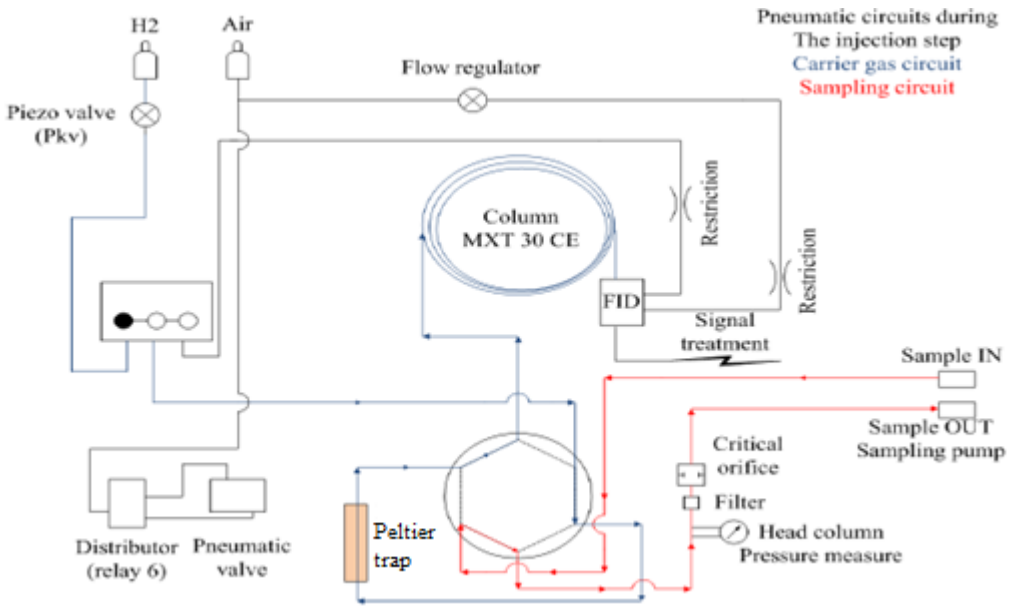


Figure 18 – Schéma pneumatique de l'AirmoBTX en mode injection

(f) Analyse chromatographique

Pour chaque échantillon, un chromatogramme est fourni par le logiciel d'exploitation Vistachrom, lequel permet à la fois de contrôler les analyseurs, d'acquérir le signal et de traiter les données. L'analyse chromatographique repose à la fois sur une analyse qualitative (i.e. identification des composés) et une analyse quantitative (i.e. détermination des concentrations) des données récoltées.

L'identification des pics (et par conséquent des composés gazeux) s'effectue au regard des temps de rétention relatifs d'un échantillon de référence ou gaz étalon (NPL – National Physical Laboratory ou Restek). Une table d'identification permet de trier les différents composés selon leur ordre de sortie de colonne chromatographique. La **Figure 19** présente des chromatogrammes NPL de référence à la fois pour les composés légers et lourds. Les temps de rétention peuvent légèrement varier dans le temps, notamment en fonction du débit, de la température d'élution ou encore de l'humidité relative de l'échantillon. Pour y remédier, il est impératif de vérifier que les temps de rétention des composés restent stables au cours du temps – et dans le cas contraire, de les ajuster avant tout traitement supplémentaire. Une intégration automatique optimale des pics n'étant pas toujours possible, des paramètres d'intégration (pente/aire minimale/drift) ont été appliqués sur l'ensemble des pics du chromatogramme. Pour une bonne intégration, il est important que la ligne de base soit stable et peu bruitée. Quand l'intégration d'un pic n'était pas satisfaisante, les paramètres mentionnés ont été changés afin d'obtenir un résultat plus satisfaisant. Ainsi, il est impératif d'avoir **un regard critique sur le traitement automatique des données**. Les intégrations doivent être constamment vérifiées par l'utilisateur.

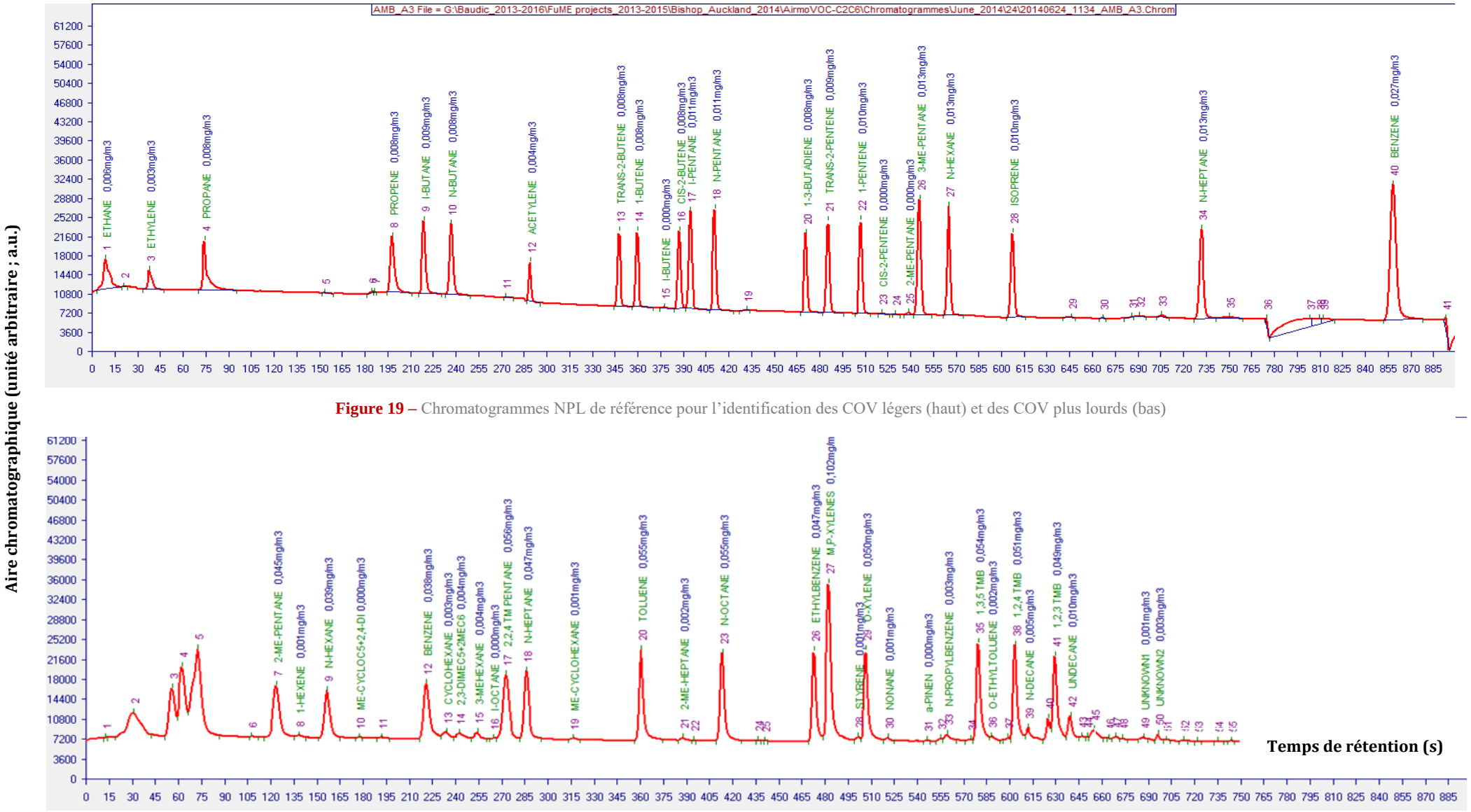


Figure 19 – Chromatogrammes NPL de référence pour l'identification des COV légers (haut) et des COV plus lourds (bas)

L'analyse quantitative repose sur la réponse de l'analyseur, qui peut être étudiée en calculant /déterminant les coefficients de réponse des diverses espèces lors d'une procédure d'étalonnage. Les procédures de calibration s'effectuent habituellement au biais de cette bouteille étalon NPL, dans laquelle les COV sont présents à une concentration d'environ 4 ppbv (**Tableau 3**). Ce mélange étalon peut à la fois être utilisé pour les calibrations mais également pour le suivi de la reproductibilité du système.

Composé	**Concentration (ppb)**	**Incertitudes (ppb)**
Ethane	**4,11**	
Ethène	**4,08**	
Propane	**4,07**	
Propène	**4,02**	
2méthylpropane	**4,08**	
Butane	**3,96**	
Ethyne	**4,07**	
Trans2butène	**3,96**	
But1ène	**3,90**	
Cisbut2ène	**3,91**	
2méthylbutane	**3,96**	
Pentane	**4,02**	
1-3 butadiène	**4,01**	
Trans2pentène	**3,82**	
Pent1ène	**3,89**	(± 0,08)
2méthylpentane	**3,96**	
Hexane	**3,97**	
Isoprène	**3,97**	
Heptane	**3,92**	
Benzène	**3,99**	
2.2.4 Triméthylpentane	**3,99**	
Octane	**3,95**	
Toluène	**3,94**	
Ethylbenzène	**3,89**	
M-xylènes	**3,89**	
P-xylènes	**3,84**	
O-xylènes	**4,00**	
1.3.5 Triméthylbenzène	**4,00**	
1.2.4 Triméthylbenzène	**4,15**	
1.2.3 Triméthylbenzène	**3,89**	

Tableau 3 - Concentrations et incertitudes (en ppbv) associées aux espèces hydrocarbonées contenues dans la bouteille étalon NPL

L'étalonnage consiste à déterminer un facteur de réponse k_i pour chacun des composés mesurés par la GC-FID. Ce coefficient de réponse est issu de la mesure de chaque COV présent dans le mélange gaz étalon, correspondant au rapport entre la concentration du composé dans le standard (C_s) sur la moyenne des aires de pics chromatographiques de l'étalon (A_s), multiplié par le nombre d'atomes de carbone du COV considéré (N_s) (pour une température et pression données) :

$$k_i = \frac{C_s}{A_s} \times N_s \qquad \textbf{(Eq.3)}$$

Où :

N_s, nombre d'atomes de carbone de l'espèce *i* considérée dans le standard ;
C_s, concentration de l'espèce *i* considérée dans le standard ;
A_s, moyenne des aires de pic de l'espèce *i* considérée dans le standard.

Chaque COV de référence (présent dans le gaz étalon) dispose de son propre coefficient de réponse. Néanmoins, le standard NPL ne couvre pas toute la gamme de COV existants. Pour les espèces non présentes dans le gaz étalon, un coefficient de réponse moyen peut être calculé en considérant ceux estimés pour chaque analyseur. Comme la réponse du FID est considérée comme proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs dans la molécule (**Tranchant, 1982 ; Badol, 2005**), il est alors possible de calculer la concentration des espèces présentes dans l'échantillon de la manière suivante :

$$C_e = K_{C2-C6} \times \frac{A_e}{N_e}, \quad \text{Pour les composés mesurés par l'AirmoVOC} \qquad \textbf{(Eq.4)}$$

$$C_e = K_{BTEX} \times \frac{A_e}{N_e}, \quad \text{Pour les composés mesurés par l'AirmoBTX} \qquad \textbf{(Eq.5)}$$

Pour chacune de nos études, nous avons utilisé un coefficient de réponse pour chaque espèce de référence (celles présentes dans le gaz étalon) et un facteur de réponse moyen pour toutes les autres espèces. Nous avons tout de même vérifié que les coefficients de réponse pour les composés ayant le même nombre d'atomes de carbone étaient cohérents entre eux. Dans le cas contraire, le coefficient de réponse moyen a été utilisé.

Ainsi, la concentration C_e d'une espèce *i* dans un échantillon se calcule donc de la manière suivante :

$$C_e = k_i \times \frac{A_e}{N_e} \qquad \textbf{(Eq.6)}$$

Avec k_i, Coefficient de réponse de l'espèce *i* ;

A_e, Aire de pic de l'espèce *i* dans l'échantillon ;

N_e, Nombre d'atomes de carbone de l'espèce *i* considérée.

1.1.3- Focus sur les conditions opératoires des GC-FID durant les campagnes phares MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010)

Dans le cadre des campagnes intensives MEGAPOLI et FRANCIPOL, deux Chromatographes en phase Gazeuse équipés d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID) automatiques différents ont été dédiés à la mesure ambiante d'HCNM légers (C_2-C_6). Durant l'expérience MEGAPOLI, l'Analyseur AirmoVOC C_2-C_6 LSCE (Chromatotec, Saint-Antoine, France) a mesuré plus d'une vingtaine de COV toutes les 30 minutes (*ndlr*. 30 minutes correspondent à 10 min. pour le prélèvement de l'échantillon et 20 min. pour son analyse). L'étalonnage des échantillons a été réalisé en utilisant un gaz étalon certifié NPL (National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK) contenant une trentaine de composés (C_2-C_9) à une concentration de 4.0 ppbv. La mesure répétée de cet étalon a permis de vérifier (i) les temps de rétention des composés, (ii) d'évaluer la répétabilité des mesures et (iii) de calculer des facteurs de réponse permettant d'estimer les concentrations des différents COV ambiant mesurés.

Pour cette étude, nous n'avons considéré que **11 HCNM d'intérêt : éthane (C_2H_6), éthylène (C_2H_4), propane (C_3H_8), propène (C_3H_6), *iso*butane (iC_4H_{10}), *n*butane (nC_4H_{10}), acétylène (C_2H_2), *iso*pentane (iC_5H_{12}), *n*pentane (nC_5H_{12}), *n*hexane (nC_6H_{14}) et isoprène (C_5H_8)**. Le **Tableau 4** donne les différentes limites de détection (ici exprimées en $\mu g.m^{-3}$) et l'incertitude expérimentale (%) associées aux composés d'intérêt mesurés par le GC-FID LSCE au cours de la campagne intensive MEGAPOLI. L'incertitude analytique sur l'ensemble des données a été estimée à partir de tests réalisés en laboratoire (e.g. effets mémoire, répétabilité, précision du gaz standard…) pour être de l'ordre de **± 15 %** (**Gros et al., 2011**).

Durant la campagne intensive FRANCIPOL, les mesures d'HCNM ont été acquises à l'aide d'un second GC-FID installé dans le Jardin des Halles (en fonctionnement depuis 2003) et pris en charge par Airparif. Environ une trentaine de composés C_2-C_9 ont été mesurés toutes les heures. Une calibration complète a été réalisée pendant 6 heures, et ce une fois par mois à l'aide d'un gaz étalon comprenant uniquement du propane. Puisque la réponse du détecteur FID est proportionnelle au Nombre de Carbone Effectif (ECN) (**Badol, 2005**), des coefficients de calibration ont pu être calculés pour chaque composé et vérifiés régulièrement afin qu'ils ne se dispersent pas à plus de ± 5 % (seuil de tolérance considéré). Des blancs analytiques ont également été réalisés tous les 6 mois à l'aide d'une bouteille d'air zéro dans le but de détecter toute instabilité ou problème intrinsèque au système. Les limites de détection et l'incertitude expérimentale (%) associées aux HCNM mesurés par le GC-FID AIRPARIF au cours de la campagne intensive FRANCIPOL sont également référencées dans le **Tableau 4**. Les limites de détection ont été évaluées à partir de l'aire du pic de chaque composé, dont la hauteur est trois fois la variabilité du bruit de fond.

Fournies par Airparif, les incertitudes associées aux mesures d'HCNM ont été calculées à partir de tests réalisés en laboratoire et ont été estimées avec une précision de ± 15 % ; ce qui est en accord avec la valeur d'incertitude calculée pour la GC-FID LSCE.

Composé	LoD (MEGAPOLI)	LoD (FRANCIPOL)	Incertitude
Ethane	0.025		
Ethylène	0.023		
Propane	0.037		
Propène	0.035		
*I*butane	0.048	0.024	15 %
*N*butane	0.048		
Acétylène	0.022		
*Iso*pentane	0.060		
*N*pentane	0.060		
*N*hexane	0.013	0.013	
Isoprène	0.024	0.024	20 %*

Tableau 4 - Limites de détection (µg.m^{-3}) et Incertitude analytique (%) des espèces sélection mesurées par GC-FID durant MEGAPOLI (LHVP) et FRANCIPOL (Halles). Ces paramètres sont utilisés tels quels dans les simulations PMF.
* En raison du nombre de données manquantes (~ 50 % du jeu de données), l'incertitude de ce composé a été augmentée. Plus de détails sont donnés dans la **Sous-section 2.2.1** de ce chapitre.

.

1.2- Mesure des COV par PTR-MS

Le Spectromètre de Masse à Ionisation par Transfert Protonique PTR-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometre) est un analyseur très sensible (quelques centaines de pptv) à haute résolution temporelle (environ 5 minutes) capable de mesurer certains Composés Organiques Volatils (COV) comprenant des composés aromatiques (benzène, toluène…), oxygénés (acétone, méthanol), azotés (acétonitrile…) dans l'air en temps réel.

Le PTR-MS comprend quatre parties principales (**Figure 20**):

(a) Une **source d'ions** permettant de former des protons H_3O^+ ;
(b) Une **chambre réactionnelle** (également appelée *drift tube*) au sein de laquelle les ions primaires H_3O^+ agissent avec les COV ;
(c) Le **quadrupôle** (QMA : Quadrupole Mass Analyzer) permettant la séparation des COV en fonction de leur masse molaire ;
(d) Le **détecteur** multiplicateur d'électrons (SEM : Secondary Electron Multiplier) visant à convertir le signal ionique en signal électrique.

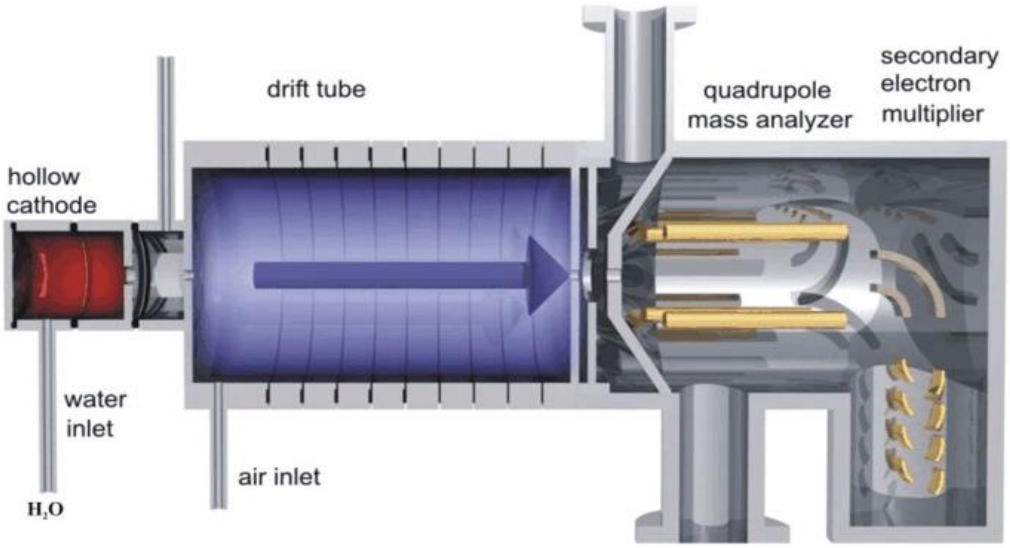


Figure 20 - Représentation schématique du fonctionnement du PTR-MS
(Source : Ionicon Analytik)

Le principe de fonctionnement du PTR-MS est le suivant. Dans la source d'ionisation du PTR-MS **(a)**, l'injection de vapeur d'eau (H_2O produite à partir d'eau milli*Q*)) génère, au biais d'une décharge électrique, des ions hydroniums primaires (H_3O^+). En plus de ces ions, d'autres ions secondaires ou impuretés vont être formés. Ainsi, la vapeur d'eau peut également donner naissance à des amas de molécules d'eau, appelés *clusters* d'eau de second ordre $H_2O^+(H_2O)$ et de troisième ordre $H_3O^+(H_2O)_2$. Finalement, les ions primaires H_3O^+ sont directement dirigés vers la chambre de réaction afin d'être mis en contact avec les COV à analyser **(b)**. Un second champ électrique est généré pour favoriser le mélange des molécules : les ions H_3O^+ réagissent uniquement avec les COV disposant d'une affinité protonique supérieure à celle de l'eau (>166.5 kcal mol^{-1}, soit 691 $Kj.mol^{-1}$), selon l'équation (**Eq.7**) ci-dessous :

$$\mathbf{H_3O^+ + COV \rightarrow [COV]\,H^+ + H_2O} \qquad \textbf{(Eq.7)}$$

L'énergie ionique créée est étroitement liée au champ réduit *E/N*, où *E* est le champ électrique (Unité : $V.cm^{-1}$) et *N* est la densité du gaz (Unité : $molécule.cm^3$). Un ratio *E/N* trop élevé peut conduire à une augmentation du taux de fragmentation alors qu'un ratio *E/N* trop faible augmente le taux de formation de clusters d'eau. Le ratio *E/N* doit être compris entre 120-160 Townsend (Td) (1 Td = 10^{-17} $Vcm^2molécule^{-1}$).

Les molécules nouvellement protonées venant de la chambre réactionnelle sont extraites par pompage (via une pompe turbo-moléculaire) et injectées dans le quadrupôle où elles sont séparées en fonction de leur rapport masse sur charge (*m/z*) **(c)**. Après séparation, elles sont analysées par un détecteur SEM **(d)**. Les espèces analysées sont identifiées et quantifiées à partir de leur ion pseudo-moléculaire (i.e. masse moléculaire +1). Malgré la capacité du PTR-MS à mesurer une large gamme de COV, il ne peut pas dissocier les isomères (soit, les composés de même poids moléculaire). En effet, plusieurs composés peuvent interférer sur une même masse.

La réponse du PTR-MS est initialement donnée en coups par seconde (cps). Pour convertir le signal électrique brut en une concentration, il est primordial de (1) soustraire le signal du « blanc instrumental » (i.e. éventuels bruits électroniques, dégazages des parois du système) au signal de la mesure atmosphérique, (2) normaliser le signal obtenu par rapport au nombre d'ions primaires (*m/z* 21.0) et un premier cluster d'eau (*m/z* 37.0) afin d'obtenir un signal en coups normalisés par seconde (ncps) et (3) d'effectuer une calibration des données normalisées pour remonter aux rapports de mélange volumiques (ppbv).

1.2.1 Focus sur les conditions opératoires des PTR-MS durant les campagnes phares MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010)

Durant la campagne hiver MEGAPOLI, les mesures COV par PTR-MS ont été entreprises par le Laboratoire de Chimie Physique (LCP, Marseille, France). Une description de ces mesures a déjà été présentée par **Dolgorouky et al. (2012).** Durant la campagne FRANCIPOL, le LSCE a été en charge de la mesure des COV par PTR-MS. Les conditions opératoires sont décrites ci-dessous.

Les échantillons d'air ont été prélevés au travers d'une ligne Téflon (1/8'') insérée dans un tube DEKABON[5] pour que la ligne de prélèvement soit protégée de la lumière. Un filtre à particules en Téflon (0.45 µm de diamètre) a été installé en tête de ligne afin d'éviter l'entrée d'aérosols ou toutes autres particules dans le système. Le PTR-MS a été utilisé dans ses conditions expérimentales standards. La chambre réactionnelle a été réglée à une pression de 2.2 mbar, à une température de 60°C et à un champ électrique de 600 V afin de maintenir un ratio *E/N* à une valeur de 130 Td. Durant toute la durée de l'expérience, les premiers ions cluster d'eau $H_3O^+H_2O$ (*m/z* 37.0) et $H_3O^+H_2O$ H_2O (*m/z* 55.0) ont été mesurés ainsi que les masses NO^+ et O^{+2} pour détecter toute fuite au sein du système et évaluer les performances du PTR-MS.

Les mesures atmosphériques ont été réalisées en mode SCAN, ce qui a permis de suivre une large gamme de masses comprises entre *m/z* 30 et 150. En choisissant un temps de mesure (i.e. dwell time) de 5 secondes par masse, un spectre de masses a été obtenu toutes les 2 minutes (MEGAPOLI) à 10 minutes (FRANCIPOL). Les composés d'intérêt pour cette étude sont listés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 – Liste des 8 composés (avec leur masse protonée correspondante) retenus dans cette étude

Composé	Masse Protonée (*m/z*)	Composé	Masse Protonée (*m/z*)
Méthanol	33.0	MVK + MACR+ISOPOOH*	71.0
Acétonitrile	42.0	Benzène	79.0
Acétaldéhyde	45.0	Toluène	93.0
Acétone	59.0	Aromatiques – C_8	107.0

* Méthylvinylcétone (MVK), Méthacroleine (MACR) et Isoprene hydroxy hydroperoxides (ISOPOOHs)

[5] Nom commercial du consommable

Environ 80 % des données ont été acquises au cours de la période FRANCIPOL. Les 20 % de données manquantes correspondent à la fois aux mesures de blancs et aux calibrations. Le bruit de fond du PTR-MS a été calculé deux fois par jour pour chaque masse protonée, en échantillonnant un air zéro traversant un catalyseur chauffé à 250°C, dont le rôle principal est de supprimer les COV atmosphériques captés. Les valeurs journalières du bruit de fond ont été moyennées et soustraites du signal atmosphérique ambiant.

Bien que le PTR-MS soit un instrument relativement stable, le LSCE s'est régulièrement assuré que la réponse normalisée du PTR-MS ne changeait pas au cours du temps. Pour ce faire, un point-contrôle a été réalisé environ 1 fois par mois entre Mars et Novembre 2010 en utilisant un standard contenant uniquement du benzène (5.7 ppbv ± 10%) et du toluène (4.1 ppbv ± 10%). Les mesures de cet étalon ont montré que la réponse analytique de l'instrument restait stable avec des variations de l'ordre de ± 10% (**Figure 21**).

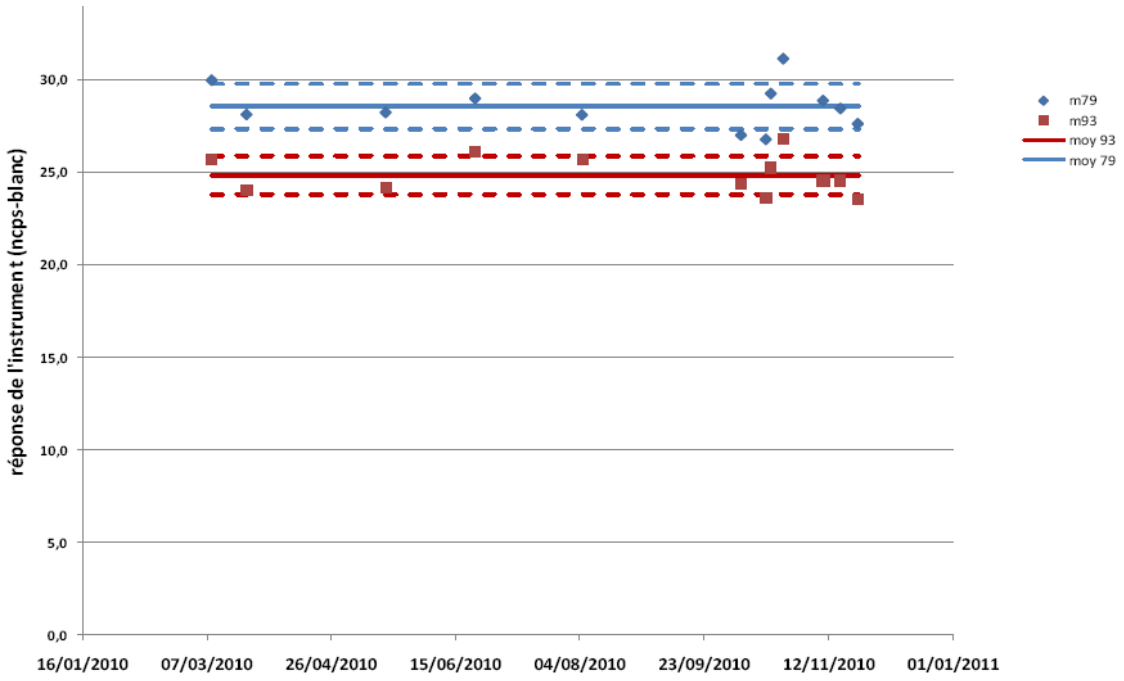


Figure 21 - Réponse instrumentale du PTR-MS (en coups normalisés par seconde – blancs) des masses 79.0 (benzène) et 93.0 (toluène) sur l'année 2010. Les traits pleins correspondent aux valeurs moyennes alors que les traits pointillés représentent les moyennes ± 1σ.

Pour la quantification des masses mesurées, deux calibrations dites « complètes » ont été réalisées avant (Octobre 2009) et pendant (Juin 2010) la campagne FRANCIPOL à l'aide d'une bouteille de gaz interne à la **GCU** (Gas Calibration Unit, Ionicon, Analytik GmbH, Innsbruck, Autriche). Ce gaz étalon (fourni par le constructeur Ionicon) contient 17 composés allant de la masse 31.0 (Formaldéhyde) à la masse 181-182 (Trichlorobenzène) à 1 ppmv (**Gros et al., 2013**). Ces étalonnages ont consisté à injecter des concentrations définies (dans la gamme de 0 à 10 ppbv) des 17 espèces chimiques (préalablement diluées dans de l'air FID) à une humidité relative fixée à 50 %. Ces différents étalonnages ont permis de déterminer la répétabilité des mesures. Cette dernière est exprimée par un coefficient de variation (CV) afin qu'elle soit plus parlante. Pour rappel, un coefficient de variation correspond au rapport de l'écart-type à la moyenne, exprimé en pourcentage. Le **Tableau 6** donne les coefficients de variation moyens pour nos composés d'intérêt obtenus lors de la calibration de Juin 2010 (en noir) et entre les étalonnages de 2009 et 2010 (en rouge).

Tableau 6 - Coefficients de variation moyens calculés à partir de l'étalonnage de Juin 2010 (noir) et entre les deux calibrations (Octobre/Juin - en rouge) pour les composés d'intérêt de cette étude.

Composé	CV (%)[1]	CV (%)	Composé	CV (%)	CV (%)
Méthanol	4.0	1.1	MVK + MACR+ISOPOOH	5.2	4.7
Acétonitrile	4.8	5.0	Benzène	4.8	8.9
Acétaldéhyde	2.7	2.2	Toluène	4.5	9.8
Acétone	3.3	8.2	Aromatiques –C_8	4.9	9.2

CV = (écart-type/moyenne) *100
[1]La valeur de CV correspond ici à la moyenne des CV pour chaque composé d'intérêt mesuré à chaque pallier.

Pour l'étalonnage de Juin 2010 (à 50 % d'humidité), ce coefficient de variation est inférieur à 5 % pour la plupart des masses, à l'exception des produits d'oxydation de l'isoprène (*m/z* 71.0 – 5.2 %). Au cours de cette expérience, une calibration a également été effectuée à 70 % d'humidité. Celle-ci a présenté des résultats similaires à celle de 50 %. Les coefficients de variation entre les deux calibrations (50 % et 70 %, respectivement) ont été compris entre 0.0 % (*m/z* 71.0) et 2.0 % pour l'ensemble des masses d'intérêt, à l'exception du méthanol (2.2 %). Une comparaison des coefficients de variation entre les étalonnages d'Octobre 2009 et Juin 2010 a également été conduite. Ces derniers (illustrés en rouge) sont compris entre 1.1 % (*m/z* 33.0) et 9.8 % (*m/z* 93.0). Ces faibles différences (maximum 10 %) illustrent bien **la stabilité de l'analyseur PTR-MS au cours du temps**. Finalement, le choix a été fait de garder les coefficients de variation déterminés lors de l'étalonnage complet réalisé en Juin 2010 (correspondant au milieu de campagne) à 50 % et de ne pas effectuer de correction d'humidité puisqu'il a été montré que le signal de réponse de ce PTR-MS était très peu dépendant de l'humidité.

Le **Tableau 7** donne les différentes limites de détection (ici exprimées en µg.m^{-3}) et les incertitudes analytiques (%) associées aux masses protonées mesurées par le PTR-MS au cours des campagnes de terrain MEGAPOLI et FRANCIPOL. Les limites de détection (LoD) ont été calculées comme trois fois l'écart-type des mesures de blancs. Les incertitudes analytiques ont été estimées en prenant en compte les erreurs connues relatives au gaz étalon, aux calibrations, aux blancs et aux paramètres de reproductibilité/répétabilité, linéarité et l'humidité relative. L'incertitude sur les mesures a été estimée à **± 20 %** en accord avec de précédentes études (**Gros et al., 2011 ; Dolgorouky et al., 2012**).

Composés	LoD (MEGAPOLI)	LoD (FRANCIPOL)	Incertitude
Benzène	0.071	0.071	20 %
Toluène	0.240	0.240	
Xylènes+C8	0.259	0.259	
Méthanol	0.317	0.330	
Acétonitrile	0.068	0.084	
Acétaldéhyde	0.167	0.167	
Acétone	0.092	0.118	
MVK + MACR+ ISOPOOH	0.020	0.020	

Tableau 7 - Limites de détection (µg.m^{-3}) et Incertitude analytique (%) des espèces sélection mesurées par PTR-MS au LHVP durant MEGAPOLI et FRANCIPOL. Ces paramètres sont utilisés tels quels dans les simulations PMF.

Finalement, les performances analytiques de ces instruments (GC-FID et PTR-MS) doivent impérativement être évaluées, et notamment les limites de détection et les incertitudes de mesures. Ces éléments sont requis lors de l'utilisation d'un modèle statistique *source-récepteur*. Cette approche méthodologique vise à identifier les profils de sources qui contribuent le plus aux concentrations mesurées par le parc instrumental que nous avons présenté dans cette section.

II- Caractérisation des sources de COVNM par application d'un modèle *source-récepteur*

Les modèles de répartition de sources (également nommés modèles *source-récepteur*) ont été développés depuis plus d'une trentaine d'années maintenant, et sont couramment utilisés au sein de la communauté scientifique pour identifier les sources majeures de polluants atmosphériques. Ils se focalisent principalement sur le comportement des polluants aux sites récepteurs, contrairement aux modèles de chimie-transport qui prennent en compte les processus de transport, de dilution et de transformations entre la source et le site-récepteur considéré (**Hopke, 2003**).

2.1 Principe

Le principe fondamental des modèles *source-récepteur* est basé sur **la conservation de la masse entre les sources de polluants et le site considéré comme récepteur**. Il utilise un bilan de masse pour identifier leurs sources et déterminer leurs contributions. Pour que le modèle puisse correctement être appliqué, il est nécessaire de disposer d'**une série de données importante** comprenant plusieurs observations (*n*) de plusieurs espèces chimiques (*m*). Le bilan de matière peut être formalisé pour les *m* espèces de *n* observations suivant l'équation suivante **(Eq.8)** :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} * f_{kj} \qquad \textbf{(Eq.8)}$$

Où :

X_{ij} : Concentration de l'espèce *j* dans l'échantillon *i* ;

G_{ik} : Contribution de la source *k* pour l'échantillon *i* ;

F_{kj} : Fraction massique de l'espèce *j* par la source *k* ;

P : Nombre de sources/facteurs

Des contraintes doivent être respectées par le modèle pour que celui-ci puisse correctement être utilisé:

- Les résultats modélisés doivent **expliquer au mieux les observations** ;
- La **non-négativité** des compositions des sources prédites ($F_{kj} > 0$) doit être respectée ;
- La **non-négativité** des contributions des sources prédites par le modèle ($G_{ik} > 0$) doit être respectée ;
- La somme des contributions de chaque source doit être **inférieure ou égale** à la masse totale mesurée.

Un large choix de modèles *source-récepteur* est disponible dans la littérature. Ils se distinguent notamment par (1) le niveau des connaissances *a priori* des profils de sources (matrice F) (**Figure 22**) et (2) de leur champ d'application respectif (e.g. adéquat aux mesures gaz et/ou aérosols). Parmi les modèles *source-récepteur* utilisés, on distingue l'Analyse en Composantes Principales (ACP) (**Blifford et Meeker, 1967**), le modèle Positive Matrix Factorization (PMF) (**Paatero and Tapper, 1994**) [modèles multivariés nécessitant peu de connaissances sur la nature des sources] ou encore des modèles qui requièrent des profils de source en données d'entrée, comme le modèle CMB (Chemical Mass Balance).

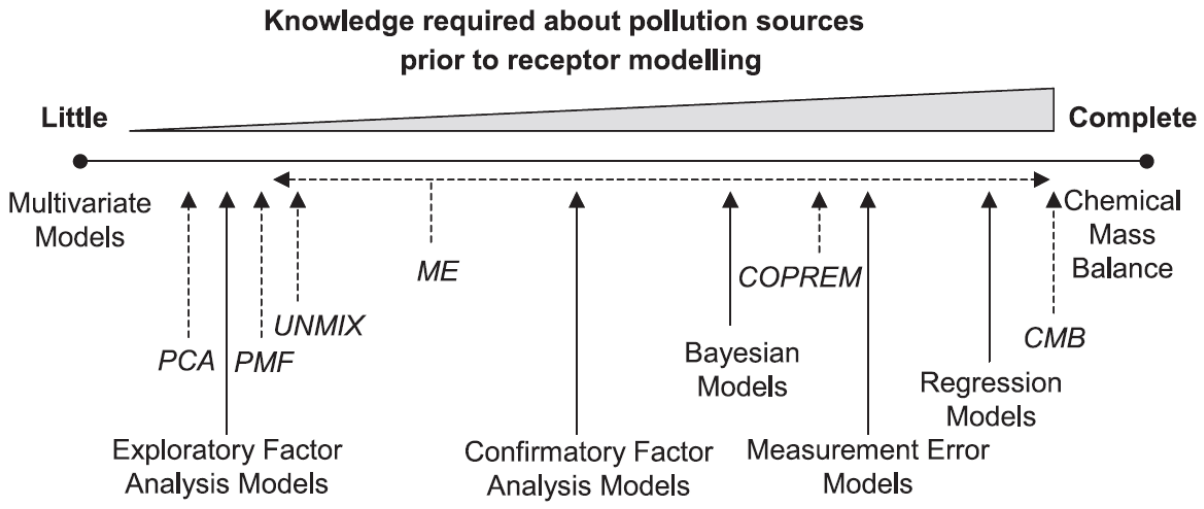


Figure 22 – Degré de connaissance requis pour différents modèles *source-récepteur* existants dans la littérature (**Viana et al., 2008**).

Légende :
PCA : Principal Component Analysis ;
PMF: Positive Matrix Factorization;
ME: Multilinear Engine;
COPREM: Constrained Physical Receptor Model;
CMB: Chemical Mass Balance

2.2 Application du modèle statistique multivarié Positive Matrix Factorization (PMF)

Dans le cadre de cette thèse, le **modèle Positive Matrix Factorization** (PMF, EPA) a été utilisé pour obtenir les profils chimiques et les variabilités temporelles des principales sources de COV à Paris, et ce en lui implémentant les observations recueillies au cours des programmes MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010).

Un guide d'utilisation rédigé par **Hopke (2000)** a été mis à disposition et a été complété au cours du temps par des articles spécifiques, se focalisant sur certains paramètres liés au modèle (e.g. incertitudes – **Paatero et al., 2014**). Ce modèle *source-récepteur* a été appliqué pour divers travaux de recherche - aussi bien menés en zone urbaine (**Brown et al., 2007 ; Lanz et al., 2008, Morino et al., 2011, Yurdakul et al., 2013**) qu'en zone rurale (**Sauvage et al., 2009**).

Le modèle PMF peut être écrit sous la forme matricielle suivante **(Eq.9) :**

$$\mathbf{X = G*F + E} \qquad \textbf{(Eq.9)}$$

Où X est la matrice de dimension (*n***m*) comprenant les données chimiques d'entrée, G la matrice présentant la contribution des sources (*p***n*), F la matrice représentant le profil chimique des sources (*p***m*) et E la matrice résiduelle (ou partie non-résolue par le modèle statistique). La résolution de cette équation (**Eq.9**) permet de répondre aux matrices F et G – qui représentent les données de sortie du modèle.

La détermination des matrices G et F correspond à **un processus itératif** où l'étape n^{+1} vise à améliorer la qualité des solutions obtenue à l'étape n en faisant en sorte que la convergence d'une solution soit atteinte lorsque la fonction *Q* est minimisée **(Eq.10) :**

$$Q = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2 \qquad \textbf{(Eq.10)}$$

Où :

e_{ij} est la part non expliquée par le modèle ;

σ_{ij} est l'incertitude associée à l'espèce *j* pour l'échantillon *i*.

Différentes fonctions *Q* peuvent être définies : le Q_{true} (ou Q_{vrai}) calculé à partir de toutes les données, le $Q_{robuste}$ calculé en excluant les valeurs jugées aberrantes (i.e. les données pour lesquelles les résidus normés (e_{ij}/σ_{ij}) sont supérieurs à ± 4), et le $Q_{théorique}$ pouvant être estimé en multipliant *n* par *m*. (Remarque : certaines publications estiment la valeur du $Q_{théorique}$ par la relation suivante: $m*n-p*(m+n)$, comme par exemple **Paatero et al., 2002**). Mathématiquement parlant, la PMF peut être vue comme **une méthode des moindres carrées**, contrainte et pondérée, cherchant à ce que **les matrices F et G reproduisent le mieux possible la matrice X**.

2.2.1 Préparation des données

Pour cette étude, le modèle PMF - version 5.0 a été utilisé. Comme les précédentes versions, il requiert deux fichiers d'entrée :

(1) Un fichier de données aux teneurs ambiantes, lequel contient pour chaque observation (ou échantillon), les teneurs ambiantes de chaque espèce en $\mu g.m^{-3}$. Le jeu de données utilisé pour l'analyse statistique reprend une sélection de 19 COVs (HCNM et COVO d'intérêt présentés en section Expérimentale), qui ont été mesurés entre le 15 Janvier et le 22 Novembre 2010 (période MEGAPOLI+FRANCIPOL, *n*= 6 446 au pas de temps horaire). La matrice de spéciation utilisée ici comprend les mêmes composés chimiques que ceux étudiés par **Gaimoz et al. (2011)**, afin de pouvoir par la suite comparer les profils de spéciation et les contributions des sources modélisés. Les mêmes espèces chimiques ont été considérées, à l'exception de l'*iso*-butène (un composé qui a peu de poids dans notre étude).

Chaque **donnée manquante** présente dans la matrice d'entrée (matérialisée par la valeur *-999.0* dans le modèle) a été remplacée par **la médiane des concentrations de l'espèce considérée** pour l'ensemble de la période étudiée. Les valeurs manquantes représentent entre 19 % (pour les composés mesurés par PTR-MS) et 41 % (uniquement pour l'isoprène). Ce pourcentage significatif pour l'isoprène est dû aux problèmes analytiques rencontrés durant le mois de Juillet 2010 (pas d'HCNM mesurés par la GC-FID d'Airparif) et par les nombreuses valeurs en dessous des limites de détection en période hivernale. Malgré cette limitation, nous avons tout de même décidé de prendre en compte ce composé dans nos simulations PMF puisque l'isoprène est l'un des seuls hydrocarbures de sélection considéré comme un bon traceur des émissions biogéniques. Dans le cas d'un trop grand nombre de données manquantes, il convient d'exclure la variable en question.

(2) Un fichier de données d'incertitudes, comprenant pour chaque échantillon, les incertitudes associées aux teneurs ambiantes pour chaque espèce en µg.m^{-3}. Les paramètres requis traduisent la qualité de la donnée d'entrée. Pour notre analyse, une matrice d'incertitudes a été construite manuellement à partir d'une procédure d'élaboration décrite par **Norris et al. (2014)** et adaptée de **Polissar et al. (1998)**. Elle requiert à la fois les limites de détection des composés (LoD, exprimées en µg.m^{-3}) et leur incertitude analytique associée (*u*, exprimée en fraction décimale). Deux jeux de LoD ont été utilisés ici, un pour chaque campagne de mesures. De légères différences dans les LoD des différentes espèces ont été observées, notamment pour le *n*-hexane, les composés aromatiques, l'acétaldéhyde ou encore les produits de dégradation de l'isoprène (MVK+MACR+ISOPOOHs). Pour ces COV, les limites de détection mesurées durant la campagne FRANCIPOL ont été choisies pour des raisons de représentativité. En effet, le jeu de données FRANCIPOL représente près de 88 % de la matrice totale de données. Ce choix a été fait afin de **conserver une cohérence dans les calculs d'incertitudes**. Les LoD et les incertitudes analytiques pour les composés d'intérêt ont déjà été présentés dans les **Tableaux 4 et 7.**

On distingue 3 types d'incertitudes :

(1) Si $X_{ij} \leq$ LoD, ∀j, X_{ij} = LOD/2 et σ_{ij} = 5/6 * LoD **(Hopke, 2000)**

(2) Si $X_{ij} \geq$ LoD, ∀j, X_{ij} ne change pas et $\sigma_{ij} = \sqrt{(Fract.anal.u\ x\ Xij)^2 + (0.5\ x\ LoD)^2}$

(3) Si X_{ij} = LoD, ∀j, X_{ij} ne change pas et σ_{ij} 4 * médiane des concentrations **(Norris et al., 2014)**.

Des incertitudes additionnelles spécifiques à chaque espèce sont également calculées par le modèle en se basant sur le signal sur bruit (ou *Signal-to-Noise ratio* -- S/N) des composés **(Eq.11).** Comme première approche, **Paatero et al. (2003)** ont suggéré de considérer une espèce en *bad* si son ratio signal sur bruit (SNR) est inférieur à 0.2, en *weak* si son SNR est compris entre 0.2 et 2.0 et en *strong* si celui-ci est supérieur à 2.0. Les variables classées en *bad* sont totalement exclues du jeu de données. Les variables *weak* voient leurs incertitudes tripler alors que les variables classées en *strong* restent inchangées. Pour cette étude, toutes les espèces ont présenté un SNR supérieur à 3.0, à l'exception de l'isoprène (SNR = 1.7). Ce faible SNR s'explique principalement par la proportion élevée de valeurs manquantes pour ce composé (41 %). Pour pallier à ce manque de données, plusieurs tests empiriques ont été menés afin de mieux modéliser la variabilité de l'isoprène. À titre d'exemple, nous avons essayé de substituer les valeurs manquantes de Juillet 2010 en simulant un cycle saisonnier/diurne moyen à partir des concentrations d'isoprène mesurées en Juin et en Août 2010. Aucune amélioration significative sur la qualité de modélisation de l'isoprène n'a été observée. Finalement, nous avons fait le choix de conserver l'isoprène en *strong* bien que son SNR soit légèrement inférieur au seuil suggéré par **Paatero et al. (2003)**.

$$(\frac{S}{N})_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_{ij} - \sigma_{ij})^2}{\sum_{i=1}^{n}\sigma_{ij}{}^2}} \quad \textbf{(Eq.11)}$$

En plus de l'isoprène, l'acétonitrile a également présenté un SNR inférieur à 3.0 (i.e. 2.7). L'acétonitrile est le seul composé que nous avons catégorisé en *weak*. Il aurait été éventuellement contaminé par des influences locales émises par le LHVP. Les *spikes* d'acétonitrile observés ont été exclus du jeu de données.

Bien que les mesures d'isoprène et d'acétonitrile présentent quelques limitations, nous avons tout de même décidé d'inclure ces deux composés dans la matrice initiale de données. Les exclure du fichier d'entrée aurait été préjudiciable puisque ce sont des traceurs pertinents de sources liées aux émissions biogéniques et aux activités de chauffage au bois. La variable ΣVOC a été considérée en tant que *Total Variable* et a été automatiquement catégorisée en *weak* pour minimiser son influence dans les résultats PMF finaux. Aucune incertitude optionnelle n'a été appliquée.

2.2.2 Choix du nombre optimal de facteurs

Par principe, **l'application du modèle PMF ne nécessite pas de connaissances *à priori* sur le nombre et la nature des sources qui influencent le site récepteur**. Le nombre optimal de facteurs PMF (*p*) doit impérativement être estimé par l'utilisateur du modèle. Cette estimation du nombre optimal de facteurs s'établit à l'aide de **plusieurs paramètres exploratoires**. Un diagnostic approfondi des résultats des différentes modélisations doit par conséquent être réalisé.

Ce choix final est principalement basé sur :

- La variation $Q/Q_{expected}$ en fonction du nombre de facteurs *p*. Plus le nombre de sources est élevé, plus les résidus sont faibles (la relation $Q/Q_{expected}$ décroit). **Une rupture de pente visible au sein de cette variation entre un nombre *p* et p^{+1} indique que cette solution est considérée comme optimale**. Parfois, aucune rupture de pente nette n'est visible. Il faut donc se référer à d'autres éléments, tels que la matrice des résidus (soit ce qui n'est pas expliqué par le modèle).

- **La distribution des résidus doit être de type gaussien (symétrique) et être comprise entre -3 et +3, centrée sur zéro.** Le choix du nombre de facteurs dépend également des **paramètres**

IM (Maximum Individual Column Mean) et **IS** (Maximum Individual Column Standard Deviation), relatifs aux résidus en fonction du nombre de facteurs *p*.

En traçant les valeurs de *Q*, IM, IS et R^2 des différentes simulations en fonction du nombre de facteurs (*p*), le nombre optimal de sources pouvant être retenu correspond à **une brusque variation (rupture de pente)** des paramètres énumérés ci-dessus (**Paatero et al., 2002**). Outre les indicateurs mathématiques qui illustrent la qualité des simulations, deux autres pistes doivent également être explorées par l'utilisateur :

- **La représentativité physique des facteurs** (soit leur probable réalité physico-chimique). Plus le nombre de facteurs est élevé, plus la solution est statistiquement stable et moins les facteurs ont de sens au niveau de leur représentation chimique. Il est nécessaire de pouvoir trouver un compromis entre ces deux approches (**Henry and Christensen, 2010**) ; ce qui nécessite entre autres **une part de subjectivité de la part de l'utilisateur**.

- **L'évaluation de l'ambigüité rotationnelle de cette solution, par l'étude des variations du paramètre Fpeak, aide aussi à choisir le nombre optimal de facteurs** (**Henry, 2003**).

2.2.3 Robustesse des solutions PMF

Les incertitudes liées aux sorties du modèle PMF peuvent également être estimées en utilisant des **techniques d'estimation d'erreurs,** telles que le DISP (d*Q*-controlled displacement of factor elements) ou encore le bootstrapping. Ces deux méthodes d'incertitudes ont été désignées pour fournir des informations précieuses sur la stabilité et la précision de la solution PMF choisie (**Paatero et al., 2014**).

Le **DISP** évalue l'ambigüité rotationnelle de la solution PMF en explorant les intervalles (minimum et maximum) des valeurs des profils de source. Durant le DISP, un réajustement « *haut* » et « *bas* » des valeurs de profils de source s'opère et une nouvelle valeur *Q* minimum est calculée. Cette dernière sera comparée à la valeur *Q* de solution non-ajustée. La différence entre la valeur *Q* initiale (i.e. non-ajustée) et la valeur *Q* ajustée est nommée d*Q*. Cette valeur d*Q* doit être inférieure à la valeur d*Q*max, pour laquelle quatre niveaux sont considérés (4, 8, 15 et 25). Pour chaque valeur d*Q*max, 120 intervalles (minimum-maximum) sont estimés. Les résultats de l'analyse DISP ont été considérés comme valides, dès lors que le modèle n'ait détecté aucune erreur et qu'aucun écart significatif de *Q* n'ait été observé.

Le **bootstrap** est une méthode d'inférence statistique introduite par **Efron (1979)** pour « *estimer la distribution d'échantillonnage d'une variable aléatoire pré-spécifiée sur la base du jeu de données observé* ». Cette technique vise à "ré-échantillonner les données initiales afin de créer des répliques de notre jeu de données, à partir desquels la variabilité de quantités d'intérêts sera évaluée" (**Davison et Hinkley, 1997 ; Eberly, 2005**). L'une des hypothèses majeures nécessaires pour avoir des résultats de bootstrap fiables est que les données sont indépendantes et identiquement distribuées (**Singh, 1981**), ce qui est discutable dans le cas d'échantillons atmosphériques réels. Une manière d'avérer cette hypothèse est d'utiliser la méthode dite du « *bootstrap par blocs* », qui sélectionne de manière aléatoire des blocs de données successifs, au lieu de sélectionner des données individuelles (**Lahiri, 2003**); la taille appropriée des blocs à choisir est abordée dans **Politis et White (2004)**.

Finalement, ce type de modèle (appliqué à notre jeu de données MEGAPOLI-FRANCIPOL) permet de **mettre en évidence des associations d'espèces** (illustrées au travers de profils de source) **pouvant contribuer aux concentrations mesurées sur le site récepteur**. Il permet aussi de déterminer **l'importance relative (en termes de contributions) les différentes sources** influant le point de mesures. **Les études de caractérisation des sources (par application de modèles *source-récepteur*) sont d'intérêt, puisqu'elles vont permettre d'évaluer de manière indépendante les inventaires d'émissions.**

III- Caractérisation des sources de COV au biais des inventaires d'émissions

3.1 Principe d'élaboration

Un inventaire des émissions atmosphériques regroupe **un ensemble de données qui recense et évalue la quantité d'une ou plusieurs espèces chimiques émise(s) par chaque type d'activités anthropiques pour une zone d'étude et une période de temps donnée**. On parle de *cadastre d'émissions,* lorsque les informations qualitatives et quantitatives des inventaires ont été géographiquement localisées au plus près de leur source à l'aide d'un Système d'Information Géographique (SIG).

Ces outils d'évaluation visent à répondre à plusieurs objectifs d'intérêt public :

1/ Suivre les évolutions des émissions de polluants dans le temps et selon les régions géographiques ;

2/ S'assurer de la mise en application des règlementations et du respect des objectifs ;

3/ Identifier les secteurs majoritairement émetteurs et par conséquent, définir sur lesquels il est plus judicieux d'agir ;

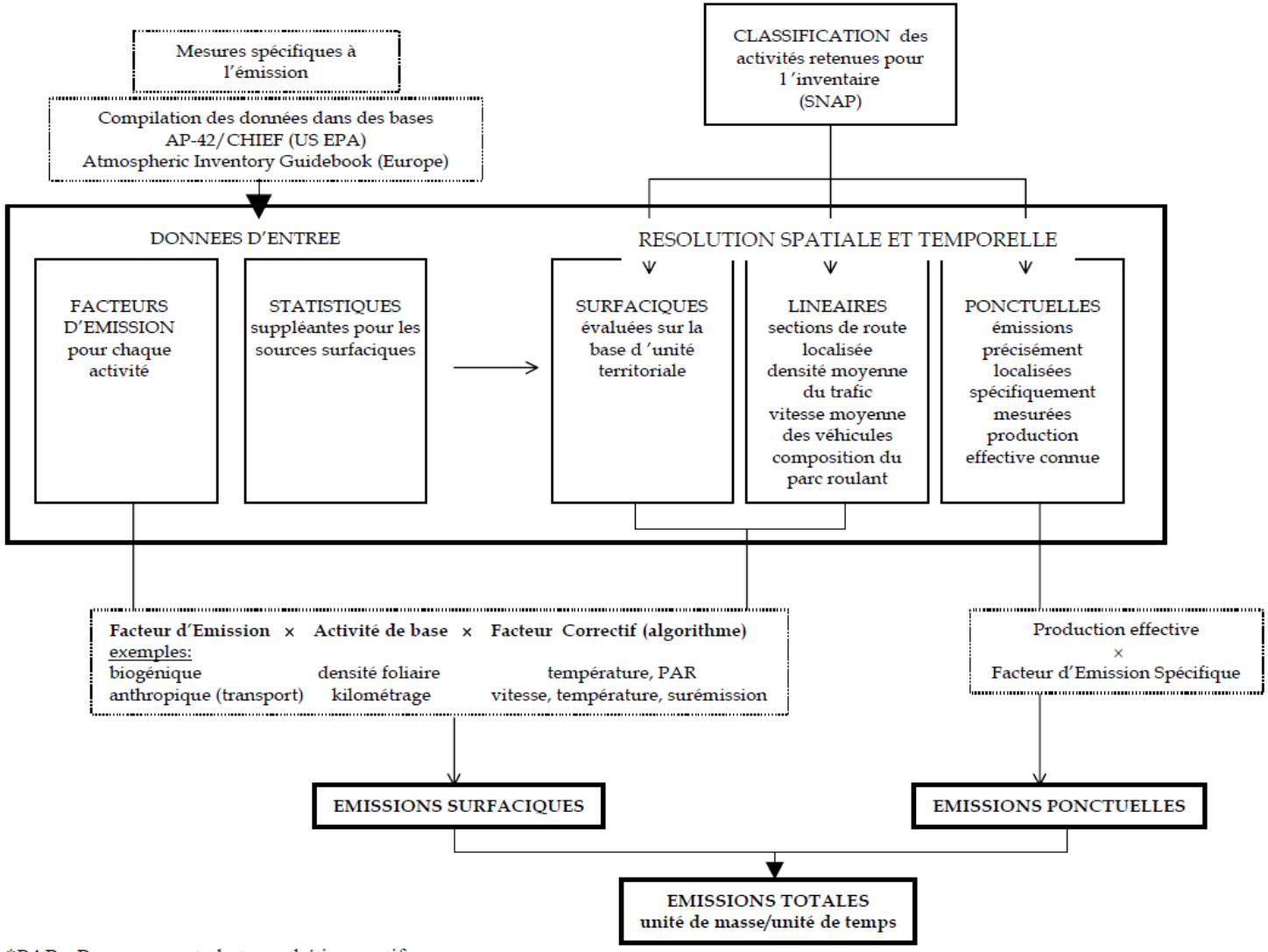
4/ Fournir un diagnostic, à diverses échelles, des responsabilités des différents émetteurs aux décideurs politiques pour une prise de décisions percutante ;

5/ Fixer des objectifs et contraintes en matière de réduction des émissions ;

6/ Évaluer l'effet des stratégies mises en place pour réduire les impacts environnementaux (santé, écosystèmes) ;

7/ Alimenter les systèmes de modélisation : ils sont utilisés en **données d'entrée des modèles déterministes de chimie-transport**.

Pour élaborer un inventaire d'émissions, il convient d'identifier les sources (ou émetteurs), en correspondance avec les espèces chimiques, dans la zone d'espace et de temps considérée. Déterminer correctement les émetteurs est une étape fondamentale de l'élaboration de l'inventaire. Pour chaque source recensée, son activité (type, grandeur, flux d'émissions) et son facteur unitaire d'émissions doivent être définis. Le travail de collecte et de regroupement des données reste lourd et coûteux à réaliser exigeant bien souvent la constitution de bases de données très importantes. Les données de base (facteurs/profils d'émission, activités d'un secteur) sont encore mal connues et nécessitent d'être extrapolées en raison de la diversité de leur format. Les principaux éléments constitutifs des inventaires d'émissions sont repris à partir de **la méthodologie européenne d'inventaire EMEP/CORINAIR**, dont les grandes étapes ont été schématisées en **Figure 23**. Le choix des données d'entrée (substances, émetteurs, échelles d'espace et de temps, facteurs d'émissions) dépend de l'objectif principal retenu.



*PAR : Rayonnement photosynthétique actif

Figure 23 – Schéma simplifié du principe d'élaboration des inventaires d'émissions (**Sauvage, 2008 ; Bouscaren and Leygonie, 1989)**

Les substances atmosphériques considérées peuvent différer d'un inventaire règlementaire à l'autre. Actuellement, une trentaine de polluants primaires liés aux phénomènes d'acidification (SO_2, NO_x), d'eutrophisation (NH_3), de pollution photochimique (CO, COVNM et NO_x) et d'accroissement de l'effet de serre (CO_2, CH_4, N_2O) y sont étudiés. Les métaux lourds, les particules (PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1) ainsi que les Polluants Organiques Persistants (POP) sont également pris en compte.

Les productions effectives de ces substances chimiques sont strictement dépendantes des activités émettrices considérées. Parmi les émetteurs potentiels, on y distingue les sources anthropiques (liées à l'activité humaine) des sources naturelles. Elles peuvent être classées en sources linéaires (exemple du trafic routier : axes de communication, densité/vitesse moyenne, composition), ponctuelles (sites industriels) ou encore surfaciques (évaluées sur la base d'unité territoriale – exemple du chauffage domestique et tertiaire, émissions biogéniques). Elles peuvent être considérées de manière individuelle (cas des grandes sources ponctuelles dont les émissions sont précisément localisées et spécifiquement mesurées) ou collective (cas des sources linéaires et surfaciques, dont les émissions sont représentatives d'émetteurs plus diffus et disséminés dans une zone d'étude donnée). Ces entités génératrices de polluants font l'objet d'une **classification européenne de référence s'appuyant sur la nomenclature conventionnelle SNAP** (Selected Nomenclature for Air Pollution – for emission source sectors, sub-sectors and activities), définie dans le programme CORINAIR. **Sa dernière mise à jour date de 1997, ce qui lui confère une utilisation non-réactualisée**. Elle comprend onze grandes catégories d'activités (**Tableau 8**) et se décompose en trois niveaux de classement. Elle peut contenir jusqu'à près de 400 items pour la classification la plus fine.

N° SNAP	Types d'activités
01	Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation de l'énergie
02	Combustion hors industrie
03	Combustion dans l'industrie manufacturière
04	Procédés de production
05	Extraction et distribution de combustibles fossiles ou d'énergie géothermique
06	Utilisation de solvants et autres produits
07	Transport routier
08	Autres sources mobiles et machineries
09	Traitement et élimination des déchets
10	Agriculture, sylviculture et aquaculture
11	Autres sources et puits

Tableau 8 - Nomenclature CORINAIR/SNAP (SNAP 97 – version 1.0). Source : CITEPA

3.1.1 Résolution spatiale

Dans le cadre des inventaires réglementaires, une échelle d'espace et de temps doit impérativement être définie (**Fontelle, 2005**). La résolution spatiale est basée sur un découpage de zones géographiques en NUTS (Nomenclature des Unités Territoriales Statistiques), définies par Eurostat (Office statistique des communautés européennes) selon des critères administratifs et de taille. Pour la France, les différentes zones sont définies de la manière suivante :

NUTS 0 (France entière, métropole – 1 zone)

NUTS 1 (Zones Économiques d'Aménagements du territoire – 8 zones)

NUTS 2 (Régions – 26 zones)

NUTS 3 (Départements – 100 zones)

NUTS 4 (Arrondissements – 339 zones)

3.1.2 Résolution temporelle

Les inventaires règlementaires sont généralement établis **sur la base d'une année civile**, sans distinction de périodes spécifiques. Leur mise à jour est annuelle, en raison de l'évolution constante des émissions. Des profils temporels (mensuels, hebdomadaires et journaliers) sont parfois disponibles. Ils s'avèrent très utiles pour évaluer la répartition des émissions dans le temps (via l'approche *« top-down »*). À partir de données d'entrée agrégées et jugées fiables, cette approche permet d'estimer des valeurs d'émissions à des échelles plus détaillées et plus fines.

En connaissance de ces divers paramètres, les émissions pour chacune des activités émettrices sont exprimées par l'équation suivante (**Eq.12**) :

$$E_{i,s,t} = A_{s,t} * FE_{i,s} \qquad \textbf{(Eq.12)}$$

Où E : Émission d'un polluant « i » liée à l'activité « s » pendant la période « t » ;

A : Quantité d'activité relative à l'activité « s » pendant la période « t » ;

FE : Facteur d'émission du polluant « i » par l'activité « s ».

Le facteur d'émission, qui relie l'émission d'un polluant donné à la grandeur de l'activité générant l'émission, est l'élément de base de l'inventaire (**Passant, 1995**).

Finalement, les émissions totales d'un polluant *i* par *n* sources différentes sont exprimées par la formule suivante (**Eq.13**) :

$$E_{i,t} = \sum_{a=1}^{a=n} E_{i,s,t} \qquad \textbf{(Eq.13)}$$

Où $E_{i,t}$: Quantité totale de polluant « i » émise par les *n* sources pendant la période « t ».

3.1.3 Typologie des inventaires concernant les COVNM

Au sein des inventaires d'émissions, les Composés Organiques Volatils (usuellement associés à l'acronyme COVNM) sont exprimés en hydrocarbures totaux pour les grands secteurs d'activités. **Aucune spéciation chimique n'y est explicitement considérée, bien que celle-ci soit un paramètre essentiel pour une caractérisation précise des sources d'émissions en COV**. En ne considérant que la quantité totale de COV émis, **les inventaires d'émissions ne reflètent pas correctement la contribution des divers secteurs d'activités aux concentrations atmosphériques observées**, car ils ne prennent pas en compte la nature des espèces d'intérêt, leur réactivité ainsi que leurs effets directs et indirects sur la santé et les écosystèmes.

Pour une évaluation plus adéquate des émissions d'une espèce chimique parmi la quantité totale de COVNM émis, un profil de spéciation caractéristique d'une activité émettrice doit être utilisé. Pour ce faire, **une matrice de spéciation, développée par *l'Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung* (IER) de l'Université de Stuttgart dans le cadre du programme européen GEMENIS en 1994**, a été considérée dans cette étude (**GEMENIS, 1994 ; MEDDE PCIT, 2012**). Cette matrice permet d'accéder aux proportions d'une espèce ou groupe d'espèces chimiques sur le total des COV émis par une activité donnée.

3.1.4 Incertitudes des inventaires

L'évaluation des incertitudes reste une tâche délicate, puisque les données d'entrée (statistiques, productions effectives, facteurs d'émissions, échelles d'espace et de temps…) varient fortement suivant les émetteurs et les substances considérées. Dans la majeure partie des cas, les données statistiques (auxquelles sont initialement associées des incertitudes) sont très peu évaluées de manière indépendante, ce qui par conséquent peut introduire des biais significatifs. Les facteurs d'émissions (FE) peuvent également être une source non négligeable d'incertitudes. Leurs conditions de détermination et leurs origines ne sont pas toujours connues.

Il est également difficile d'avoir des facteurs d'émissions génériques, en raison des variabilités associées aux sources d'émissions concernées. À titre d'exemple, les FE liés à la source chauffage au bois diffèrent en fonction de la nature des essences de bois brûlées ou encore du régime de brûlage. De même que les FE liées à la source trafic automobile peuvent également différer selon le type de motorisation, des conditions de conduite sur route, autoroute ; des conditions thermiques du moteur (démarrage à chaud ou à froid). **Une multitude de situations peut se présenter, ce qui confère aux FE une utilisation pas toujours représentative.**

Les incertitudes des inventaires dépendent également des échelles spatiales et temporelles préalablement définies. La quantification des incertitudes sur les inventaires d'émissions reste à l'heure actuelle une activité en pleine évolution. En effet, les exigences en matière d'évaluation des incertitudes s'avèrent de plus en plus importantes, en accord avec les engagements de limitation et de réduction des émissions pris par les États dans le cadre des Conventions Internationales.

Pour les polluants dont les émissions sont largement dépendantes des conditions opératoires (ex : CO, NO_x, COVNM), les incertitudes sont généralement élevées. Elles peuvent être de l'ordre de **20-30 % pour les NO_x, 40 % pour le CO, 120 % pour les particules et 100-200 % pour les COVNM** (**CITEPA, 2015 ; 2016**).

3.1.5 Validation des inventaires

Les inventaires nationaux sont validés auprès du Ministère en charge de l'Environnement pour la CCNUCC et la CEE-NU (**CITEPA, 2015**). La précision des inventaires d'émissions régionaux reste à ce jour encore difficile à évaluer.

Ils peuvent néanmoins être validés indépendamment de plusieurs manières :

1. En comparant avec l'inventaire national par secteurs et sous-secteurs ;
2. En vérifiant la pertinence des évolutions par polluant et par source année par année (ordres de grandeur, tendances) ;
3. En réalisant des cartographies spatialisées ;
4. En confrontant les quantités de polluants émis fournies par l'inventaire avec les cartes de concentrations de polluants issues de la modélisation ;
5. En confrontant les données d'inventaire avec les résultats issus d'un modèle statistique du type *source-récepteur* (méthode employée dans cette thèse).

3.2 Focus sur les inventaires d'émissions Airparif

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude des inventaires d'émissions à l'échelle de Paris et sa région, actuellement fournis par l'Association Agréée de Surveillance de Qualité de l'Air, AIRPARIF. L'historique des inventaires réalisés ainsi que leur évolution méthodologique sont présentés dans cette sous-section.

3.2.1 Historique des inventaires d'émissions en IDF

Depuis 1997, Airparif fournit un inventaire d'émissions sur toute l'Île-de-France, sur un maillage de 1 km par 1 km avec une résolution temporelle d'une heure (**Airparif, 2013**). Cet inventaire repose principalement sur les méthodologies de calculs des émissions à l'échelle nationale par le Pôle de Coordination des Inventaires Territoriaux (PCIT). En 2000, un inventaire d'émissions (prenant en compte les NO_x, les COV, le SO_2, le CO, les particules, le CO_2, le CH_4 et le N_2O) a été élaboré lors du premier Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA). Dans le cadre des travaux relatifs à la révision du Plan Régional de Qualité de l'Air (PRQA), Airparif a élaboré un inventaire sur la base de l'année 2005. Compte tenu de l'importance de l'inventaire des émissions pour assurer ses missions quotidiennes (e.g. alimentation du modèle de chimie-transport CHIMÈRE, exploité pour la prévision de la qualité de l'air), Airparif est chargée de la maintenance de l'inventaire régional et local. Depuis 2005, des mises à jour des inventaires ont été conduites pour les années 2007 et 2008. Tous les inventaires ont été construits à partir de la méthodologie décrite dans la section précédente. À ce jour, les inventaires 2005, 2007 et 2008 ne sont plus directement comparables, en raison de l'amélioration des connaissances (e.g. identification de nouveaux secteurs émetteurs…). Par conséquent, Airparif s'est engagée à calculer les inventaires 2000, 2005 et 2010 sur la base d'une méthodologie commune, l'objectif étant de déceler des tendances d'évolution des émissions sectorielles sur une dizaine d'années. L'inventaire le plus récent actuellement établi par Airparif (lors de la rédaction de cette thèse) a été réalisé pour l'année 2012. Dans le cadre de cette thèse, seuls les inventaires relatifs aux années 2005 (ancienne et nouvelle méthodologie) et 2010 (nouvelle méthodologie) nous ont été fournis par l'Association.

3.2.2 Évolution des émissions de COV en région IDF pour les principaux secteurs d'activités

La **Figure 24** présente l'évolution des émissions de COV estimées pour la région IDF entre 2005 et 2010 pour tous les secteurs d'émissions. Entre les inventaires 2005 ancienne et nouvelle méthodologie, on constate une très légère baisse des émissions (exprimées ici en tonnes/an) estimée à environ 3 %. Des différences significatives ont néanmoins été observées dans les contributions

relatives des différents secteurs, notamment pour **le trafic routier (+ 13 %), l'utilisation de solvants (- 6 %) et la combustion hors industrie (correspondant à la SNAP 02 avec - 6 %)**. Toutes les modifications récemment apportées aux inventaires sont présentées dans les anciens rapports d'Airparif (**Airparif, 2013**). Les principaux changements méthodologiques entre les inventaires 2005 ancienne/nouvelle méthodologie ont principalement été appliqués au secteur Transport routier (SNAP 07) et aux activités liées à l'utilisation des solvants (SNAP 06).

Pour le secteur Transport routier, les premiers changements résident d'une part, dans l'évolution de **la prise en compte des deux-roues motorisés**. La part des deux-roues motorisés est ajoutée aux flux de véhicules existants estimés par le modèle de trafic (*ndlr*. les données d'émissions du trafic sont issues de la chaîne de calcul HEAVEN). Cette part ajoutée s'appuie sur des enquêtes réalisées par la Ville de Paris. Cela est justifié par le fait que les boucles de comptages ne perçoivent pas (ou très mal) en général ce type de véhicules (qui est peu considéré dans les inventaires d'émissions). Par conséquent, la part des deux-roues a légèrement été augmentée.

Les changements résident d'autre part, dans **l'évolution de la charge des poids-lourds** : ils sont supposés circuler en moyenne à demi-plein dans la nouvelle méthodologie de l'inventaire d'émissions 2005. Dans l'ancienne méthodologie, on supposait qu'ils circulaient à vide ; ce qui biaise la réalité. Enfin, le réseau routier a intégralement été remis à jour. Le réseau routier modélisé intègre dorénavant un nombre plus important de brins de trafic sur certaines zones précises (par ex. : les aéroports). Ainsi, ces trois éléments conduisent à **une augmentation des émissions de COVNM liées au trafic routier** dans la nouvelle méthodologie par rapport à l'ancienne méthodologie.

Pour le secteur des solvants, les modifications liées aux inventaires reposent principalement sur **la révision des facteurs d'émissions**, notamment pour certaines activités industrielles. À titre d'exemple, le CITEPA a revu les facteurs d'émissions à la baisse pour le recouvrement des routes par l'asphalte pour l'année 2005 ; ce qui occasionne une baisse de 5 000 tonnes de COVNM à l'échelle régionale (par rapport à l'ancienne méthodologie). **La prise en compte de facteurs d'abattement** (suite aux travaux de thèse de **Gaimoz C., 2009**) sur les émissions liées aux solvants domestiques et industriels est également un facteur explicatif. La prise en compte de ces nouveaux facteurs a conduit à nettement baisser les émissions franciliennes de COVNM liées aux solvants entre les années 2005 ancienne et nouvelle méthodologie (↘ 6 % environ).

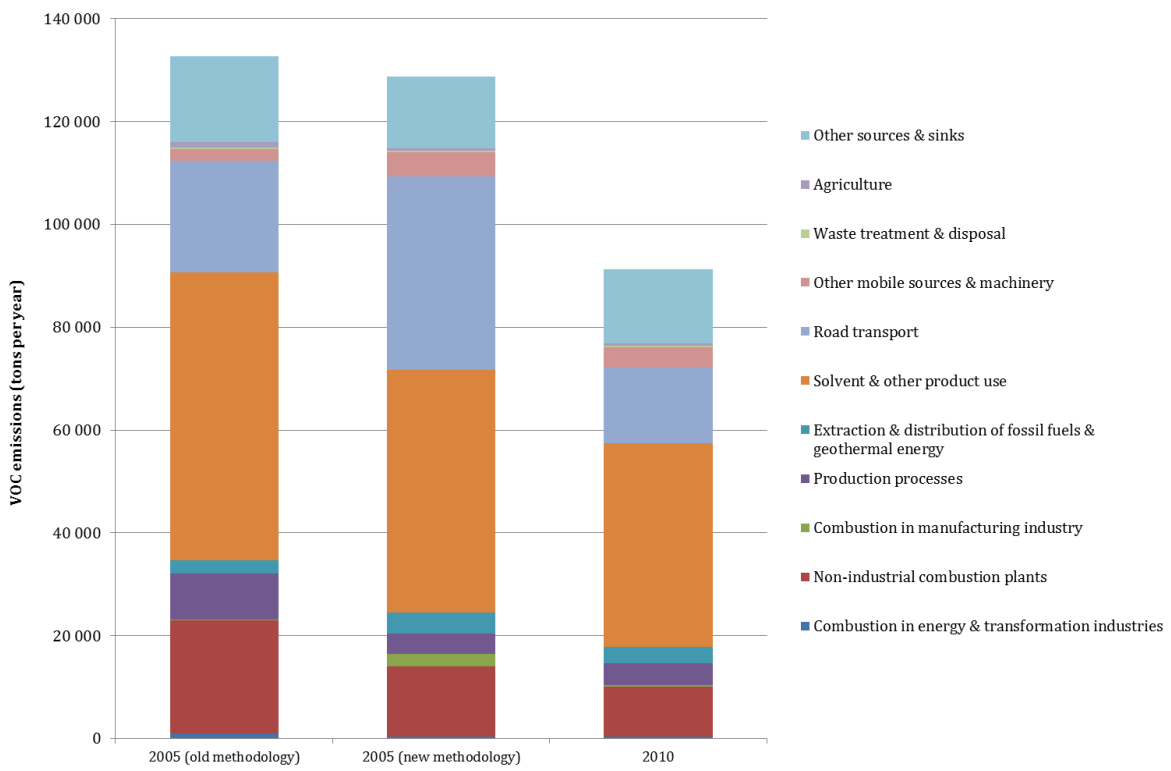


Figure 24 - Évolution des émissions de COV en Île-de-France par secteur entre 2005 (ancienne et nouvelle méthodologie) et 2010.

Entre les inventaires 2005 nouvelle méthodologie et 2010, on constate **une forte baisse des émissions de COVNM totaux** (exprimées ici en tonnes/an) **estimée à environ 30 %**. Les principales évolutions méthodologiques mises en place en 2012 pour l'inventaire 2010 reprennent en partie celles présentées pour l'inventaire 2005 nouvelle méthodologie (i.e. l'amélioration de la prise en compte des deux-roues motorisés dans le calcul des émissions du trafic routier, la mise à jour des facteurs d'émissions relatifs à l'échappement des poids-lourds et des deux-roues motorisés) (**Airparif, 2013**). Outre ces changements méthodologiques (semblables à ceux appliqués pour l'inventaire 2005 – nouvelle méthodologie), la baisse des émissions de COVNM (telle que l'illustre la **Figure 24**) peut en partie s'expliquer par **l'amélioration des technologies associées au parc roulant francilien** (e.g. passage des normes Euro 3 à Euro 4), par **le développement de poêles de combustion du bois plus performants** (avec la labélisation Flamme Verte en 2010) et à **l'utilisation de produits à très faible teneur ou sans solvants**.

IV- Étude de l'origine géographique des COV et de leurs sources d'émissions

Les concentrations de COV connaissent une variation temporelle liée à des tendances sur le long-terme ou à des effets saisonniers. Ces variabilités peuvent être étudiées pour déterminer l'origine géographique des COV et de leurs principales sources d'émissions à travers l'étude de la Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF), de *Polar Plots* ou encore en analysant les trajectoires des masses d'air.

4.1 Analyse de la Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF)

La **Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF)** a ici été utilisée, en couplant les concentrations des COV ou les contributions de sources (estimées à partir du modèle *source-récepteur* Positive Matrix Factorization (PMF)) avec les données de directions de vent obtenues sur la station météorologique de Paris-Montsouris (14ème arrondissement de Paris). Cette approche permet d'estimer la probabilité que la concentration d'un composé/la contribution d'une source, en provenance d'un secteur de vent donné, dépasse une valeur-seuil préalablement définie (**Ashbaugh et al., 1985**). In fine, elle permet d'identifier les secteurs géographiques associés aux fortes concentrations/ contributions et peut par conséquent cibler les éventuels points-sources.

La CPF se définit selon la relation suivante (**Eq.14**) :

$$CPF\theta = \frac{m\theta}{n\theta} \qquad \textbf{(Eq.14)}$$

Où $m\theta$ correspond au nombre d'observations pour un secteur de vent donné (θ), dont les concentrations/contributions excèdent un seuil critique prédéterminé ;

$n\theta$ représente le nombre total d'observations dans le secteur de vent considéré θ.

La direction des vents a été conditionnée en 8 secteurs de 45° chacun (N, NE, E, SE, S, SW, W, NW). Les points d'observations présentant des vitesses de vent faibles (i.e. inférieures à 1 m.s^{-1}) ont été exclus de l'analyse CPF, soit environ 4 % du jeu de données. Pour une meilleure identification des origines géographiques des composés/des sources d'émissions, tous les événements supérieurs à la valeur-seuil du 75ème percentile du jeu de données initial ont été considérés en accord avec les valeurs habituellement choisies dans la littérature (par ex. : **Gaimoz et al., 2011 ; Bressi et al., 2014**). La CPF de l'isopentane est ici illustrée à titre d'exemple (**Figure 25**).

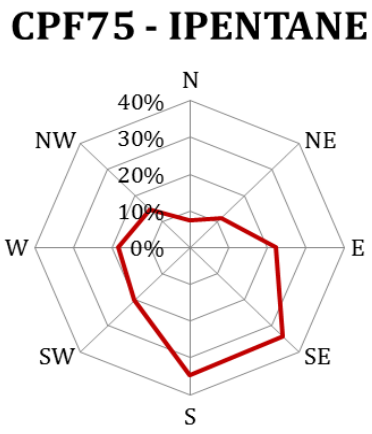


Figure 25 - Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) de l'*iso*pentane.

Dans cet exemple, la CPF de l'*iso*pentane cible majoritairement des localisations en provenance des secteurs Sud et Sud-Est de notre site de mesures.

4.2 Analyse des Polar Plots

Les *Polar Plots* ont été utilisés pour représenter de manière graphique la dépendance des concentrations/contributions à la direction et vitesse de vent considérées au sein d'un site récepteur donné. Ces derniers ont été réalisés à l'aide du logiciel R (en utilisant le package Openair). Les données météorologiques (i.e. vitesse et direction de vent mesurées à la station météorologique Paris-Montsouris) acquises durant les campagnes intensives MEGAPOLI et FRANCIPOL) ont été considérées. Pour notre étude, cet outil vise à fournir **une vue graphique de l'influence potentielle des sources d'émissions de COV** (identifiées à l'aide du modèle PMF) au sein de notre site récepteur (**Carslaw et al., 2006 ; Westmoreland et al., 2007**).

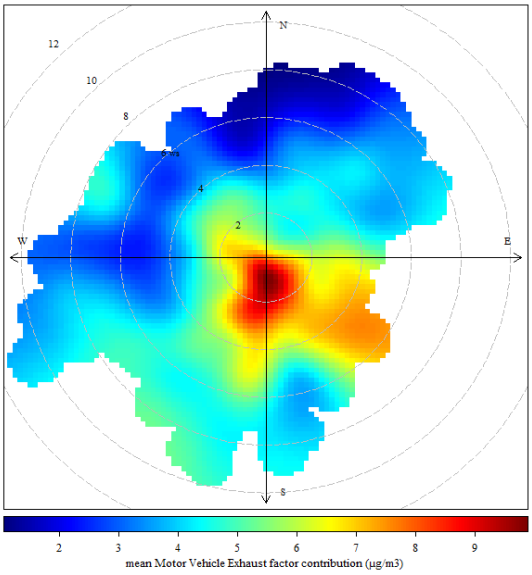


Figure 26 - Polar plot de la source Échappements automobiles identifiée par la méthode statistique PMF

À titre d'exemple, nous présentons le *Polar Plot* de la source *Échappements automobiles* issue de l'étude PMF (**Figure 26**) (et qui se trouve être principalement contrôlée par l'*iso*pentane). On constate que la zone d'émissions est située au Sud et plus largement au Sud-Est de notre lieu d'étude ; ce qui est cohérent avec l'étude CPF. Ces *Polar Plots* ont été réalisés dans le but d'apporter une information complémentaire (ici graphique) sur l'origine géographique des sources d'émissions identifiées à Paris.

Les variables d'entrée considérées correspondent aux données météorologiques (direction et vitesse de vent) et les contributions absolues (exprimées en $\mu g.m^{-3}$) du facteur PMF.

4.3 Rétro-trajectoires

Les concentrations de COV sont dépendantes de l'intensité des différentes sources, des processus chimiques de formation/destruction et des phénomènes de dilution et de transport. L'historique des masses d'air peut être déterminé à partir de l'élaboration de rétro-trajectoires, qui permettent d'identifier les différentes zones géographiques traversées.

Une rétro-trajectoire est constituée d'une succession de points (de coordonnées *xyz*) dans un espace à quatre dimensions (latitude, longitude, altitude et temps), correspondant aux positions successives de la masse d'air considérée avant son arrivée sur le site récepteur.

Le système HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, disponible sur http://ready.arl.noaa.gov/) a été utilisé dans le cadre de cette thèse pour suivre l'évolution des masses d'air arrivant sur Paris à une altitude de 500 mètres. La technique du ***clustering*** (i.e. le classement des trajectoires) a été employée pour déterminer les principales origines des masses d'air (regroupement des différentes masses d'air ayant une direction et une vitesse similaire).

Conclusions du chapitre

La stratégie mise en place pour mieux répondre aux objectifs de caractérisation des COV et de leurs principales sources d'émissions a été basée à la fois sur **des expérimentations de laboratoire** (par prélèvements de flacons en acier à proximité immédiate des sources d'émissions et analyses chromatographiques) **et de terrain** (par le déploiement de chaînes analytiques mobiles).

À partir d'un important jeu de données de COV (comprenant HCNM et COVO), **le modèle statistique *source-récepteur* Positive Matrix Factorization (PMF)** a été utilisé pour caractériser qualitativement (=profils d'émissions) et quantitativement (=contributions relatives) les sources aux teneurs ambiantes mesurées durant les campagnes de terrain MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010).

Outre l'utilisation de ce modèle mathématique, **les inventaires d'émissions** permettent également de caractériser les sources prédominantes de polluants atmosphériques. Ces différentes méthodes de caractérisation des sources sont à comparer entre elles, en vue d'**évaluer la pertinence et la représentativité** de chacune d'entre elles.

Dans le but de mieux caractériser les sources d'émissions à Paris, nous nous sommes également intéressés à déterminer l'origine géographique des COV et de leurs sources d'émissions à l'aide d'**outils statistiques du type CPF, *Polar Plots*** ou encore en effectuant **une analyse de rétro-trajectoires**. Cette approche méthodologique vise à mettre en évidence les zones potentielles des émissions, afin d'évaluer *in fine* leurs impacts à plus grande échelle.

CHAPITRE III

Détermination de profils de source de COV en région Île-de-France

Sommaire du Chapitre III

I- Caractérisation de la source trafic routier en IDF 120

1.1- Site expérimental 121

1.2- Dispositif analytique 122

1.3- Variabilités temporelles des COV mesurés dans le tunnel 123

1.4- Détermination de la composition chimique du trafic francilien 125

1.4-1. Définition et détermination du niveau de fond 125

1.4.2- Détermination du profil de source tunnel 126

1.4.3- Vers une caractérisation plus fine de la source automobile …..... 128

1.5- Études comparatives du profil de spéciation obtenu 129

1.5.1- Comparaisons avec d'autres études menées en tunnel ou à proximité d'axes routiers 129

1.5.2 Comparaison avec l'inventaire des émissions d'Airparif 131

Conclusion de la première sous-partie 137

II- Caractérisation de la source chauffage au bois 138

2.1- Site de mesures et dispositif expérimental 138

2.2- Résultats des essais 139

2.3- Détermination de la composition chimique du chauffage au bois 142

2.3.1- Comparaison des mesures on-line et off-line 142

2.3.2- Détermination du profil de source cheminée 143

2.3.3 - Vers une caractérisation plus fine de la source chauffage au bois… 144

2.4- Comparaison avec la littérature et l'inventaire des émissions 144

III- Caractérisation de la source gaz naturel 148

3.1 – Approche expérimentale 148

3.2 – Signature chimique caractéristique du gaz naturel en IDF 149

3.3 – Comparaison avec la littérature 151

Conclusions du chapitre 159

Les inventaires d'émissions ont pour vocation de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les principaux secteurs socio-économiques émetteurs de polluants. Comme mentionné dans le chapitre précédent (voir **Chapitre II – Section 3**), **les émissions de COVNM y sont exprimées de manière globale (i.e. en COV totaux) et leur spéciation chimique (non directement prise en compte) présente un haut niveau d'incertitudes** (**Vautard et al., 2003** ; **D'Angiola et al., 2011**). Cette représentation peu fiable des COV a suscité de vifs questionnements au sein de la communauté scientifique pour améliorer leur prise en compte dans les inventaires d'émissions.

Une connaissance approfondie des sources d'émissions implique, en premier lieu, d'**évaluer la composition chimique (qualitative et quantitative) en COV des principaux émetteurs**. Une bonne caractérisation des espèces est également indispensable pour quantifier l'impact d'une source urbaine en termes de réactivité et de potentiel de formation à l'O_3, ainsi qu'aux AOS.

La signature chimique d'une source d'émissions est illustrée par ce qu'on nomme plus communément ***un profil de spéciation***. Celui-ci représente le pourcentage massique des divers COV présents dans les émissions de la source considérée. Bien que peu étudiés jusque dans les années 1990, un nombre considérable de profils d'émissions a été réalisé dans plusieurs régions du monde : États-Unis (**EPA SPECIATE database**), Australie (**Duffy et al., 1999**), Royaume-Uni (**Passant, 2002**), en Chine (**Liu et al., 2008**), au Liban (**Salameh et al., 2014**) ou encore en France (**Fontaine et Galloo, 2002**). Très peu de travaux scientifiques sur cette thématique ont vu le jour pour Paris et sa région (**Touaty et Bonsang, 2000**) – ce qui confirme irrévocablement la nécessité de renforcer notre connaissance sur les sources d'émissions à l'aide de nouvelles investigations expérimentales.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la composition chimique en COV de trois sources d'émissions anthropiques fortement émettrices de COVNM en région IDF (**Airparif, 2016**) -- à savoir le trafic automobile (1), l'utilisation du chauffage au bois résidentiel (2) et du gaz naturel (3). **L'établissement des profils de sources est le résultat de nos investigations sur le terrain par l'analyse d'échantillons d'air ambiant prélevés à l'aide d'un parc instrumental automatisé (*on-line*) et/ou par flacons (*off-line*) à proximité des sources d'émissions**. Ces mesures atmosphériques en champ proche s'affranchissent de toute influence externe produite par d'éventuelles autres sources d'émissions, ce qui permet d'isoler le signal émis par la source considérée.

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude des profils de sources déterminés à partir de mesures expérimentales réalisées en tunnel autoroutier (2012), en cheminée (2013) ainsi qu'à partir d'un conduit de gaz domestique (2014). Les différentes empreintes chimiques caractéristiques du transport routier, du chauffage au bois et du gaz naturel ont été confrontées aux données existantes dans la littérature et avec les inventaires d'émissions.

I- Caractérisation de la source trafic routier en IDF

Étudier la signature chimique des émissions liées au trafic automobile reste une tâche délicate à entreprendre, puisque celle-ci se révèle être dépendante d'une multitude de paramètres liés aux véhicules (type, motorisation, maintenance, situations thermiques …) et aux conditions de conduite employées. De plus, le trafic routier s'apparente à une source dite *mobile* ; ce qui ne simplifie en rien sa caractérisation. Il est ainsi nécessaire d'avoir un aperçu global, qui soit représentatif des conditions réelles de circulation.

L'empreinte chimique de la source véhiculaire peut être déterminée à partir de tests sur des bancs à rouleaux (*chassis dynamometers* en anglais) avec différents types de cycles de conduite (villes, autoroutes…) pour lesquels les prélèvements sont directement effectués à l'échappement (e.g. **Wang et al., 2013** ; **Inomata et al., 2016**). Ce type d'expériences permet d'établir une spéciation précise des espèces émises par un véhicule lors du processus de combustion. Il omet néanmoins de prendre en compte les émissions par évaporation pouvant être dues au véhicule lui-même ou lors de son ravitaillement en carburant. La télédétection constitue également une autre technique expérimentale capable de mesurer, dans le spectre de l'Infra-Rouge (IR) et/ou de l'Ultraviolet (UV) visible, les concentrations de polluants émis par les échappements. Cette méthode présente l'avantage d'évaluer une large gamme de véhicules considérés en conditions réelles de circulation (**Chan, 2004**), fournissant néanmoins une estimation grossière des émissions pour un lieu donné. Comme alternative à ces deux premières méthodes, les études scientifiques relatives aux mesures atmosphériques en situations routières-type (**Barzyk et al., 2012 ; Tsai et al., 2014**) et en tunnel (e.g. **Fraser et al., 1998 ; Touaty and Bonsang, 2000 ; Hwa et al., 2002 ; Stemmler et al., 2005 ; Na, 2006 ; Ho et al., 2009 ; Chen et al., 2012 ; Araizaga et al., 2013**) ont connu un essor considérable au cours de ces dernières années.

Dans le cadre de cette thèse, la composition chimique du trafic automobile représentatif de la région Île-de-France a été déterminée à partir de mesures atmosphériques réalisées en tunnel autoroutier. Ce type d'investigations vise à apporter **une évaluation réaliste de l'empreinte chimique moyenne en COV du secteur routier**, puisque ces mesures *in-situ* dépeignent des conditions réelles de conduite. Ces expérimentations sont caractéristiques d'un large nombre/type de véhicules, dont la motorisation et les conditions de conduite diffèrent au sein d'une même aire géographique donnée (ici, l'IDF).

1.1- Site expérimental

Dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL/PREQUALIF – IZNOGOOD, des mesures de polluants gazeux et particulaires ont été menées dans le **tunnel Guy Môquet** (autrement appelé tunnel de Thiais) (Coordonnées : 48°77'N, 2°39'E) à l'automne 2012. Cet ouvrage d'art est situé sur l'Autoroute A86, sur les territoires de Vitry-sur-Seine et de Thiais dans le département du Val-de-Marne (94), à une vingtaine de kilomètres au Sud-Est de Paris (**Figure 27**). D'une longueur totale de 650 mètres, ce tunnel bi-tube est composé de trois voies de circulation par sens. La vitesse y est limitée à 90 km.h^{-1}.

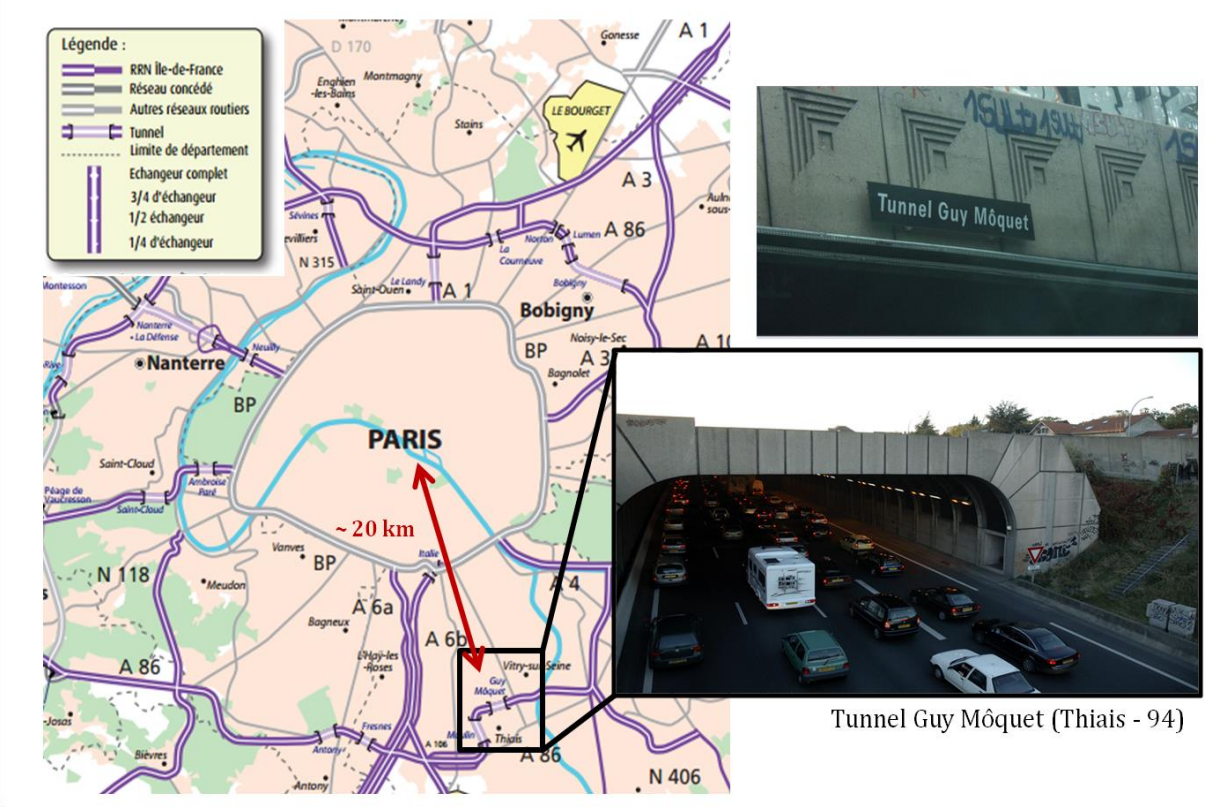


Figure 27 - Localisation du tunnel Guy Môquet.
Source : Réseau Routier National (RRN) – DIRIF.

Le tunnel Guy Môquet est équipé d'un système de ventilation longitudinale : deux séries de ventilateurs sont installées sur le plafond du tunnel. Ce système de ventilation vise à accélérer le flux d'air vers la sortie du tunnel en cas d'urgence (**O'Gorman et al., 2012**). Dans des conditions normales de trafic, le tunnel est auto-ventilé par le flux d'air issu de la circulation des véhicules (i.e. effet piston).

Le nombre de véhicules parcourant le tunnel (ainsi que leur vitesse) et la composition du parc automobile ont été fournis par la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Équipement et de l'Aménagement d'Île-de-France (DRIEA-IF) (**Tableau 9**). Une description plus détaillée du tunnel et de la situation du trafic est également disponible dans **Touaty and Bonsang (2000)** et **Ammoura et al. (2014)** - cette dernière référence figurant dans l'**Annexe A2** de ce manuscrit.

Tableau 9 - Résumé des conditions de conduite et de la composition du trafic au sein du tunnel Guy Môquet (Sept.-Oct. 2012). Les valeurs sont exprimées en ''moyenne ± écart-type''. Source : DRIEA-IF.

	Ensemble de la campagne	Périodes de congestion
Nombre de véhicules par jour (*n*)	57 296 ± 3 490	11 329 ± 2 931
Vitesse de circulation moyenne ($km.h^{-1}$)	109,5 ± 37,5	32,2 ± 25,9
Taux moyen d'occupation des voies (%)	10,3 ± 11,5	33,0 ± 9,0
Proportion moyenne de véhicules légers (%)	91,4 ± 5,4	93,2 ± 2,3
Proportion moyenne de véhicules lourds (%)	6,4 ± 4,4	4,6 ± 1,4

1.2- Dispositif analytique

Deux Chromatographes en phase Gazeuse équipés d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID) et un spectromètre de masse à transfert de protons (PTR-MS) ont été déployés pour la mesure des COV du 28 Septembre au 6 Octobre 2012.

Le premier analyseur GC-FID (Chromatrap - Chromatotec, Saint-Antoine, France) a été dédié à la mesure des COV légers (C_2-C_6) et le second (AirmoBTX, Chromatotec) pour les composés plus lourds (C_6-C_{12}), dont les *BTEX* (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes). Ces deux instruments ont permis de mesurer plus d'une quarantaine d'hydrocarbures avec un temps de résolution de 30 minutes. Ils ont été calibrés le 1er Octobre 2012 à l'aide d'un gaz standard certifié NPL (cf. **Chapitre 2 - Sous-section 1.1.2 (f)).** Cet étalonnage (répété 3 fois) a permis de calculer des facteurs de réponse pour tous les composés identifiés et de quantifier leurs concentrations respectives dans l'échantillon d'air ambiant. Pour cette étude, près de 1 150 chromatogrammes ont été analysés.

Un PTR-MS a également été utilisé pour mesurer une large gamme de COV (*m/z* 31.0 – 137.0) avec un temps de résolution de 5 minutes. Parmi toutes les espèces mesurées, cinq espèces ont été retenues pour cette étude : méthanol (*m/z* 33.0), acétonitrile (*m/z* 42.0), acétaldéhyde (*m/z* 45.0), acétone (*m/z* 59.0), Méthylvinylcétone et Méthacroléine (*m/z* 71.0). Ces masses protonées ont été individuellement calibrées durant la campagne à l'aide d'une unité de calibration (GCU, Ionimed).

Installés dans un container implanté à l'extérieur du tunnel (à ~ 50 m de la sortie), ces instruments ont été directement reliés (via une ligne de prélèvement adaptée) à une bouche de ventilation de l'ouvrage, au biais d'une gaine d'acier galvanisée (**Figure 28**).

Figure 28 - Vue d'ensemble de l'implantation du parc expérimental déployé lors de la campagne tunnel

Des mesures d'oxydes d'azote (NO & NO_2), d'aérosols (dont le black carbon, BC) et de monoxyde/dioxyde de carbone (CO, CO_2) ont été effectuées en complément des COV, au travers l'étude d'**Ammoura et al. (2014),** associée à l'**Encadré n°E1** (page 134).

1.3- Variabilités temporelles des COV mesurés dans le tunnel

La distribution temporelle des concentrations mesurées pour une sélection d'espèces gazeuses (COV, CO_2, CO et NO) ainsi que le taux d'occupation, la vitesse moyenne et la densité des véhicules sont représentés en **Figures 29** et **30**.

La variabilité temporelle des niveaux rencontrés s'apparente à ce qu'on observe habituellement pour le secteur trafic automobile. En premier, lieu, **un écart significatif des concentrations en COV entre les jours de semaine et de week-end est notable**.

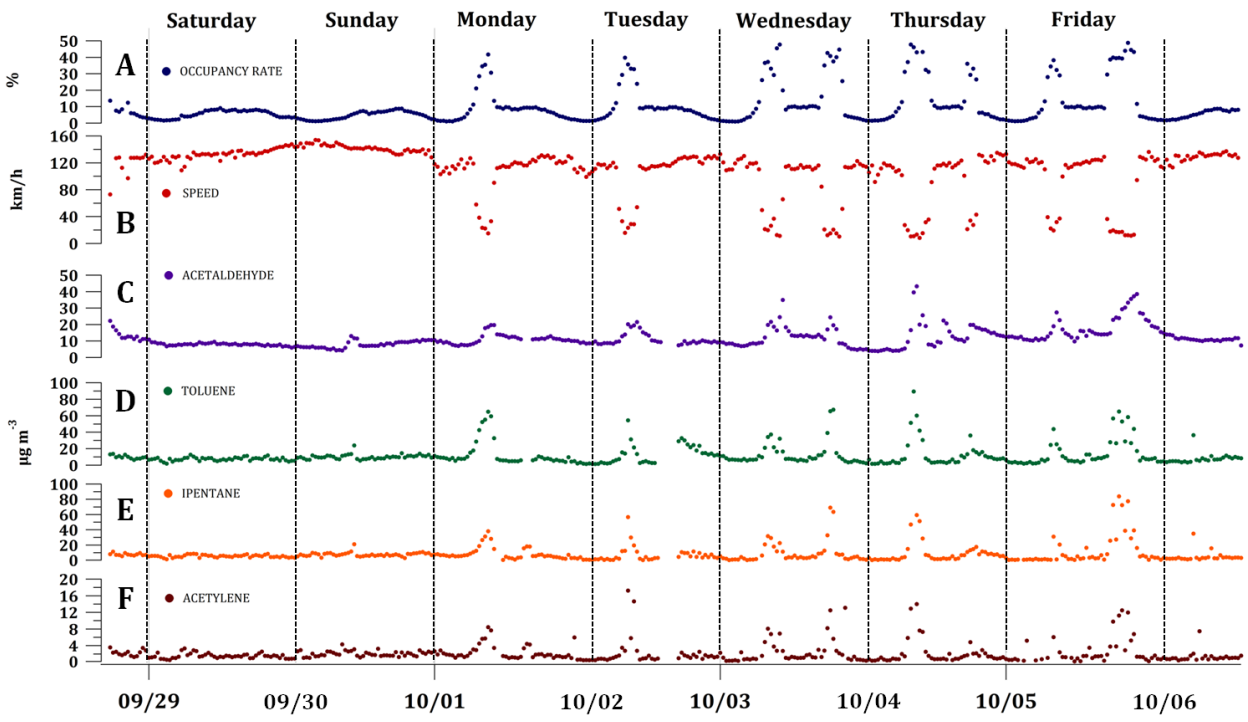


Figure 29 – **(c – f)** Évolutions temporelles des concentrations d'une sélection de COV durant la campagne tunnel. **(a)** Taux d'occupation des voies. **(b)** Vitesse des véhicules. Date : MM/JJ/2012.

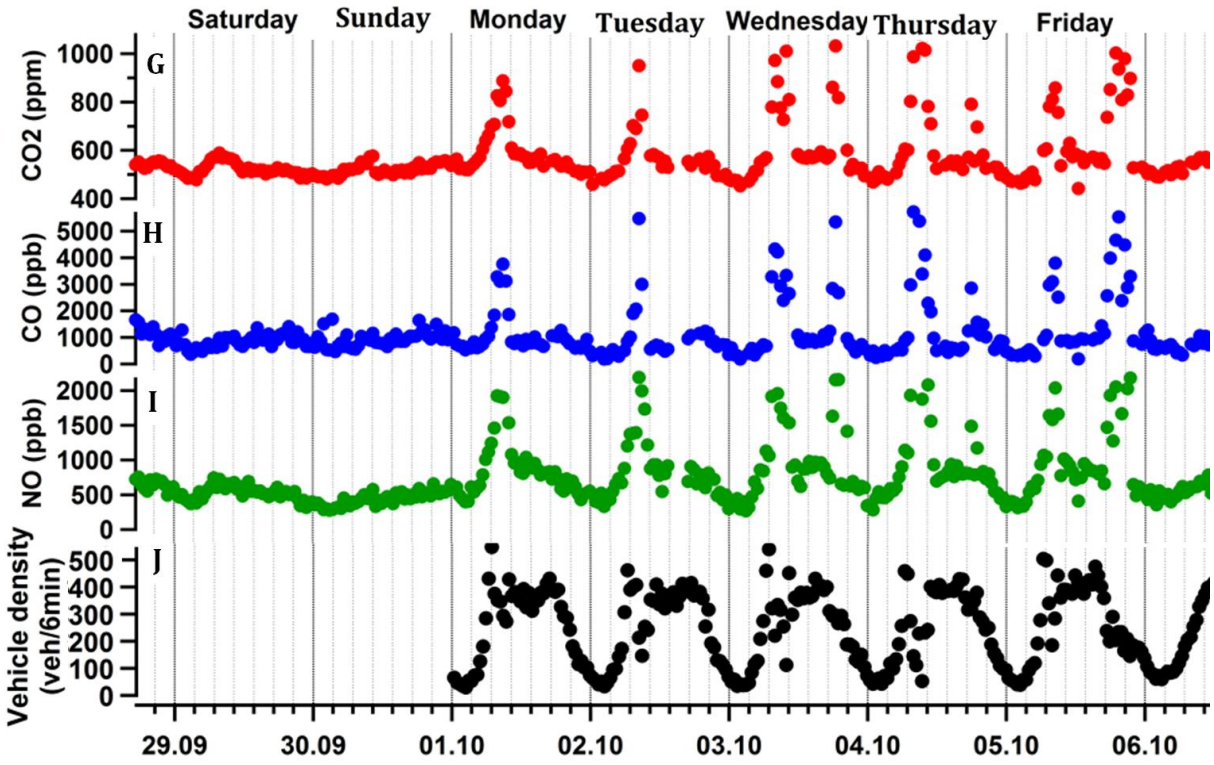


Figure 30 - (g – i) Évolutions temporelles des concentrations de CO_2, CO et NO durant la campagne tunnel. (j) Densité des véhicules. Date : JJ/MM/2012. Tiré **d'Ammoura et al. (2014).**

Durant la semaine, les heures de forte influence sont facilement identifiables par **la présence d'un premier pic d'émissions le matin (entre 07h et 09h) et/ou d'un second pic en fin de journée ou début de soirée (entre 17h et 19h)**. Ces périodes de pointe de trafic se caractérisent par : (i) une forte densité de véhicules (de 200 à 500 véhicules toutes les 6 minutes), (ii) une faible vitesse des véhicules (~ 30 $km.h^{-1}$) et (iii) par un important taux d'occupation des voies (de 10 à 50 %) (**Tableau 9**). Finalement, la variabilité temporelle (hebdomadaire et journalière) est intimement liée aux activités anthropiques (principalement professionnelles, liées aux heures typiques de travail).

Les concentrations de COV varient significativement au cours de la journée et d'un jour à l'autre. Comme attendu, les concentrations les plus élevées ont été mesurées durant les périodes intensives de trafic (plusieurs dizaines de $\mu g.m^{-3}$ pour les COV, quelques milliers de ppb pour CO et NO et plusieurs centaines de ppm pour le CO_2). Les plus faibles concentrations ont été observées durant la nuit et en milieu d'après-midi. Ces dernières peuvent en partie être expliquées par une circulation routière peu intense, voire quasi-inexistante (principalement la nuit), sur ces périodes de temps spécifiques.

1.4- Détermination de la composition chimique du trafic francilien

1.4-1. Définition et détermination du niveau de fond

Les variations des concentrations mesurées à l'intérieur du tunnel (telles présentées en **Figures 29 et 30**) ont deux origines possibles : une portion est directement émise par les véhicules en circulation (i.e. ce qui constitue notre signal « trafic ») et une autre portion provient directement de l'extérieur du tunnel par les véhicules en mouvement (par *« effet piston »*). Puisque nous cherchons à extraire l'empreinte chimique caractéristique du trafic francilien aussi précisément que possible, il est ainsi essentiel de **définir un signal de fond** qui permette de s'affranchir de toute influence extérieure.

Pour certaines études réalisées dans les tunnels routiers (**Touaty and Bonsang, 2000 ; Na, 2006 ; Araizaga et al., 2013**), deux points de prélèvements ont été installés, l'un à l'entrée (représentant ainsi *le bruit de fond*) et le second à la sortie (représentatif des émissions automobiles). Les émissions liées au trafic routier correspondent donc à la différence des niveaux de concentrations entre ces deux points de mesure. Pour cette étude, la configuration actuelle du tunnel ne nous a pas permis de mettre en place ce type de protocole expérimental. Il a donc fallu définir et déterminer le signal de fond différemment.

Ammoura et al. (2014), article présenté en **Annexe A2** de ce manuscrit, se sont intéressés à deux options pour définir le signal de fond : (i) en prenant en compte les concentrations mesurées la nuit ou (ii) en considérant les concentrations mesurées dans le tunnel le jour et hors des périodes de trafic intense. Une analyse comparative de ces deux options, ainsi qu'une étude de sensibilité du signal de fond ont été proposées dans le supplément de l'article **Ammoura et al. (2014)**. Finalement, la première option a été retenue : **des niveaux de fond moyens ont été calculés à partir de concentrations de nuit des jours de semaine mesurées pour chaque COV entre 23h00 et 04h00.**

1.4.2- Détermination du profil de source tunnel

Pour être sûr de n'extraire que le signal émis par le trafic, nous avons fait le choix de ne considérer que **les concentrations des différents COV mesurées durant les périodes de congestion**, auxquelles nous avons soustrait le signal *bruit de fond*, tel défini précédemment. À partir de ces valeurs absolues nouvellement calculées, il a été possible d'établir **un profil de source** (i.e. pourcentage en masse d'un COV sur la masse totale des COV mesurés) **caractéristique de la source automobile dans ce tunnel** (**Figure 31**).

Les deux principaux COV émis sont par ordre d'importance : **le toluène** (27 µg.m^{-3}, 14.5 %) et **l'*iso*pentane** (26 µg.m^{-3}, 14 %). L'*iso*pentane est un hydrocarbure produit à partir d'une double émission, lors de processus de combustion et lors de l'évaporation du carburant (**Passant, 2002 ; Borbon et al., 2005**). Les **aromatiques (benzène, C_8-C_9)** et **certains composés oxygénés (méthanol, acétaldéhyde)** ont également un poids important dans la composition chimique (2–4 % de la masse totale mesurée). Des contributions significatives d'**alcènes et alcynes légers** ont été observées : l'éthylène (6 µg.m^{-3} ; 3 %), le propène (5 µg.m^{-3}, 3 %) ou encore l'acétylène (2 %) sont usuellement considérés comme des espèces caractéristiques du trafic routier (**Borbon et al., 2003a**). Certains alcanes y sont également représentés en plus faibles proportions, tels que les butanes (*iso*-, *n*-), le *n*-pentane (1–5 %). Ces espèces sont principalement issues des processus d'évaporation des essences (**Passant, 2002**). Enfin, même si l'isoprène est connu pour être une espèce réactive principalement émise par la végétation, une faible contribution de ce composé est également observée dans les émissions liées au trafic automobile (**Borbon et al., 2001**). Dans cette étude, la proportion d'isoprène a été estimée à 3 %.

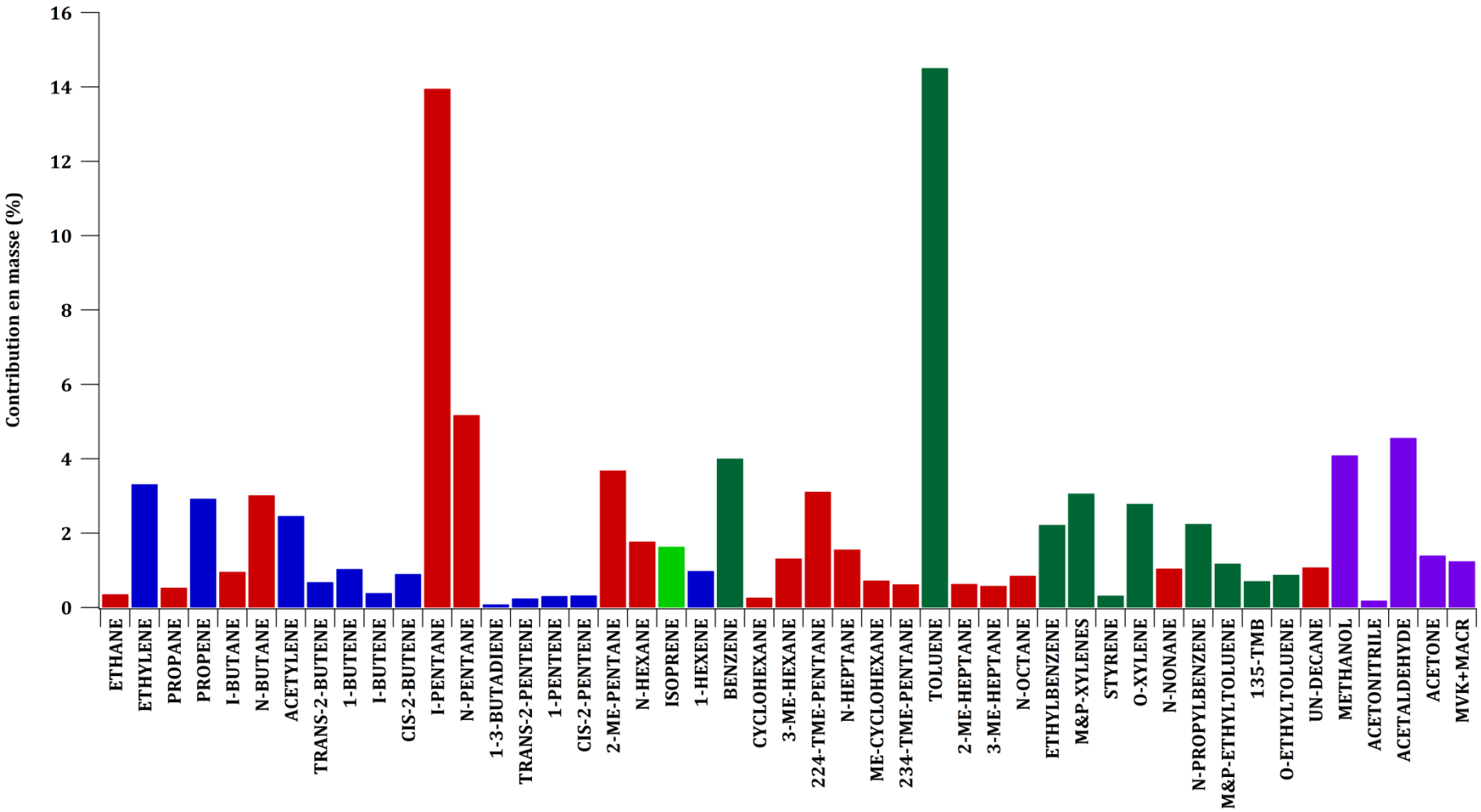


Figure 31 - Signature chimique de la source trafic à partir des mesures réalisées dans le tunnel Guy Môquet. La contribution en masse de chaque COV mesuré est exprimée en pourcentage. Les histogrammes rouge, bleu, vert clair/foncé et violet représentent les familles de COV suivantes : alcanes, alcènes, diène (isoprène), aromatiques et composés oxygénés, respectivement.

Finalement, le profil de source obtenu est représentatif d'un nombre conséquent de véhicules utilisant différents types de carburant et roulant dans des conditions de conduite très diverses. **Ce profil de spéciation présente la particularité de combiner à la fois les émissions liées aux processus de combustion (i.e. échappements) et aux évaporations de carburant**. La distinction entre ces deux types d'émissions est assez délicate (en raison de la co-émission de certaines espèces par les échappements et les évaporations), mais nécessaire pour une quantification de leur impact dans la formation de composés secondaires (O_3 ou AOS). Des pistes de déconvolution de sources (à l'aide du modèle *source-récepteur* PMF utilisé sur ce jeu de données) ont été abordées dans le but d'identifier la part des émissions des véhicules roulant au diesel et à l'essence, ainsi que la part des émissions liées à l'évaporation du carburant. Ce travail n'a pas été considéré comme concluant, en raison du faible nombre de données d'entrée (par manque de représentativité).

1.4.3- Vers une caractérisation plus fine de la source automobile …

Une étude de ratios entre les teneurs en espèces chimiques mesurées dans ce tunnel a été menée dans le but de mieux caractériser les émissions liées au transport routier. **Les ratios entre espèces spécifiques sont considérés comme de bons indicateurs de sources d'émissions** (**Sauvage, 2008**).

À titre d'exemple, le ratio éthylène sur acétylène (C_2H_4 : C_2H_2) fournit de précieuses informations sur la présence ou non d'un pot catalytique (**Barletta et al., 2002 ; Araizaga et al., 2013**). Un ratio C_2H_4 : C_2H_2 compris entre 1.0 et 3.0 indique que les véhicules en circulation sont équipés d'un pot catalytique alors qu'un ratio inférieur à ces valeurs indiquerait le cas contraire. Dans cette étude, nous avons déterminé un ratio C_2H_4 : C_2H_2 de l'ordre de 1.3 $\mu g.m^{-3}/\mu g.m^{-3}$ durant les périodes de trafic intense. Ceci confirme que la majorité de la flotte automobile qui a parcouru le tunnel est équipée de pots catalytiques (ce qui est obligatoire en France depuis 1993).

Le ratio toluène sur benzène (C_7H_6 : C_6H_6) est fréquemment utilisé pour distinguer les émissions issues de l'utilisation de fuel (e.g. le trafic routier) des autres différentes sources existantes (par exemple, le chauffage au bois). Un ratio toluène sur benzène de l'ordre de 2.5 $\mu g.m^{-3}/\mu g.m^{-3}$ a été déterminé pour notre cas d'étude. Ce ratio est ainsi considéré comme un bon indicateur des émissions trafic en accord avec les valeurs obtenues dans **Barletta et al. (2002)**, **Chan et al. (2002)** et **Araizaga et al. (2013)**.

1.5- Études comparatives du profil de spéciation obtenu.

Pour évaluer de manière indépendante la pertinence de notre profil de source issu de nos investigations en tunnel autoroutier, nous avons effectué une analyse critique de cette empreinte en tunnel avec les données existantes (i) dans la littérature et (ii) à partir des inventaires d'émissions.

1.5.1- Comparaisons avec d'autres études menées en tunnel ou à proximité d'axes routiers.

(a) Comparaisons avec la littérature

Notre profil de source trafic francilien a été confronté à d'autres profils transport routier présents dans la littérature (**Tableau 10**). Une première caractérisation de la composition chimique de la source *trafic parisien* avait déjà été menée dans le tunnel de Thiais en 1996. Cette expérimentation a consisté à collecter des prélèvements près de l'entrée et de la sortie du tunnel au moyen de flacons en acier (par la suite analysés en laboratoire), de sorte à établir une différence des rapports de mélange qui a permis de caractériser le signal émis par la source trafic.

Les principaux résultats de cette campagne ont été présentés dans **Touaty et Bonsang, 2000**. Nous constatons que les principaux composés mesurés sont semblables à ceux que nous mettons en évidence dans notre profil de spéciation, à savoir l'*iso*-pentane (65 ppbv, 25 % de la masse totale COV mesurée), l'éthylène (136 ppbv, 21 %), l'acétylène (87 ppbv, 11 %), le propène et le *n*-butane (respectivement 40 et 12 ppbv, mais représentant 10 % chacun). Il est important de noter que les contributions de ces espèces majoritaires ne peuvent en aucun cas être comparées à celles que nous avons calculées dans notre étude, puisque la spéciation chimique considérée diffère entre les deux expériences. De plus, les composés oxygénés n'ont pas été mesurés dans l'étude de **Touaty et Bonsang (2000).** L'intérêt de cette comparaison est plutôt d'ordre qualitatif.

En comparant avec d'autres études scientifiques (**Tableau 10** présentant une sélection non-exhaustive), nous constatons de manière générale que les principaux composés émis par le trafic automobile restent identiques : *iso*pentane, toluène, éthylène, propène, acétylène, etc…. Cependant, quelques différences peuvent être observées (par ex. : la présence du **triméthylpentane comme principal composé émis par les 2-Roues**) et expliquées par une multitude de paramètres : le type de carburant utilisé, la composition du parc automobile, l'âge/l'entretien des véhicules ou encore les conditions thermiques (température du moteur/température ambiante).

Tableau 10 - Les cinq hydrocarbures majoritairement présents dans les profils transport routier pour différentes études nationales et internationales. La liste des 5 COV est ordonnée par ordre décroissant.

Cette étude Paris	Paris	Beyrouth Liban	Séoul Corée du Sud	Mexico	Brésil
Baudic et al. (2016)	**Touaty et Bonsang (2000)**	**Salameh et al. (2014)**	**Na et al. (2006)**	**Araizaga et al. (2013)**	**Vasconcellos et al. (2005)**
Toluène	*Iso*pentane	*Iso*pentane	*N*-butane	Ethylène	Acétaldéhyde
*Iso*pentane	Ethylène	*N*-butane	Ethylène	Acétylène	*N*-pentane
N-pentane	Acétylène	Toluène	Toluène	*Iso*pentane	m-&p-Xylènes
Acétaldéhyde	Propène	m-&p-Xylènes	*Iso*butane	Toluène	Formaldéhyde
Méthanol	*N*-butane	*Iso*butane	m-&p-Xylènes	*N*-butane	*N*-butane

(b) Comparaison avec Passant N.R. (2002).

Dans le cadre d'un programme de recherche du DEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs – United Kingdom), **Passant N.R (2002)** vise à améliorer les connaissances existantes sur les émissions de COVNM pour l'Inventaire National des Émissions Atmosphériques britannique (NAEI - http://naei.defra.gov.uk). Une attention plus particulière est portée sur la compréhension des espèces chimiques qui constituent les émissions de COVNM pour chaque type de source. **Cette étude constitue donc une référence connue, en ce qui concerne l'étude des signatures chimiques en COV d'une multitude de sources d'émissions**. En effet, **Passant N.R. (2002)** présente plus d'une centaine de profils de source, auxquels sont toutefois associés divers degrés d'incertitudes. Il est à noter que ces profils spéciés reposent sur des mesures qui ont été effectuées avant 2000 et que par conséquent, certaines sources ont pu évoluer entre temps (notamment en raison de progrès techniques sur le parc automobile).

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés au profil de source rattaché au code SNAP 07 (i.e. Transport routier). Le profil de spéciation correspondant est présenté en **Figure 32**. Il faut noter que ce profil de source combine à la fois les émissions liées aux échappements automobiles et à l'évaporation des essences (à l'image de celui issu de nos observations). Pour une comparaison valable, nous avons tenté de conserver une spéciation commune entre les deux études (lorsque l'information était disponible).

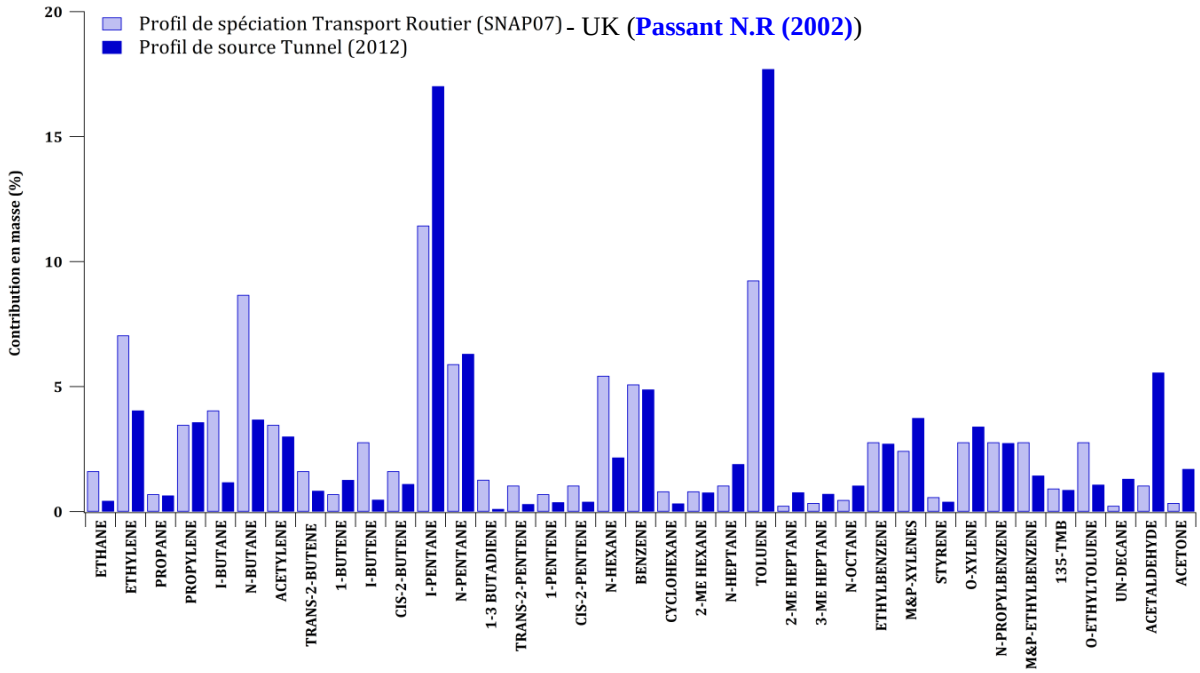


Figure 32 - Comparaison du profil de spéciation "Transport Routier" (SNAP07) tiré de **Passant N.R (2002)** (UK) avec le profil de source issu des mesures en tunnel (2012)

Nous constatons que les composés majoritairement émis (i.e. *iso*pentane, toluène, *n*butane, éthylène, propène…) sont semblables à ceux que nous observons à partir des mesures expérimentales en tunnel autoroutier. Nous remarquons toutefois que les composés *iso*pentane et toluène sont significativement plus marqués dans notre profil tunnel. Il en est de même que le ratio toluène sur benzène est beaucoup plus important dans notre étude (rapport T/B = 3.5) que ce que nous observons dans l'étude de **Passant N.R. (2002)** (rapport T/B = 2.0). **Cette différence dans les ratios T/B pourrait éventuellement s'expliquer de par la règlementation d'un taux limité en benzène dans les carburants essence et diesel** (teneur à 1 % en volume depuis le 1er janvier 2000 selon *la directive 98/70/CE*). Nous notons également que les composés oxygénés (ex.: acétaldéhyde et acétone) présentent de plus fortes contributions dans le tunnel. Ces différentes disproportions peuvent éventuellement être **expliquées d'une part par l'année de réalisation de ces études** (2002 et 2012, respectivement) **qui s'avère différente et d'autre part, par la composition des essences qui doit être différente entre le Royaume-Uni et la France**.

1.5.2 Comparaison avec l'inventaire des émissions d'Airparif.

Nous avons comparé l'empreinte chimique en COV du trafic routier déterminée à partir de nos investigations avec les données issues des inventaires d'émissions fournis par Airparif. Selon l'inventaire d'Airparif, le secteur du trafic routier comprend à la fois les émissions liées au trafic automobile issues de la combustion du carburant (càd. à l'échappement) ainsi que les autres émissions liées à l'évaporation des essences (càd. issues des réservoirs des véhicules et des infrastructures de

stockage et de distribution du carburant). L'inventaire comptabilise également les émissions liées à l'usure des équipements (tels que les freins, les pneus…).

Puisque nos mesures ont été réalisées dans un tunnel autoroutier hors Paris intra-muros, nous avons comparé directement nos résultats avec l'inventaire régional d'Airparif (i.e. à l'échelle de l'Île-de-France), sur la base d'une spéciation commune. Selon l'inventaire (pour l'année de référence 2010), les émissions véhiculaires (SNAP 07) représentaient environ 38 000 tonnes par an de COVNM totaux. On y considère qu'environ **80 à 90 % des émissions automobiles sont liées aux échappements** et que **les 10 à 20 % restants seraient associés à l'évaporation des essences**. Pour déterminer la proportion de chaque espèce émise par le trafic routier, la matrice de spéciation de l'IER Stuttgart a été utilisée (**GENEMIS, 1994 ; MEDDE, 2012**). Pour cette comparaison, nous n'avons fait aucune distinction *échap'/évap'* et avons considéré l'ensemble de la SNAP07. La **Figure 33** compare le profil de spéciation issu de l'inventaire régional d'Airparif (Année 2010) pour la source "Transport routier (SNAP07)" avec celui relatif à nos observations en tunnel.

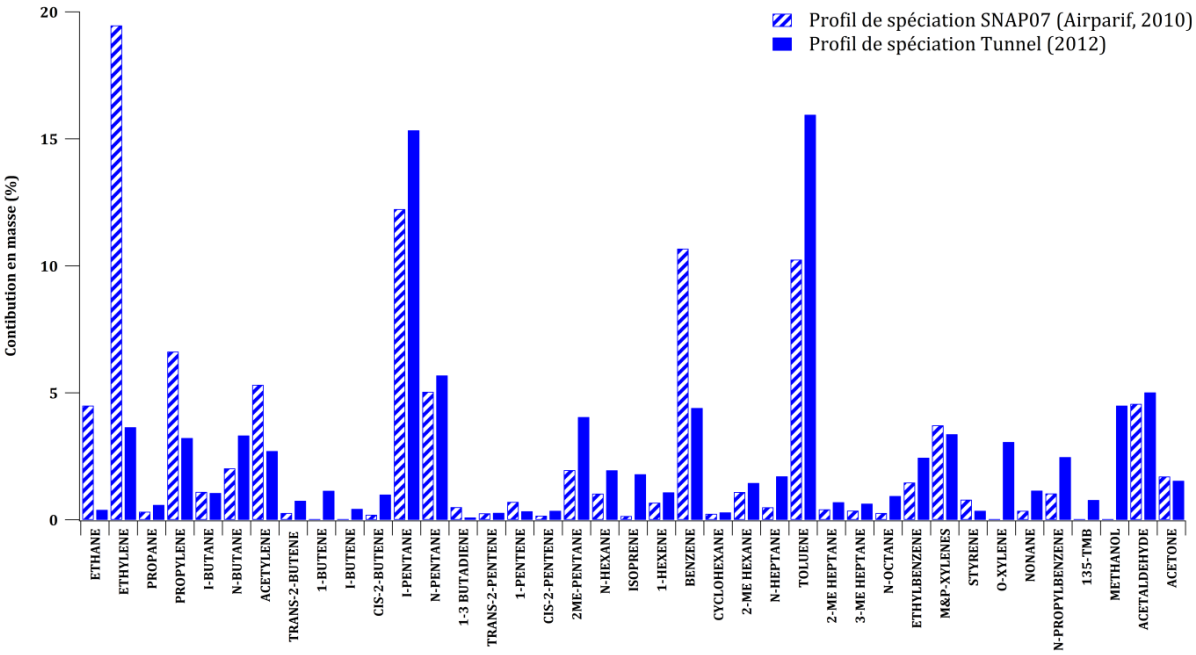


Figure 33 - Comparaison du profil de spéciation "Transport Routier" (SNAP07) issu des données régionales d'inventaire d'Airparif (2010) avec le profil de source issu des mesures en tunnel autoroutier (2012).

Nous constatons que les composés majoritairement émis (i.e. pentanes, toluène, butanes, éthylène, propène…) sont semblables à ceux que nous observons à partir de nos mesures expérimentales en tunnel autoroutier. Nous remarquons toutefois que **la présence de l'éthylène est fortement marquée dans l'inventaire** (alors qu'il ne représente qu'à peine 4 % dans le tunnel). Il est très étonnant de remarquer que **le benzène et le toluène sont émis dans les mêmes proportions au sein de l'inventaire (ratio T/B = ~ 1.0)**. Nos observations expérimentales ainsi que les profils de source présents dans la littérature (dont **Passant N.R. (2002)**) montrent que **le toluène est beaucoup plus émis que le benzène**. Il faut également noter **qu'une faible partie du toluène est également émise par l'évaporation des essences**. Finalement, les quelques différences observées sont principalement expliquées par l'utilisation de **la matrice de spéciation IER, qui est actuellement trop ancienne** (e.g. poids accordé à chaque espèce dans le profil).

Encadré E1 – Étude complémentaire
Caractérisation des émissions du trafic routier à partir de mesures simultanées de CO, CO_2 et COVs

Dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL-PREQUALIF (2012), des mesures de CO et CO_2 ont également été réalisées (en complément des COV) dans le but de mieux caractériser les émissions liées au trafic routier en région Île-de-France. Cette étude a principalement été menée dans le cadre de la thèse de Lamia Ammoura (2012-2015) et dont les résultats ont fait l'objet d'un article scientifique paru dans le journal Atmospheric Chemistry & Physics (*ACP*) en Décembre 2014, et présenté en **Annexe A2.**

Ammoura, L ., Xueref-Rémy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J. and Chevallier, F. : Atmospheric measurements of ratios between CO2 and co-emitted species from traffic : a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys. , 14, 12871-12882, doi :10.5194/acp-14-12871-2014, http://atmos-chem-phys.net/14/12871/2014/, 2014.

Pour déterminer l'empreinte spécifique du trafic routier, une **approche multi-espèces** entre espèces co-émises a été mise en place. Cette caractérisation repose principalement sur **la détermination des rapports de concentrations entre les différentes espèces co-émises** mesurées dans le tunnel autoroutier de Thiais entre le 28 Septembre et le 06 Octobre 2014.

Pour évaluer ces rapports, un signal de fond a tout d'abord été déterminé (Cf. **Section 1.4.1**) et a été soustrait aux concentrations des différentes espèces mesurées pendant les périodes de congestion (i.e. heures de pointe du matin et du soir). Pour chaque espèce considérée, une concentration *Δespèces* a été calculée comme étant la différence entre les concentrations mesurées durant les heures de pointe et la concentration de fond (obtenue en moyennant les teneurs de nuit pendant les jours de la semaine). Les rapports de concentrations entre les espèces co-émises et le CO_2 ont été évalués à partir d'une étude de corrélation (**Figure E1.1**). Ces ratios correspondent à **la pente de l'ajustement linéaire du graphique de dispersion**. Les ratios obtenus sont présentés en **Tableau E1.1.** Ces ratios se veulent caractéristiques du trafic routier francilien.

Une attention particulière a été portée sur la comparaison des ratios ΔCO sur ΔCO_2 avec d'autres études scientifiques, puisque peu de travaux se sont intéressés aux rapports de concentrations entre les COV et le CO_2. De manière générale, les ratios obtenus à partir des études antérieures menées en Suisse et aux États-Unis (2004 – 2007) ont été supérieurs à ceux obtenus à partir des mesures dans le tunnel de Thiais. Ces différences s'expliquent d'une part par les améliorations technologiques significatives des véhicules (notamment l'installation de pots catalytiques performants), la

composition du parc roulant (i.e. répartition en fonction de l'utilisation de carburant (diesel/essence)) et d'autre part, par les conditions de circulation (trafic fluide/congestionné à vitesse élevée/faible).

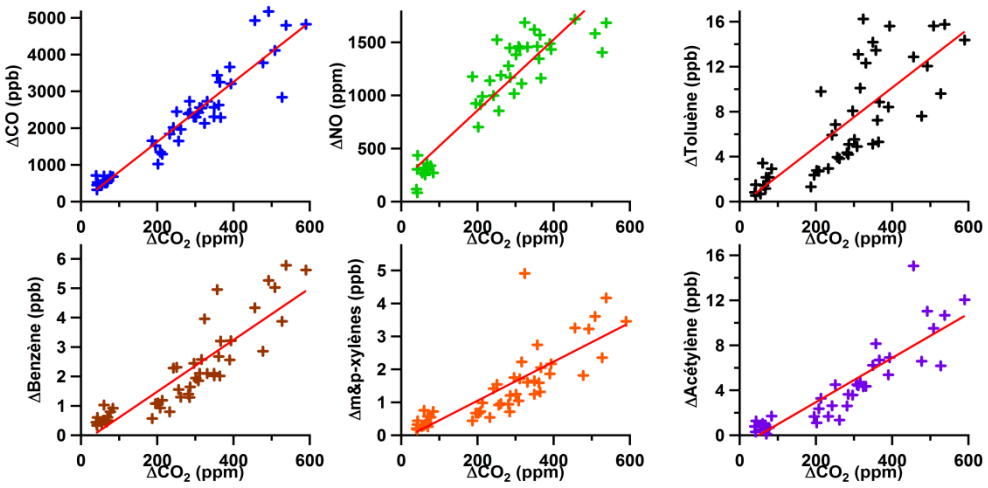


Figure E1.1 – Étude des corrélations entre les espèces co-émises et le CO_2.
La droite rouge correspond à l'ajustement linéaire du nuage de point.
Tiré d'**Ammoura et al. (2014).**

Espèces	Rapports au ΔCO_2	Coefficient de détermination (r^2)
ΔCO	8.44 ± 0.45	0.89
ΔNO	3.32 ± 0.23	0.85
ΔNO_2	1.10 ± 0.09	0.82
Δi-pentane	35.22 ± 4.43	0.60
ΔToluène	24.26 ± 2.91	0.63
ΔAcétylène	20.14 ± 1.67	0.79
ΔÉthylène	14.01 ± 1.91	0.60
ΔPropène	13.17 ± 1.37	0.69
Δn-pentane	12.93 ± 1.45	0.66
ΔBenzène	8.84 ± 0.67	0.81
Δm&p-xylènes	6.06 ± 0.63	0.70
Δo-xylène	4.38 ± 0.43	0.72
ΔEthylbenzène	3.32 ± 0.36	0.67
Δn-propylbenzène	3.12 ± 0.41	0.58
Δm&p-éthyltoluène	1.75 ± 0.18	0.69

Tableau E1.1 - Rapports entre les espèces co-émises et le CO_2, estimés à partir des mesures acquises dans le tunnel de Thiais et Coefficients de détermination associés (R^2). Les nombres mentionnés après le signe ± correspondent à une incertitude à 1σ. Les rapports de concentrations pour CO, NO and NO_2 sont exprimés en ppb.ppm^{-1}, tous les autres sont en ppt.ppm^{-1}.
Tiré d'**Ammoura et al. (2014).**

Par la suite, ces ratios ont été comparés à ceux issus de l'inventaire d'Airparif (Année de référence 2010). De par sa haute résolution spatiale, l'inventaire a pu fournir des estimations d'émissions de diverses espèces pour la portion de route spécifique du tunnel. Cette comparaison est présentée en **Figure E1.2**. Cette étude comparative a montré que, pour la plupart des espèces, **l'inventaire surestimait généralement l'ensemble des rapports au ΔCO_2** (entre 34 et 300 %), et ce, en raison de l'utilisation d'une matrice de spéciation actuellement inadéquate. Un bon accord a toutefois été observé entre ΔCO, Δnpentane, Δnpropylbenzène et Δxylènes sur ΔCO_2. L'étude a également révélé une importante variabilité spatiale dans l'inventaire global (histogramme bleu) et montré l'intérêt d'utiliser des données géoréférencées (i.e. correspondant à notre zone géographique d'étude – histogramme vert), afin de ne pas ajouter de biais supplémentaires à cette analyse comparative.

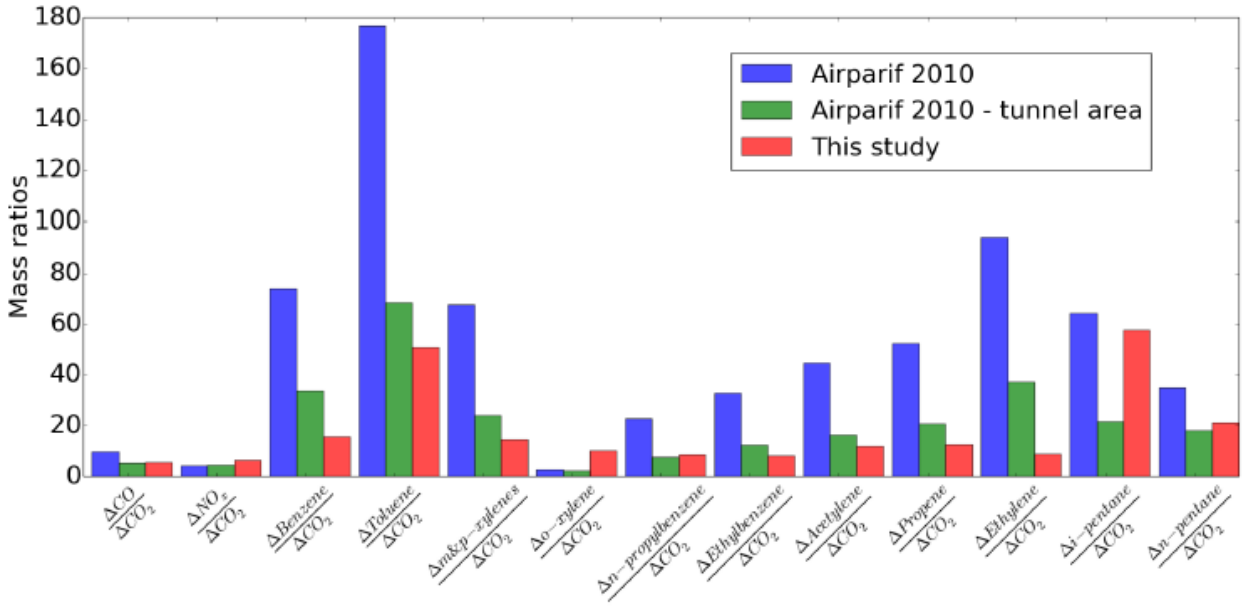


Figure E1.2 – Comparaison entre les rapports de concentrations évalués à partir des mesures réalisées en tunnel et ceux estimés par l'inventaire d'Airparif 2010, uniquement pour le trafic routier (SNAP07). Les rapports entre les espèces issus des observations sont représentés en rouge. Les ratios issus de l'inventaire régional d'Airparif sont représentés en bleu et les rapports correspondant aux données de l'inventaire spécifique à la portion de route du tunnel, en vert. Les rapports $\Delta CO/\Delta CO_2$ et $\Delta NO/\Delta CO_2$ sont exprimés en $k.t^{-1}$. Les autres sont exprimés en $kg.t^{-1}$.
Tiré d'**Ammoura et al. (2014).**

Conclusions de la première sous-partie

Les tunnels constituent d'importants points de rejet de pollution gazeuse et particulaire, pour lesquels il est primordial d'identifier et de quantifier les composés caractéristiques du trafic routier qui peuvent s'avérer particulièrement néfastes pour les automobilistes. L'influence d'une telle source locale n'est pas à négliger.

À partir de nos investigations en tunnel autoroutier à l'automne 2012, nous avons pu identifier les composés qui étaient majoritairement présents dans les émissions, à savoir l'*iso*pentane, le toluène, l'éthylène, l'acétylène ainsi que certains composés aromatiques (dont les xylènes). Le profil de spéciation obtenu est néanmoins représentatif d'un endroit donné (ici, le tunnel Thiais) et à un moment donné (automne 2012). Il est évident que la composition chimique peut varier fortement en fonction de la localisation et de la période des mesures. De plus, celle-ci va également dépendre d'une multitude de paramètres, tels que la motorisation ou encore le type de véhicules (**Montero et al., 2010**).

Toutefois, ce profil de spéciation (en connaissance de ses propres limitations) peut être considéré comme représentatif de la source "trafic routier parisien". Il constitue le premier profil de spéciation lié aux émissions trafic (en tunnel) pour Paris, qui prend à la fois en compte toute une sélection d'HCNM et de COVO. Par ailleurs, nous notons qu'il est cohérent avec les profils de spéciation recensés dans la littérature (**Touaty et Bonsang, 2000; Passant, 2002; Araizaga et al., 2013**) et dans l'inventaire local d'émissions d'Airparif concernant les espèces majoritaires (telles que l'*iso*pentane ou encore le toluène).

II- Caractérisation de la source chauffage au bois

2.1- Site de mesures et dispositif expérimental

Dans le cadre du projet ADEME/CORTEA/CHAMPROBOIS, des expériences de chauffage au bois ont été réalisées à l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil-en-Halatte, France) en mars 2013 (**Figure 34A**). L'objectif de ce projet est de caractériser à l'émission et à proximité de la source, en temps réel, les propriétés chimiques de l'aérosol (non présentées ici) et la composition en gaz émis par deux appareils de chauffage au bois individuels. Des poêles à bois Flamme Verte (FV) 4 – 5 étoiles (modèle Chazette et Supra) ont été utilisés. Le bois sélectionné pour les tests de combustion comprenait des palettes de bois et des bûches.

Figure 34 - (A) Localisation de l'expérience de chauffage au bois réalisée à l'INERIS ; (B) Photographie de la galerie expérimentale.

Plusieurs expériences de combustion de bois ont été réalisées sous différentes conditions opératoires pour chaque type de bois et chaque cheminée. Chaque expérience dure quelques heures par jour. Chaque test commence par une ventilation contrôlée de la galerie (50 m de long, 3.5 mètres de hauteur) (**Figure 34B**) pendant environ 2 heures (Vol. = ~ 25 000 $m^3.h^{-1}$). Pour chaque expérience de combustion, une quantité indéterminée de granulés de bois et environ 4 kilogrammes de bûches de bois ont été brûlés. Chaque appareil de combustion est équipé d'un conduit d'évacuation vertical de 2 m de hauteur. Un tunnel de dilution situé en aval du poêle à bois est utilisé pour échantillonner les émissions gazeuses et particulaires. Ce tunnel est composé d'un tube cylindrique (2 m de diamètre intérieur et 10 m de hauteur). Ce tunnel simule un effet de dilution des fumées de combustion au contact de l'air atmosphérique dans des conditions opératoires constantes. Ainsi, chaque échantillon est représentatif d'un mélange moyen des gaz et particules émis pour chaque cycle de combustion. Les conditions opératoires sont présentées plus en détails dans **Nalin et al. (2016).**

Au cours de cette campagne (côté COV), un PTR-MS on-line a été installé dans un *container* implanté à quelques mètres de la cheminée expérimentale. Une large gamme de masses protonées (*m/z* 31.0 à 180.0) a été successivement mesurée avec une résolution temporelle de 1 min. entre le 27 Février et le 6 Mars 2013 (période durant laquelle sept expérimentations ont été réalisées). Le bruit de fond instrumental a également été mesuré. Les valeurs de fond correspondantes ont été moyennées et soustraites aux signaux atmosphériques émis par la source. Les huit COV considérés pour cette campagne ont été le méthanol (*m/z* 33.0), l'acétonitrile (*m/z* 42.0), l'acétaldéhyde (*m/z* 45.0), l'acétone (*m/z* 59.0), l'isoprène (*m/z* 69.0), les composés MVK et MACR (*m/z* 71.0), le benzène (*m/z* 79.0), le toluène (*m/z* 93.0) et certaines espèces aromatiques disposant de 8 atomes de carbone (ex : xylènes - *m/z* 71.0). Le PTR-MS a été calibré en laboratoire avec l'unité GCU après la campagne de mesure. Les mesures d'HCNM ont été quant à elles réalisées *via* le prélèvement de plusieurs flacons en acier (préalablement vidés en laboratoire, puis analysés en laboratoire à l'aide d'un GC-FID), puisqu'aucun GC-FID on-line n'était disponible lorsque cette campagne de mesure a eu lieu.

2.2- Résultats des essais

La **Figure 35** présente la variabilité temporelle de certains COV mesurés (ici méthanol, acétonitrile, acétone et benzène) sur une journée d'expérimentation (5 Mars 2013), au cours de laquelle différentes conditions réelles d'utilisation ont été explorées (et ce, avec différentes essences de bois).

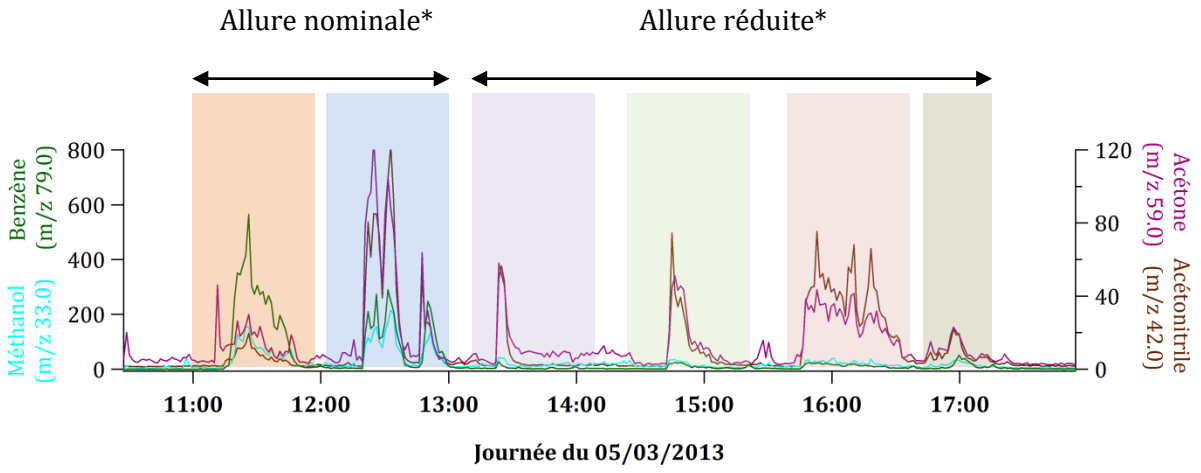


Figure 35 - Variations temporelles des concentrations de méthanol (*m/z* 33.0), acétonitrile (*m/z* 42.0), acétaldéhyde (*m/z* 45.0) et benzène (*m/z* 79.0) mesurées par PTR-MS au cours de la journée du 05 mars 2013.

Orange : Précharge palettes ; Bleu : Précharges bois et réglage ventilation ; Violet et Vert : Charge bois (2 bûches) ; Rouge : Charge bois (1 bûche) ; Marron : Charge bois 2 (petites) bûches successives

**Allure nominale et allure réduire sont dépendantes de la puissance de chauffe du foyer*

À partir de cet essai, nous constatons que l'acétonitrile (*m/z* 42.0) présente des concentrations bien plus faibles que le méthanol (*m/z* 33.0) ou le benzène (*m/z* 79.0)[6], alors que **ce nitrile est typiquement utilisé comme traceur de combustion de biomasse** (**Holzinger et al. 1999**). Le benzène présente des concentrations bien plus importantes sous allure nominale que sous allure réduite. Par ailleurs, les émissions observées lors du brûlage de palettes (ici, bois tendre) apparaissent plus importantes que lors du brûlage de bois dur (cas des bûches).

Nous nous sommes également intéressés à savoir si d'autres espèces aromatiques, oxygénées ou carbonylées pouvaient être émises par ce type de combustion. Parmi les composés qu'il nous est possible de mesurer à l'aide d'un PTR-MS, nous nous sommes aperçus que **le 2-méthylfurane (*m/z* 83.0), les phénols (*m/z* 93.0) ou encore le naphtalène (*m/z* 129.0) pouvaient également être émis lors de la combustion du bois** (**Figure 36**), en accord avec les résultats obtenus à partir de l'étude de **Bruns et al. (2017)**.

[6] Les axes des ordonnées de la Figure 35 n'ont pas été mis à la même échelle pour des raisons de lisibilité des résultats.

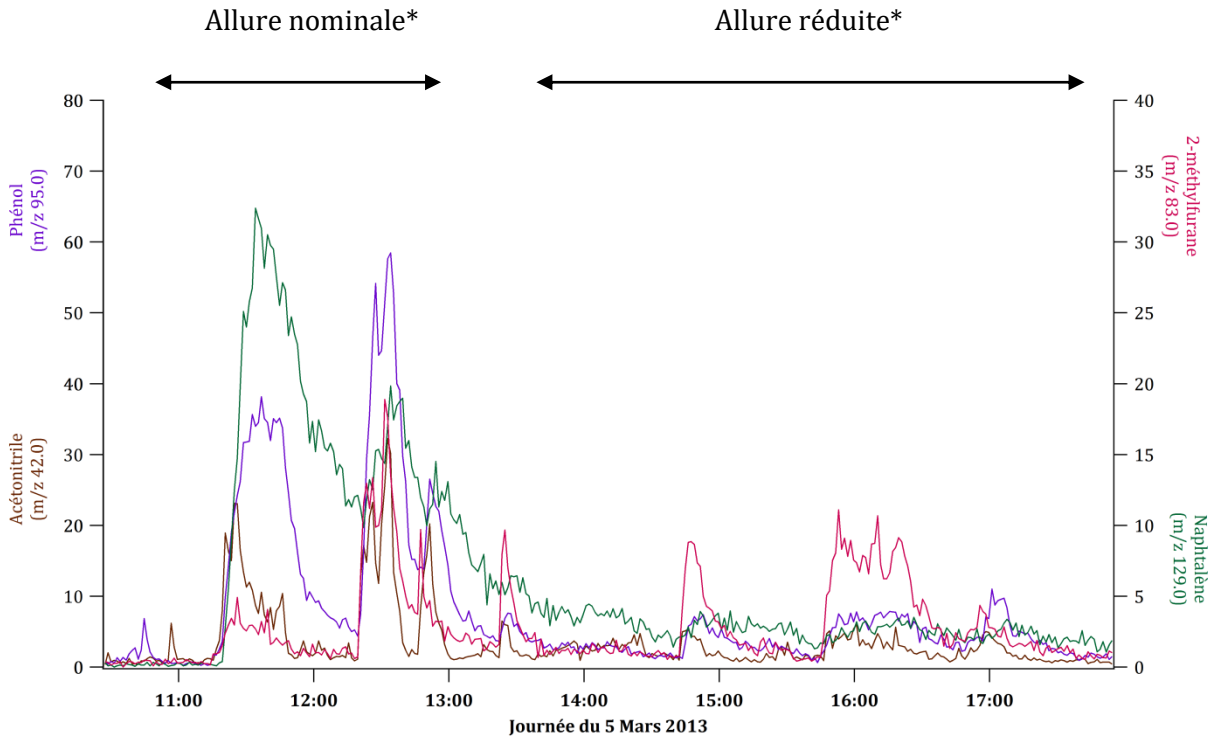


Figure 36 - Suivi des concentrations des masses protonées *m/z* 42.0 (acétonitrile), *m/z* 83.0 (2-méthylfurane), *m/z* 95.0 (phénols) et *m/z* 129.0 (naphtalène) mesurées par PTR-MS en ppbv au cours de la journée du 05 mars 2013
* Allure nominale/réduite dépendante de la puissance de chauffe du foyer
NB : Les axes des ordonnées n'ont pas été mis à même échelle pour une meilleure lisibilité des résultats.

À partir de ce même essai, nous remarquons que le naphtalène (HAP, *m/z* 129.0) et les phénols (*m/z* 95.0) présentent de plus fortes concentrations sous allure nominale (max. compris entre 20 – 60 ppbv) que sous allure réduite (niveaux < 5 ppbv). Ceci laisse supposer un éventuel risque de mauvaise prise en compte des émissions de ces composés sous allure réduite (vraisemblablement les plus importantes/représentées en France). De plus, les émissions de 2-méthylfurane (*m/z* 83.0) sont quant à elles bien plus importantes lors du brûlage de bois dur (bûches), aussi bien en allure nominale que réduite. Finalement, les émissions de COV vont à la fois dépendre du type de combustible utilisé lors du brûlage et de l'allure (nominale ou réduite) à laquelle celui-ci va s'opérer.

2.3- Détermination de la composition chimique du chauffage au bois

2.3.1- Comparaison des mesures on-line et off-line

Bien que les méthodes d'analyse diffèrent (un PTR-MS on-line et un GC-FID off-line), une comparaison entre les données de terrain et de laboratoire a été possible au cours d'une journée d'expérimentation. La **Figure 37** présente les variations temporelles du benzène (ou *m/z* 79.0 par PTR-MS) pour la journée du 6 Mars 2013. Une assez bonne correspondance entre les concentrations de benzène mesurées par GC-FID (point rouge) et celles acquises par PTR–MS (ligne verte) a été observée pour le troisième pic d'émission (à 13h – Heure locale) ; ce qui a permis de combiner les données des deux instruments.

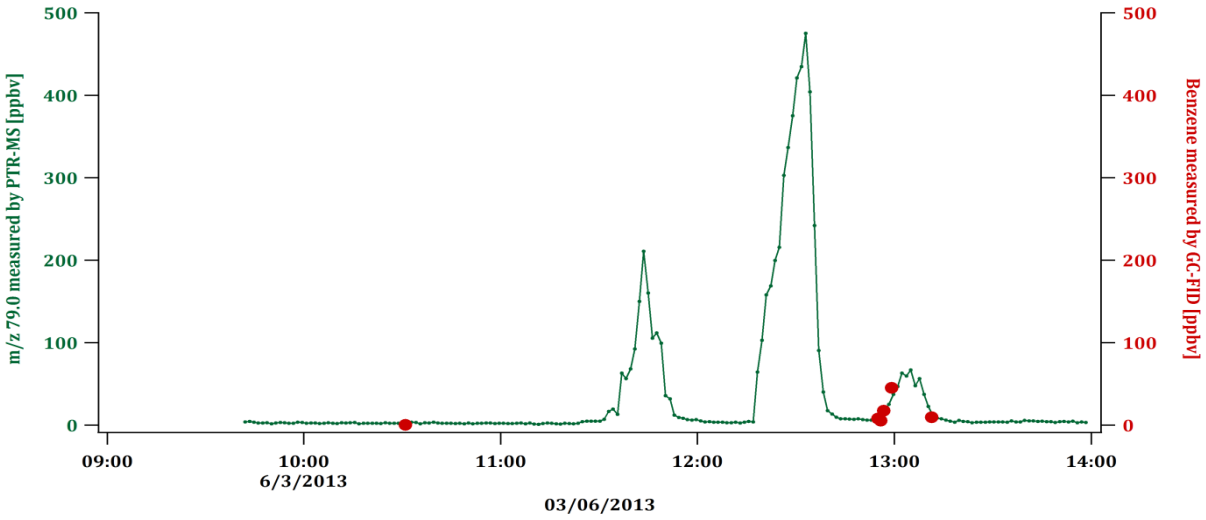
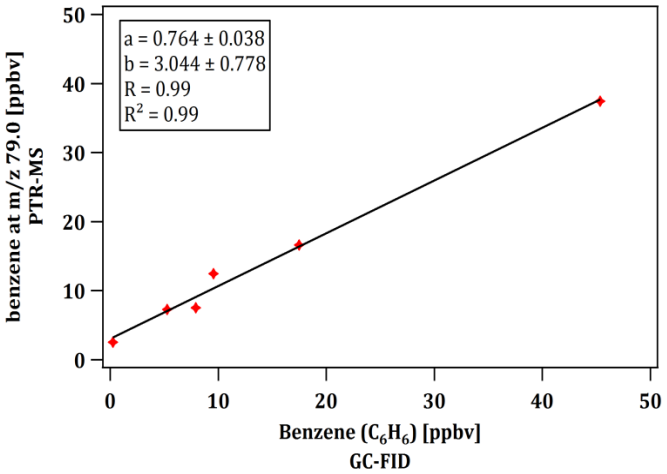


Figure 37 - Variabilité temporelle de la masse *m/z* 79.0 mesurée par PTR-MS (ligne verte) confrontée à celle du benzène mesuré par un GC-FID de laboratoire (point rouge). Les concentrations sont ici exprimées en ppbv.

.



En effet, les mesures des deux instruments montrent une bonne corrélation (**Figure 38**), avec un coefficient de détermination (R^2) égal à 0.99. Les concentrations de benzène mesurées par PTR-MS sont supérieures d'environ 20 % à celles obtenues par GC-FID. Toutefois, l'écart entre les valeurs mesurées est couvert par les incertitudes associées à chacune des techniques analytiques. Par conséquent, les résultats des mesures obtenus ne sont pas significativement différents.

Figure 38 - Droite de régression linéaire entre les mesures de benzène par PTR-MS (y) et par GC-FID (x).

2.3.2- Détermination du profil de source cheminée

L'ensemble des données recueillies à partir de cet événement (6/03/13, vers 13h) a été utilisé pour représenter une **signature moyenne spécifique en COV liée aux activités de combustion domestique de biomasse** (**Figure 39**). En raison d'un faible nombre de données considéré (n < 50 échantillons), ce profil de source "chauffage au bois" a vocation à être plus qualitatif (identification des espèces majoritaires) que quantitatif.

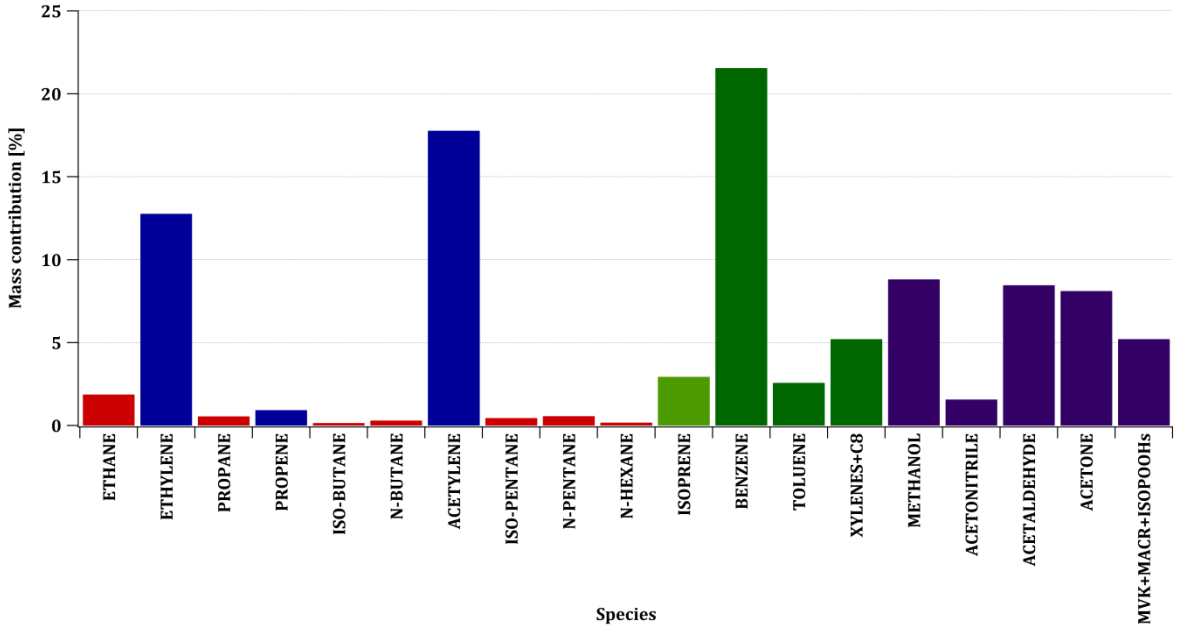


Figure 39 - Composition chimique en COV de la source chauffage au bois domestique.

Les principales familles de COVNM émises par ce type de source sont **les alcènes légers** (notamment l'éthylène et l'acétylène, deux espèces hydrocarbonées caractéristiques des processus de combustion), **les espèces aromatiques** (dont le benzène et les xylènes) ainsi que **les composés oxygénés** (ex. : méthanol, acétaldéhyde, acétone). Ce résultat est cohérent avec les études européennes de **Barrefors et al. (1995), Gaeggeler et al. (2008) et Evtyugina et al. (2014)** visant à améliorer les connaissances scientifiques sur la composition chimique de cette source d'émission.

Il est important de se rappeler que les émissions de COVNM sont fortement dépendantes des conditions d'exploitation programmées (ex. : en allure nominale/réduite), mais également (et de manière minoritaire) de la composition des essences de bois utilisées. Lors de l'étape initiale du cycle de combustion (lorsque les températures locales ne sont pas suffisamment élevées), **les alcanes, les alcènes** (éthylène), **les aldéhydes** (acétaldéhyde), **les composés terpéniques, les furanes, les pyrroles et leurs dérivés sont formés en raison de la dégradation thermique des tissus du bois**

(cellulose, hémicellulose), tandis que **le benzène, les phénols et les espèces oxygénées sont principalement émis par la dégradation thermique de la lignine (Greenberg et al, 2006)**.

2.3.3 - Vers une caractérisation plus fine de la source chauffage au bois…

De la même manière que l'étude trafic (Cf. **Section I**), une étude de ratios entre les teneurs des espèces chimiques mesurées a été menée dans le but de mieux caractériser les émissions liées à la combustion du bois.

Selon **Wang et al. (2014)**, le rapport de l'éthylbenzène sur les *m*, *p*-xylènes (E/X) pourrait être reconnu comme un bon indicateur de source lié au chauffage résidentiel au bois, si celui-ci est significativement élevé. Pour cette étude, ce ratio Éthylbenzène sur Xylènes n'a pas pu être calculé, puisque la masse *m/z* 107.0 mesurée par le PTR-MS (également libellée "xylènes + C_8" sur le profil de source en **Figure 39**) correspond à la somme des composés aromatiques en C_8, y compris l'éthylbenzène et les xylènes. Cependant, **le ratio toluène sur benzène (T/B) a pu être utilisé comme un indicateur clé pour distinguer les émissions provenant de la combustion du bois ou de l'utilisation des combustibles fossiles**. Auparavant, il a été démontré qu'un ratio toluène sur benzène élevé était caractéristique des émissions liées au trafic routier (cf. **Sous-Section 1.4.3** de ce chapitre). Contrairement aux émissions véhiculaires, un ratio toluène sur benzène de l'ordre de 0.12 $\mu g.m^{-3}/\mu g.m^{-3}$ a été déterminé ($R^2 = 0.97$) au cours de ces expériences de chauffage au bois. **Ce faible ratio peut être considéré comme caractéristique des émissions de feux de biomasse** ; ce qui a également été observé dans l'étude de **Wang et al. (2014)**.

2.4- Comparaison avec la littérature et l'inventaire des émissions

(a) Comparaison avec Passant N.R. (2002)

À la manière de ce qui a été réalisé pour une meilleure caractérisation de la source trafic routier en région Île-de-France, nous avons mené une étude comparative visant à confronter le profil de spéciation obtenu à partir de nos observations en cheminée avec les données existantes.

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés au profil de source n°125 (rattaché au code SNAP 0202) correspondant à la source chauffage au bois domestique. Initialement, celui-ci comprend à la fois des alcanes (éthane, propane, *iso*butane ; ~10% de la masse totale en COV), des alcènes (éthylène, propène, 1-butène ; ~30%), du benzène (30%), de l'éthanol (26%) et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP, tels que l' (acé) naphtalène, l'acénaphtylène ou encore le fluorène

(4 %). Le profil de spéciation, présenté en **Figure 40**, a été établi en prenant en compte la même spéciation chimique que notre profil de source cheminée.

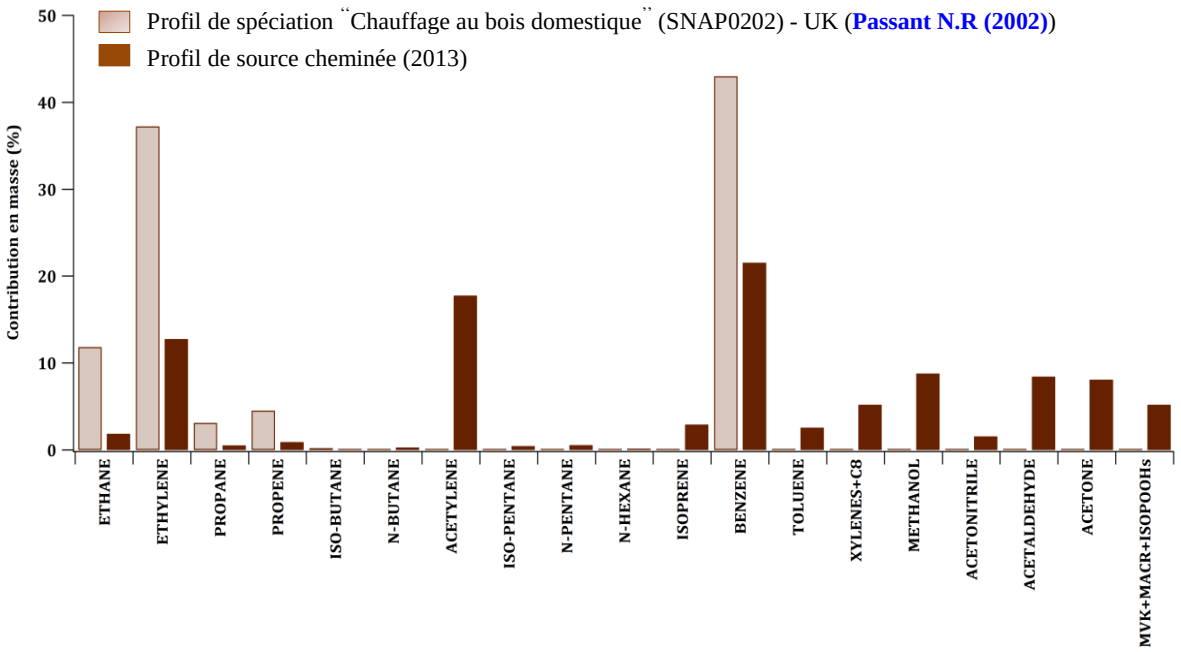


Figure 40 – Comparaison du profil de spéciation "Chauffage au bois domestique" (SNAP0202) tiré de **Passant N.R (2002)** avec le profil de source issu des mesures en cheminée (2013)

Ainsi, nous constatons que les composés majoritairement émis par ce type de source sont le benzène, l'éthylène et l'éthane **(Passant N.R., 2002)**. Ce constat est cohérent avec notre profil de source cheminée, à l'exception de l'éthane (pour lequel la contribution en masse est peu significative dans l'étude cheminée). Toutefois, nous notons que l'acétylène (considéré comme l'un des composés majeurs de cette source et utilisé comme traceur de combustion) ou encore certains composés oxygénés (méthanol, acétaldéhyde, acétone fortement émis durant les essais, en accord avec **Bruns et al., 2017**) ne sont pas pris en compte dans l'étude de **Passant (2002)**. Ces différences peuvent éventuellement être expliquées d'une part, par l'année de réalisation de ces études (2002 et 2013, respectivement) qui s'avère différente et d'autre part, par les moyens expérimentaux mis en place durant ces essais. En effet, il est probable que certaines techniques analytiques n'aient pas été employées (notamment pour la mesure des COVO par PTR-MS), puisqu'elles n'ont été utilisées qu'à partir des années 2000. Enfin, le type de combustible utilisé lors du brûlage, les appareils de chauffage (poêles ou cheminée d'ancienne génération/nouvelle génération Flamme Verte) utilisés (de même que le régime de brûlage associé) constituent des facteurs *clés* dont vont fortement dépendre les émissions de COVNM.

(b) Comparaison avec l'inventaire d'Airparif (2010).

Nous avons comparé l'empreinte chimique en COVNM du chauffage au bois déterminée à partir de nos investigations avec les données issues des inventaires d'émissions fournis par Airparif. Selon l'inventaire d'Airparif, le chauffage au bois résidentiel s'affilie principalement à la sous-SNAP 0202 (Combustion hors industries, résidentielle). Cette sous-SNAP considère l'ensemble des émissions liées à la combustion, i.e. les émissions dues aux consommations énergétiques résidentielles pour les usages de chauffage, eau chaude sanitaire et cuisson. Les sources d'énergie sont multiples : fioul domestique, gaz naturel, gaz de pétrole liquéfié, bois, électricité... Pour pouvoir différencier la part de chaque combustible émis au sein de ces émissions, la nomenclature CORINAIR/NAPFUE 94 (Nomenclature for Air Pollution FUEls) est utilisée. Elle permet d'attribuer un code spécifique (allant de 101 à 314) pour l'ensemble des combustibles solides, liquides et gazeux recensés. Pour le bois, le code NAPFUE est 111. Par conséquent, les émissions liées au chauffage au bois résidentiel sont répertoriées dans l'inventaire d'Airparif en SNAP0202 – NAPFUE 111.

Puisque nos mesures ont été réalisées hors Paris intra-muros, nous avons comparé directement nos résultats avec l'inventaire régional d'Airparif dans le but de garantir une certaine représentativité spatiale de ce qui est émis à l'échelle de l'IDF. Selon l'inventaire (Année de référence 2010), les émissions liées au chauffage au bois représentaient près de 7 000 tonnes par an de COVNM totaux. L'ensemble des COV sélectionnés (soit 19 espèces) représente près de 70 % de la masse totale de COVNM répertoriée dans les inventaires. Pour déterminer la proportion de chacune de ces espèces, la matrice de spéciation de l'IER Stuttgart a encore été utilisée. La **Figure 41** compare le profil de spéciation issu de l'inventaire régional d'Airparif (Année 2010) pour la source "Chauffage au bois domestique" avec celui relatif à nos observations en cheminée effectuées en 2013.

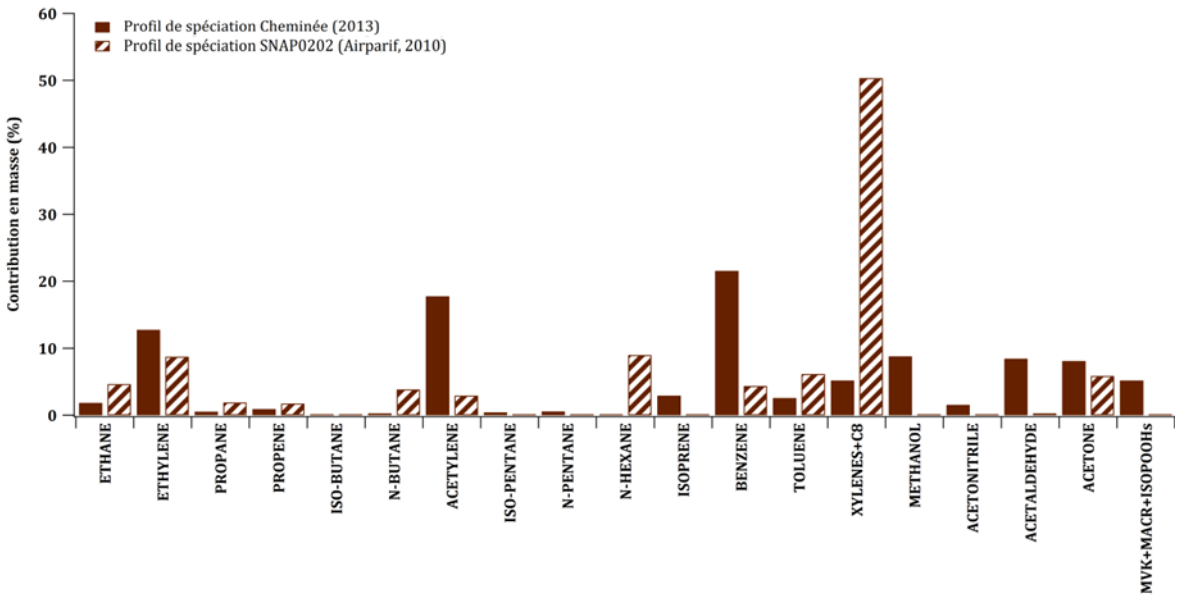


Figure 41 - Comparaison du profil de spéciation ¨Chauffage au bois domestique¨ (SNAP0202) issu des données d'inventaire (Airparif, 2010) avec le profil de source issu des mesures en cheminée (2013).

Ainsi, nous constatons que les composés majoritairement émis par ce type de source sont les xylènes + C_8 (à près de 50 % de la masse totale COV considérée), suivis de l'éthylène, de l'hexane et de l'acétone (~ 10 %) selon l'inventaire régional des émissions d'Airparif. Il semblerait que l'inventaire *« sous-estime »* la contribution (relative) d'autres espèces majeures telles que l'acétylène, le benzène et certains COVO (méthanol, acétaldéhyde). Cette sous-estimation du poids de ces espèces s'explique en partie par l'utilisation de la matrice de spéciation IER, qui est actuellement trop ancienne. Nous rappelons également que les COV émis vont fortement dépendre du type de combustible utilisé lors du brûlage (bois, palette et autres combustibles solides).

III - Caractérisation de la source gaz naturel

Cette troisième et dernière section est dédiée à l'analyse de la composition chimique du gaz de ville utilisé en région parisienne. Cette étude n'a pas été conduite en tant que tel dans le cadre d'un projet scientifique. Ces mesures additionnelles ont toutefois été réalisées en vue d'être comparées avec celles menées durant le programme de recherche FuME (cf. **Encadré E2** à la fin de cette section).

3.1 – Approche expérimentale

Comme première approche pour caractériser la composition en hydrocarbures du gaz naturel en région IDF, des prélèvements d'air ont été réalisés à partir d'un conduit de gaz domestique en utilisant trois flacons en acier de 0.8 L. Ces échantillons ont été prélevés en Mars 2015 et analysés par la suite à l'aide du GC-FID de laboratoire.

Chaque échantillon d'air prélevé contient du gaz naturel dit « pur », dont les concentrations des composés gazeux peuvent être très élevées (quelques dizaines de ppm). La mesure directe des échantillons par le système analytique n'a pas été rendue possible en raison de la rapide saturation du signal émis par le GC-FID (en cas d'injection classique). Un signal saturé ne peut en aucun cas être considéré car il biaise les mesures et par conséquent, induit de fortes incertitudes sur les résultats obtenus. Une autre stratégie analytique a donc dû être repensée. Pour que le signal du GC-FID ne soit pas saturé, il est nécessaire que les niveaux de concentrations soient répartis sur la gamme de l'analyseur. En vue de mesurer une teneur détectable (plus faible qu'initialement) par l'instrument, une dilution des échantillons a été indispensable. Cette étape analytique a consisté à prélever 500 µl (0.5 ml) de gaz naturel pur et de le diluer avec 2 bar (absolus) d'hélium dans un flacon en acier de 2 L. Finalement, le volume d'échantillon final (i.e. 500 µl de gaz dilué accompagné de 50 ml d'hélium) a été injecté à la seringue dans le système analytique et a été analysé dans des conditions opératoires standard (Cf. **Chapitre II, Sous-section 1.1.1**). Un volume de 100 µl de gaz standard certifié (Standard 5C, Messer) a été utilisé pour l'étalonnage des échantillons prélevés.

3.2 – Signature chimique caractéristique du gaz naturel en IDF

Le gaz naturel est principalement composé de méthane (CH_4), représentant en moyenne 80 % de la composition chimique totale **(Webster R., 2013)**. Il comprend également la présence d'autres polluants, dont des COVs légers (10 % de la masse totale), du CO_2 (4 %), du diazote (N_2) ou encore du sulfure d'hydrogène (H_2S). Pour cette étude, le méthane n'a pas été considéré, puisque le GC-FID utilisé au LSCE permet uniquement des mesures de COVNM.

D'après nos mesures, **les alcanes légers constituent la famille chimique majoritaire des émissions liées à l'utilisation de gaz naturel à Paris et sa région** (**Tableau 11**). **L'éthane (80 %) et le propane (11 %) apparaissent comme les deux hydrocarbures majeurs du gaz naturel**. Des espèces plus lourdes (butanes, pentanes…) sont également émises, et ce à de plus faibles proportions (c.à.d. inférieure à 5 %). Une différence dans les contributions des isomères est notable : les pourcentages de l'*iso*butane et l'*iso*pentane sont en moyenne deux fois plus importants que ceux du *n*butane et *n*pentane.

Tableau 11 - Composition chimique moyenne du gaz naturel à Paris à partir de nos observations (n = 3 échantillons), de l'inventaire des émissions d'Airparif (échelles Paris + Île-de-France) et **Passant N.R. (2002)**.
Les proportions sont exprimées en pourcentage de la manière suivante : moyenne (± 1σ).

	Observations expérimentales (n =3)	Inventaire Airparif (Échelles Paris et IDF)	**Passant N.R.** (2002)
Ethane	80.2 (0.4)	57.3	66.3
Ethène	0.0 (0.0)	0.0	0.0
Propane	10.9 (0.1)	26.8	16.6
Propène	0.0 (0.0)	0.0	0.0
Iso-butane	4.5 (0.1)	0.0	3.8
N-butane	1.7 (0.1)	15.5	4.8
Acétylène	0.0 (0.0)	0.0	0.0
Iso-pentane	0.8 (0.0)	0.0	2.1
N-pentane	0.4 (0.0)	0.0	1.7
N-hexane	0.1 (0.0)	0.0	0.8
Benzène	0.0 (0.0)	0.0	1.1
Toluène	0.0 (0.0)	0.0	0.0
Autres COVs*	1.3 (0.1)	0.0	2.7[1]

*Comprend des alcanes plus lourds (i.e. cyclopentane/hexane, diméthylbutanes) et des butènes en faibles proportions.
[1] Comprend des alcanes plus lourds [i.e. méthyl/diméthyl-alcanes, heptane, octane, nonane, décane (0.01-0.55 %)] et des composés aromatiques [xylènes + TMB (< 0.03%)].

La comparaison de l'empreinte chimique en COVNM du gaz naturel déterminée à partir de nos investigations avec les données issues des inventaires d'émissions fournis par Airparif a été menée. Selon l'observatoire de surveillance de la qualité de l'air en IDF, le gaz naturel apparaît comme le combustible le plus utilisé pour le chauffage domestique (80 %), devant le fioul (14 %), le bois (5 %), le GPL (1 %) et le charbon (< 1%) **(Airparif, 2011)**. Les données de consommations sectorielles de gaz naturel sont fournies à l'échelle communale par GrDF (Gaz réseau Distribution France). Elles sont par la suite mises en cohérence à l'échelle régionale avec les statistiques officielles de l'énergie (SOeS – Service d'Observation et Statistiques) **(Airparif, 2016)**.

Selon l'inventaire d'Airparif (Année de référence 2010), les émissions liées à l'extraction et à la distribution du gaz naturel (affiliées à la SNAP 0506) représentaient respectivement près de 230 et 1 300 tonnes par an de COVNM pour les échelles de Paris et de l'IDF. Il est essentiel de rappeler que ces chiffres sont représentatifs des émissions de COVNM totaux. Pour déterminer la proportion de chaque espèce émise par le gaz naturel, la matrice de spéciation de l'IER Stuttgart a été utilisée. Pour Paris ou l'IDF, l'inventaire des émissions d'Airparif met en évidence la présence de trois composés : l'éthane (57 %), le propane (27%) et le *n*-butane (16 %) (**Tableau 11**). La composition chimique du gaz naturel identifiée au biais de nos observations et celle définie par les inventaires d'émissions est différente : les isomères (ex : *iso*butane) et les pentanes (*iso*- ; *n*-) ne sont aucunement représentés par les inventaires.

Les contributions des espèces représentées diffèrent significativement. Nous émettons l'hypothèse que les proportions de *n*butane et de propane sont surestimées au détriment de celle calculée pour l'éthane. Cette disproportion est causée par l'utilisation d'**une matrice de spéciation qui présente actuellement quelques lacunes**, notamment sur le poids accordé (ou % ventilé) à chaque COV considéré. On recense deux cas de figure : (1) soit l'espèce n'est pas prise en compte (par ex.: contribution à 0 % pour l'*iso*butane et les pentanes alors que ces COV sont émis par le gaz naturel), (2) soit la contribution accordée à une espèce est significativement sur-/sous-estimée (Cf. cas du propane et du *n*butane). Il est d'intérêt de bien évaluer (qualitativement et quantitativement) les espèces émises par la source gaz naturel en vue de déterminer sa réactivité et son potentiel de formation de composés secondaires. Pour répondre à cette exigence, une nouvelle matrice de spéciation a été repensée **(MEDDE - PCIT, 2012)**. Celle-ci est à ce jour encore peu utilisée.

3.3 – Comparaison avec la littérature.

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés au profil de source n°124 associé aux émissions de fuites de gaz naturel (rattaché au code SNAP 050603) et présenté dans **Passant N.R. (2002)**. Ce profil de source reprend des données d'émissions spéciées fournies par l'Inventaire National des Émissions Atmosphériques (NAEI) en 1991 (**Gillham et al., 1994**). Aucune information sur la source initiale des données n'est présentée.

Pour ce profil n°124, 32 COVs ont été répertoriés, dont principalement des alcanes (légers et lourds) et des composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes). Afin d'assurer une comparaison valable entre notre profil de spéciation gaz naturel avec les données spéciées de **Passant N.R. (2002)**, nous faisons le choix d'adopter une spéciation commune en COVNM (**Tableau 11**).

D'après **Passant N.R. (2002)**, **les alcanes légers constituent la famille chimique majoritaire des émissions liées aux fuites de gaz naturel**. L'éthane (66 %) et le propane (17 %) apparaissent comme les deux hydrocarbures légers majeurs du gaz naturel. Cette observation est cohérente avec les résultats issus de nos investigations expérimentales. Des espèces plus lourdes (butanes, pentanes…) sont également émises, et ce à de plus faibles proportions (c.à.d. inférieure à 5 %). Dans cette étude comparative, nous constatons également l'absence d'alcènes (i.e. éthylène, propène) et d'alcynes (i.e. acétylène). Nous trouvons toutefois une très faible proportion d'aromatiques (par ex.: benzène) ; ce qui n'a pas été observé durant nos expériences. Une différence significative dans les contributions des composés majoritairement émis (estimée entre 0.7 pour l'*iso*butane et 13.9 % pour l'éthane) a également été dénotée.

Cette distinction s'explique d'une part par **l'origine des émissions**: notre profil de source est représentatif des émissions liées à l'utilisation domestique du gaz naturel pour Paris et sa région (France) tandis que le profil de spéciation présenté par **Passant N.R. (2002)** est caractéristique des émissions liées aux fuites de gaz naturel au Royaume-Uni (sans aucune précision de la source initiale des données). Cette dissemblance résulte d'autre part de **la provenance du gaz naturel importé** par ces deux pays Européens.

En France, l'approvisionnement du gaz naturel est très diversifié. Le gaz naturel est principalement importé au biais de contrats à long terme avec la Norvège (45 % des importations), la Russie (14 %), les Pays-Bas (13 %) et l'Algérie (11 %) **(Insee, 2017)**. La France assure également ses importations de gaz naturel par des achats épisodiques avec le Nigéria ou encore le Qatar (2 %) – le reste (< 2 %) provient de la production nationale **(MEDDE, 2014)**. Au Royaume-Uni, 43 % du gaz naturel est produit à partir d'infrastructures gazières off-shore principalement localisées en Mer du Nord. Le reste du gaz naturel est importé de Norvège, de Russie, des Pays-Bas ou encore de Belgique **(GOV.UK, 2012)**. L'origine différente du gaz naturel importé par la France et le Royaume-Uni justifie ainsi la présence d'un mélange gazeux dont les contributions associées aux espèces qui le composent diffèrent significativement.

Dans l'optique de mieux caractériser cette source, nous avons également effectué des mesures atmosphériques au sein d'un site de compression, de stockage et de distribution de gaz naturel localisé en Angleterre. Cette étude complémentaire (détails techniques, premiers résultats) est présentée en **Encadré E2** (page 153).

Encadré E2 – Étude complémentaire
Caractérisation des fuites fugitives de gaz naturel à l'aide de mesures atmosphériques simultanées de méthane (CH_4) et de COVs.

Le méthane (CH_4) est un gaz à effet de serre (en quantité moindre mais bien plus puissant que le CO_2) qui participe activement au réchauffement climatique planétaire. Il est donc important de pouvoir caractériser de manière précise les émissions permanentes et furtives de méthane. Dans le cadre du programme de recherche FuME (Fugitive Methane Emissions ; Climate-KIC, EIT), plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées entre 2013 et 2015 dans le but de détecter et de quantifier les émissions fugitives de méthane au sein de différents sites industriels. En effet, des mesures atmosphériques de CH_4 et autres composés (CO_2, CO, COVs) ont été effectuées à proximité immédiate de deux stations d'épuration des eaux usées appartenant à Veolia (Valence, 2013 ; Cergy-Pontoise, 2015) et au cœur d'un site de gaz naturel (Juin-Juillet 2014 – en partenariat avec le National Grid) en collaboration avec le National Physical Laboratory (NPL), le CEREA et ARIA Technologies. Nous avons fait le choix de ne pas présenter les résultats issus des campagnes de terrain menées au sein des deux stations d'épuration, en raison de données peu probantes. L'étude complémentaire proposée ici reprend les résultats obtenus au cours de la campagne de mesures réalisée en 2014 au Royaume-Uni.

Des mesures atmosphériques d'espèces gazeuses (principalement CH_4, CO_2, CO, COVs) ont ainsi été effectuées pendant deux semaines au sein d'un site de compression et de distribution de gaz naturel localisé près de Bishop Auckland (Royaume-Uni). Le site de mesure est localisé au sein d'un parc industriel implanté à proximité d'un axe routier important. Cette station comprend deux pipelines (transportant un gaz distinct) connectées à deux compresseurs différents. Les mesures de CH_4 et de COVs ont été réalisées entre le 25 Juin et le 10 Juillet 2014, à une centaine de mètres des principales sources émettrices.

Pour caractériser les fuites fugitives de gaz naturel pouvant émaner de cette installation industrielle, la démarche scientifique suivante a été adoptée. Il a été décidé d'effectuer des prélèvements de gaz naturel "pur" à l'aide de flacons en acier pour évaluer la composition respective du gaz contenu dans chaque pipeline (i). Des mesures (flux et concentrations) en air ambiant (ii) ont également été réalisées. En effet, des mesures de flux de méthane ont été menées dans le cadre de la thèse de Sébastien Ars (LSCE, 2013-2017). Pour cette étude, **les COVs ont été uniquement utilisés comme traceurs additionnels pour mieux caractériser les fuites fugitives de méthane**. Les résultats issus de cette étude n'ont malheureusement pas encore fait l'objet d'un article scientifique (par manque de temps) mais ils devraient être utilisés dans le cadre de la thèse de Sabina Assan (avec une publication associée). Les principaux résultats obtenus ont été présentés au cours d'une session poster à l'occasion de l'EGU (European Geosciences Union) en Avril 2015 (**Annexe B**).

(1) Caractérisation de l'empreinte chimique du gaz naturel contenu dans les 2 pipelines.

Sept flacons en acier de 0.8 L ont été prélevés à proximité immédiate des deux pipelines. La mesure directe des échantillons par le système analytique n'a pas été rendue possible en raison de la rapide saturation du signal émis par le GC-FID (en cas d'injection classique). En vue de mesurer une teneur détectable (plus faible qu'initialement) par l'instrument, une dilution des échantillons a été indispensable. Cette étape analytique a consisté à prélever 500 µl (0.5 ml) de gaz naturel « pur » et de le diluer avec 2 bar (absolus) d'hélium dans un flacon en acier de 2 L. Finalement, le volume d'échantillon final (i.e. 500 µl de gaz dilué accompagné de 50 ml d'hélium) a été injecté à la seringue dans le système analytique et a été analysé dans des conditions opératoires standard.

La composition chimique du gaz naturel des deux pipelines est présentée dans le **Tableau E2.1**.

	Pipeline #1	Pipeline #2
Ethane	74.5 (0.4)	71,6 (0,4)
Ethène	0.0 (0.0)	0,0 (0,0)
Propane	19,6 (0,3)	20,3 (0,1)
Propène	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Iso-butane	1,8 (0,0)	2,2 (0,0)
N-butane	3,0 (0,1)	3,9 (0,1)
Acétylène	0,0 (0,1)	0,0 (0,0)
Iso-pentane	0,4 (0,0)	0,7 (0,0)
N-pentane	0,5 (0,0)	0,7 (0,0)
N-hexane	0,1 (0,0)	0,1 (0,0)
Benzène	0,0 (0,0)	0,1 (0,0)
Toluène	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Autres COVs*	0,2 (0,0)	0,4 (0,0)

Tableau E2.1 – Composition chimique du gaz naturel fourni par les deux pipelines (P1 et P2). Les proportions (en %) sont exprimées de la manière suivante : moyenne (±1σ).

D'après nos analyses, **les alcanes légers constituent la famille chimique majoritaire des émissions liées aux fuites de gaz naturel**. L'éthane (72-74%) et le propane (20 %) apparaissent comme les deux hydrocarbures majeurs du gaz naturel. Des espèces plus lourdes (butanes, pentanes…) sont également émises, et ce à de plus faibles proportions (c.à.d. inférieure à 4 %). Une différence dans les contributions des isomères est notable : les proportions du *n*-butane et *n*-pentane sont légèrement supérieures à celles de l'*iso*butane et de l'*iso*pentane.

La composition chimique en COVs du gaz naturel entre les deux pipelines (P1, P2) est quasi-similaire. Une différence dans la proportion de l'éthane a toutefois été observée (~3%). Distinguer les émissions fugitives de gaz naturel provenant de ces deux pipelines n'est pas une tâche facile mais constituerait toutefois une information importante pour détecter/contrôler ces fuites.

Pour essayer de répondre à cette problématique, il est nécessaire de faire appel à d'autres paramètres qui vont permettre de mieux distinguer les émissions de gaz naturel associées à chacune des deux pipelines (par ex. : Étude de ratios).

Finalement, la composition chimique du gaz naturel mesuré sur ce site industriel est cohérente avec celle qui a été fournie par **Passant N.R. (2002)** et celle que nous avons déterminé pour Paris. Les contributions des espèces chimiques sélectionnées sont à peu près du même ordre de grandeur que celles présentées par **Passant N.R. (2002)**, mais significativement différentes de celles déterminées à partir de notre étude sur Paris (écart estimé entre 6 et 10 %, principalement pour l'éthane et le propane). Cette observation s'explique par **une origine différente du gaz naturel importé** par la France et le Royaume-Uni.

(2) Caractérisation des fuites de gaz naturel à partir de mesures réalisées en air ambiant.

Le **Tableau E2.2** présente le parc instrumental déployé à l'occasion de cette campagne de mesures, ainsi que la date de fonctionnement des appareils, la résolution temporelle des données et leur incertitude analytique associée.

Instruments	Dates	Measured compounds	Time resolution	Uncertainty
CRDS (G2201 Picarro)	06.24.2014 – 07.03.2014 (10 days)	CH_4, CO_2 (+ their corresponding isotopes) H_2O, C_2H_6	1 min.	< 1 % (CH_4)
GCs-FID C_2-C_6 C_6-C_{12} (Chromatotec)	06.24.2014 – 07.10.2014 (17 days)	ALKANES: *Ethane, propane, iso-/n-butane, iso-/n-pentane, n-hexane, 2/3-me pentane, n-heptane, 2/3-me heptane, n-octane, nonane, n-decane* ALKENES: *Ethylene, propene* ALKYNES: *Acetylene* DIENES: *Isoprene* AROMATICS: *Benzene, toluene, ethylbenzene, m-p xylenes, styrene, o-xylene, n-propylbenzene, 1.3.5 TMB, 1.2.4 TMB, 1.2.3 TMB*	30 min.	± 15 %

Tableau E2.2 – Tableau récapitulatif des analyseurs utilisés au cours de la campagne FuME (2014).

Il a été constaté que **l'analyseur Picarro pouvait également mesurer l'éthane (C_2H_6).** La mesure de ce composé avec ce type d'analyseur est récente. Pour évaluer la pertinence de ces acquisitions, les concentrations d'éthane mesurées avec le Picarro ont été confrontées à celles mesurées avec le GC-FID C_2-C_6. Toutefois, il est important de noter que la mesure de ce composé par GC-FID a présenté quelques limitations durant la campagne. Lors d'importants pics d'émissions, il est arrivé que le signal du GC-FID soit saturé à 80 ± 10 ppb maximum. Les points d'observation pour lesquels le signal était saturé ont été invalidés. Les données jugées valides (i.e. celles non impactées par le problème de saturation) ont été conservées et considérées comme valeurs de référence pour évaluer l'écart existant avec les données d'éthane mesurées par le Picarro. Par ailleurs, il a été démontré que les mesures d'éthane fournies par le Picarro étaient sujettes à des interférences avec d'autres composés, tels que la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4) et le dioxyde de carbone (CO_2).

Un important travail instrumental a été réalisé par Sabina Assan (LSCE) pour corriger et calibrer les données. Les principaux résultats de cette étude sont présentés dans **Assan et al. (2017)** (publication acceptée dans le journal *Atmospheric Measurement Techniques (AMT)*, placée en **Annexe A4** de ce manuscrit de thèse).

Les mesures ambiantes ont permis de montrer que le méthane (CH_4) co-variait bien avec les alcanes légers (par ex. : éthane, propane, butanes, pentanes) (**Figure E2.1**) ; ce qui est caractéristique des émissions liées aux fuites de gaz naturel ($0.6 < R^2 < 1.0$).

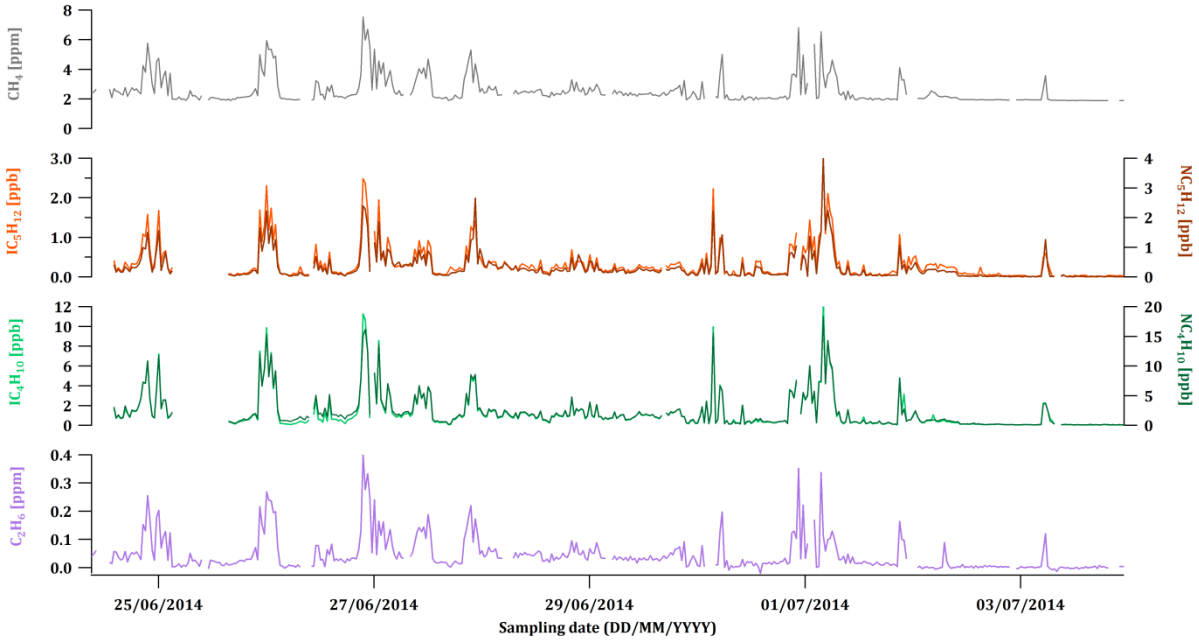
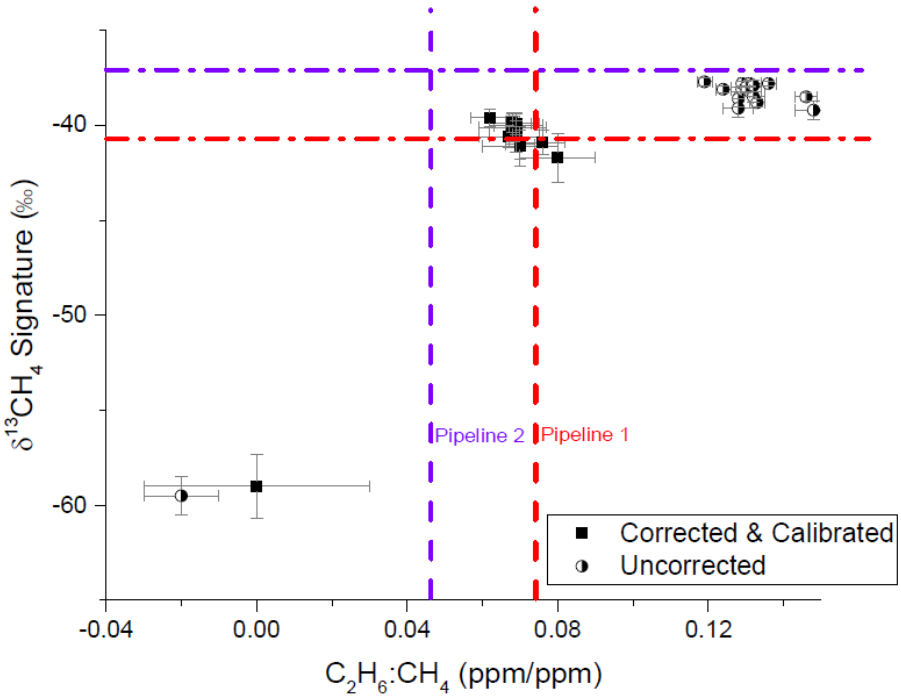


Figure E2.1 – Suivi temporel des concentrations de CH_4 (ppm) et de COV co-émis (pentanes en orange, butanes en vert et éthane en violet, en ppb) durant la campagne FuME-Bishop.

Certains composés co-varient peu avec le méthane (exemple des aromatiques). La présence de tels composés suppose l'existence d'une/de plusieurs source(s) additionnelle(s) (i.e. le trafic routier, l'utilisation de solvants). À partir de ces mesures atmosphériques, une sélection des pics d'émissions (CH_4 et espèces co-émises) a été effectuée dans le but de déterminer si la majorité des évènements était originaire des émissions liées à la Pipeline 1 (P1) et/ou à la Pipeline 2 (P2). Pour les 16 évènements recensés, les ratios C_2H_6:CH_4 et la signature isotopique ont été déterminés (**Figure E2.2**). Nous avons constaté que les ratios C_2H_6:CH_4 différaient significativement entre Pipeline 1 et Pipeline 2 (0.075 $ppm.ppm^{-1}$ et 0.047 $ppm.ppm^{-1}$, respectivement). La **Figure E2.2** montre que la majorité des événements est représentative des émissions liées à la Pipeline 1.

Figure E2.2 – Distribution des 16 événements en fonction de leur ratio C_2H_6:CH_4 et de leur signature isotopique (tiré d'**Assan et al., AMT, 2017**).



Côté COV, nous avons tenté de déterminer la composition gazeuse de chacun de ces événements et de mettre en évidence les ratios qui permettaient de distinguer l'origine des émissions P1 et P2. Il n'a pas été évident d'obtenir des ratios pertinents pour chaque évènement en raison du nombre de points considéré (car le GC-FID nous fournit une donnée toutes les 30 minutes). Pour avoir une régression linéaire valable (et donc un ratio pertinent), il était nécessaire d'avoir plus de 3 points. Les matrices de ratios créées pour chaque événement n'ont pas permis de bien éclaircir la provenance de ces émissions.

Nous avons pu retenir **un ratio IC_5H_{12}:NC_5H_{12}, puisqu'il est considéré comme un bon indicateur des émissions liées au gaz naturel (Gilman et al., 2013)**. Il n'est malheureusement pas assez pertinent pour différencier les deux pipelines (P1 = 0.98 ppb.ppb^{-1} et P2 = 0.94 ppb.ppb^{-1}).

(3) Perspectives scientifiques.

L'étude des ratios C_2H_6:CH_4 a permis de montrer que la majorité des fuites de gaz naturel observées au sein du site était émise par la Pipeline 1 (P1). Nous avons tenté d'utiliser d'autres COVs caractéristiques des émissions liées au gaz naturel (propane, butanes, pentanes) pour confirmer cette distinction. Les divers ratios calculés n'ont pas permis une distinction nette entre P1 et P2 (la composition chimique des deux pipelines étant relativement proche). Pour remédier à cela, des traitements statistiques au biais d'Analyses en Composantes Principales (ACP) (pour lesquels nous avons intégré des mesures de CH_4 et de COVs) ont été initiés. Deux principales composantes apparaissent (à dominante gaz naturel, trafic routier), sans pour autant clairement distinguer les émissions liées à P1 et celles liées à P2. De plus, une analyse préliminaire de répartition de sources par application du modèle *'source-récepteur'* Positive Matrix Factorization (PMF, EPA) a également été réalisée dans le but de caractériser et de quantifier les sources qui affectent notre site-récepteur (i.e. le site gaz naturel). Les sources **gaz naturel** et **trafic routier** ont été identifiées (94 % et 6%, respectivement) à l'aide du modèle PMF. Un travail plus approfondi (estimation du nombre optimal de facteurs, robustesse des profils, évaluation des incertitudes) doit être effectué pour consolider les premiers résultats existants. Ce travail a été repris par Sabina Assan dans le cadre de sa thèse.

Conclusions du chapitre

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons déterminé la composition chimique de 3 sources d'émissions anthropiques (**trafic automobile**, **chauffage au bois**, **utilisation du gaz naturel**) à partir de mesures atmosphériques réalisées en champ proche (i.e. à proximité immédiate de la source d'émission). Ces études ont principalement été réalisées en région parisienne. Des mesures de **gaz naturel** au Royaume-Uni ont également été présentées. Ce travail est nécessaire pour d'une part, expliquer les concentrations ambiantes de COV mesurées pour chaque source émettrice et d'autre part, pour évaluer de manière indépendante les inventaires d'émissions.

Cette approche expérimentale et statistique est d'intérêt puisqu'elle permet de **faciliter l'interprétation des résultats issus de modèles *'source-récepteur'*, qui visent à caractériser les sources de COV et leur contribution relative aux teneurs ambiantes mesurées au sein du site**. L'identification des facteurs issus de l'analyse statistique PMF (Positive Matrix Factorization) appliquée à un jeu de données d'une année (de par des mesures acquises dans le centre de Paris) au cours des deux campagnes MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010) sera plus fiable/pertinente en les confrontant avec les profils de source déterminés dans ce chapitre. Les profils des facteurs de l'analyse PMF peuvent (i) soit présenter une composition chimique similaire à celle établie en champ proche pour une source spécifique donnée, (ii) soit mettre en évidence des traceurs spécifiques d'une source particulière ; ce qui facilite l'identification des différents facteurs.

CHAPITRE IV

Analyse du comportement temporel des COV en région IDF

Sommaire du Chapitre IV

I- Présentation des sites de l'étude 164

II- Représentativité des sites de mesures 166

III- Météorologie et transport 167

3.1- Conditions météorologiques 167

3.2- Origine des masses d'air 173

IV- Analyse des indicateurs de qualité de l'air 175

V- Description de la base de données COV 178

VI- Caractérisation des niveaux de COV à Paris 179

6.1- Analyse des teneurs ambiantes 179

6.2- Étude du Potentiel de Formation d'Ozone (PFO) des COV mesurés 183

6.3- Comparaison des niveaux observés avec la littérature 186

6.4- Étude des profils saisonniers et diurnes des COV 188

VII- Identification des sources de COV à partir d'une étude de corrélation 196

Conclusions du chapitre 200

Ce quatrième chapitre propose une étude de caractérisation de la variabilité spatio-temporelle des COV mesurés en air ambiant dans le centre de Paris durant les projets de recherche MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010). Dans le cadre de cette thèse, je n'ai aucunement participé à la réalisation de ces mesures expérimentales (car antérieures à la thèse). J'ai été néanmoins tout particulièrement investie dans l'analyse et le traitement statistique des jeux de données acquis au cours de ces deux campagnes intensives, de même que l'interprétation scientifique qui en résulte. La valorisation des résultats présentés dans ce chapitre a conduit à la publication d'un article scientifique dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) en septembre 2016. Celui-ci est placé en **Annexe A1** de ce manuscrit. Le choix de placer l'article en Annexe plutôt que dans le corps principal du texte a été fait, d'une part pour une meilleure lisibilité du manuscrit et d'autre part, pour fournir une vue plus exhaustive des résultats liés à cette première étude.

Dans ce chapitre, il s'agira également de mettre en évidence les principaux déterminants (émissions, chimie, transport) qui régissent les variabilités observées des COV mesurés au cours de ces deux campagnes de mesures intensives. Cette analyse s'appuie sur de nombreuses données recueillies entre Janvier et Novembre 2010, dont des données météorologiques (température, rayonnement solaire, direction et vitesse de vents…) ou encore des teneurs de composés gazeux (CO, NO, COVs…) et particulaires. L'étude des déterminants est une étape cruciale à la caractérisation des sources de COV (Cf. **Chapitre V**).

I- Présentation des sites de l'étude

Dans le cadre de cette étude, deux principaux sites de mesure localisés dans le centre de Paris ont été considérés. La localisation géographique de chaque station est présentée en **Figure 42A**.

Dans le cadre du projet européen EU-F7 MEGAPOLI (Megacities : Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation (http://www.megapoli.info, 2007-2011), une campagne de terrain intensive a été réalisée du 15 Janvier au 16 Février 2010 au Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) (**Baklanov et al., 2010 ; Beekmann et al., 2015**). Le LHVP (48°82'N, 02°35'E, 15 m[7]) est situé dans le 13ème arrondissement de Paris en bordure du parc de Choisy, à environ 400 mètres de la Place d'Italie (Place où se concentrent centres commerciaux et grands boulevards). Le site instrumental a été implanté sur le toit du LHVP (**Figure 42B**).

Dans le cadre du projet français PRIMEQUAL-FRANCIPOL : Impact de la pollution longue distance sur les particules et leurs précurseurs gazeux à Paris et en Île-de-France (http://www.primequal.fr; 2010-2013), une importante campagne de mesure a été réalisée du 24 Mars au 22 Novembre 2010. Le site principal retenu a été le LHVP pour la mesure de certains composés gazeux (CO, NH_3, HCl, HONO, HNO_3, SO_2, COV par PTR-MS) et particulaire (BC). Les mesures de COV par GC-FID ont été réalisées dans le parc-jardin des Halles (48°51'N, 02°20'E, 2.7 m[7]) (**Figure 42C**). Ce site de mesure est situé dans le 1er arrondissement de Paris, à environ 2 kilomètres au nord du LHVP. Ce site est opéré par le réseau de surveillance de la qualité de l'air en Île-de-France AIRPARIF depuis 2003. Pour cause de travaux, cette station de mesures a été fermée en Décembre 2010 et transférée au siège d'Airparif, au 4 rue Crillon (4ème arrondissement de Paris).

Le **Tableau 12** résume les caractéristiques spécifiques liées aux mesures de COV au sein des deux stations (coordonnées, campagnes de mesures impliquées, techniques analytiques mises en place).

Tableau 12 – Tableau récapitulatif des sites et instrumentation (pour la mesure des COV) mise en place durant les campagnes MEGAPOLI et FRANCIPOL en 2010.

Site	Coordonnées	Campagnes de mesures	
LHVP	48°82'N – 02°35'E	MEGAPOLI (J-F 2010) FRANCIPOL (M-N 2010)	GC-FID + PTR-MS PTR-MS
Station Les Halles	48°514N – 02°20'E	FRANCIPOL (M-N 2010)	GC-FID

LHVP = Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris.
J-F 2010 = Janvier - Février 2010 (Période MEGAPOLI) M-N 2010 = Mars-Novembre 2010 (Période FRANCIPOL)

[7] Correspondant à la hauteur de prélèvement des mesures

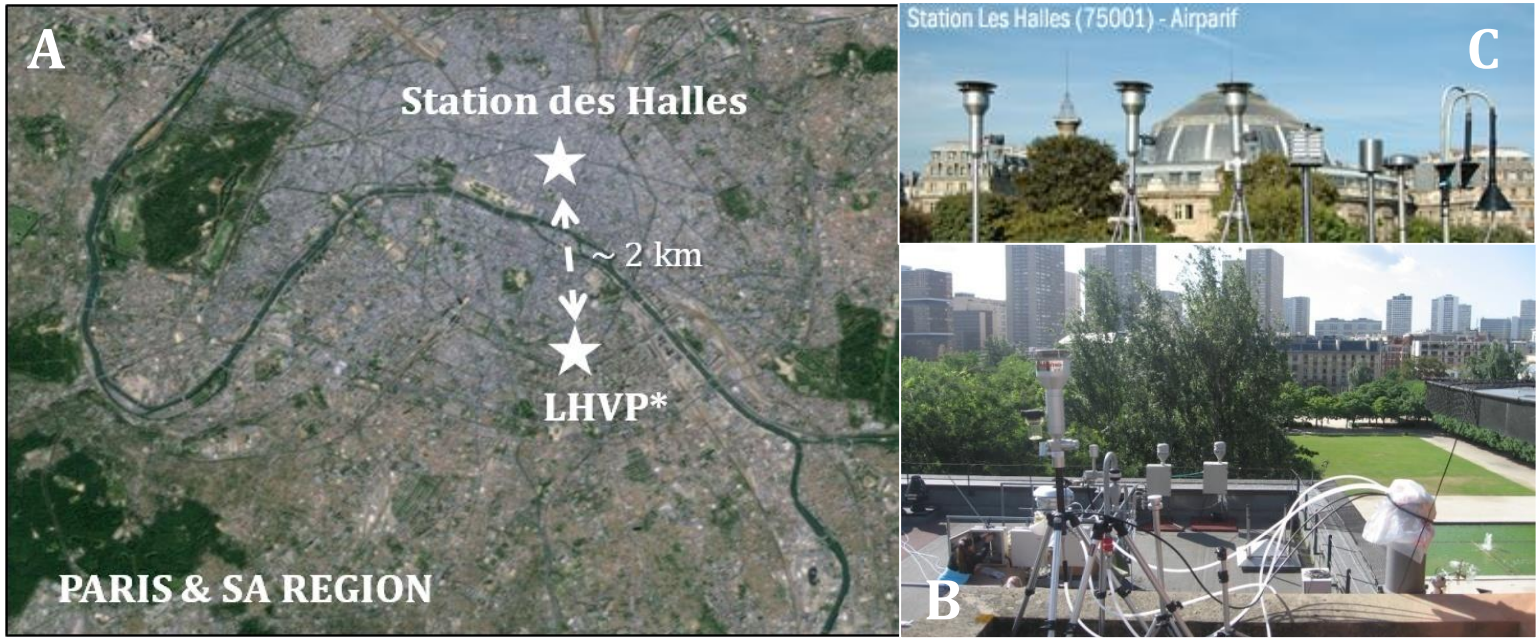


Figure 42 – (A) Localisation géographique des sites de mesure LHVP* et la Station des Halles ;
(B) - Toit terrasse du LHVP* ; (C) – Têtes de prélèvement des instruments installés à la Station Les Halles.
* Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris

II- Représentativité des sites de mesures

La considération de ces deux stations pose la question de la représentativité des sites de mesures impliqués dans cette étude. Il est évident que les concentrations mesurées à chaque station ne soient pas exactement les mêmes (bien que du même ordre de grandeur) puisqu'elles sont contrôlées par une multitude de facteurs spécifiques qui diffèrent selon l'endroit des mesures (émissions, spécificité du site). Il est alors important de s'assurer que la typologie des deux sites que nous considérons dans cette étude puisse être la même pour une analyse/interprétation pertinente des données.

Le site LHVP et la station des Halles (deux stations de surveillance de qualité de l'air en région parisienne) sont classés en **sites urbains de fond** (**Favez et al., 2007 ; Sciare et al., 2010 ; Gros et al., 2011**). Selon la **directive CE/50/2008**, cette typologie de station doit répondre à **deux principaux critères de sélection** : (1) la densité de population est d'au moins 4 000 habitants par km² au sein d'un radius de 1 km de la station et (2) le site de mesure ne se trouve pas à proximité d'axes routiers majeurs (il doit être localisé à minima à 300 mètres d'un axe routier majeur). La situation géographique de ces sites est idéale pour l'étude de la pollution de fond de la Ville de Paris – ce à quoi s'intéressent les projets MEGAPOLI et FRANCIPOL. Cette caractérisation de typologie de site peut être confirmée en étudiant le ratio NO/NO_2. NO est un composé connu pour être principalement émis par la source véhiculaire alors que NO_2 est un composé ayant une importante fraction secondaire. Pour considérer une station de mesure comme un site urbain de fond, **le ratio R entre les rapports de mélange moyens NO et NO_2 doit être inférieur à 1.5 ppb.ppb^{-1}** (**Mathé, 2010**).

À partir des mesures de NO et de NO_2 fournies par Airparif pour les stations PA13 (correspondant au LHVP) et PA01H (correspondant à la Station Les Halles), un ratio NO/NO_2 a été calculé pour les deux sites au cours de l'année 2010. Un ratio proche NO/NO_2 a été observé : 0.40 ppb.ppb^{-1} (LHVP) et 0.38 ppb.ppb^{-1} (Les Halles). Les ratios NO/NO_2 calculés pour les années 2008 et 2009 (0.45 ± 0.01 ppb.ppb^{-1} (LHVP) et 0.48 ± 0.01 ppb.ppb^{-1} (Halles)) montrent qu'ils sont assez stables dans le temps.

Puisque les ratios NO/NO_2 sont cohérents entre 2008 et 2010 (au vu de la représentativité temporelle) entre les deux stations et que ces derniers sont inférieurs à 1.5 ppb.ppb^{-1}, nous pouvons conclure et confirmer que **ces deux sites de mesure (LHVP et Les Halles) correspondent à une même typologie de stations, à savoir d'être considérés comme des sites urbains de fond**.

III- Météorologie et transport

3.1- Conditions météorologiques

Les paramètres météorologiques sont des déterminants *clés* qui conditionnent la variabilité temporelle des composés organiques gazeux. L'évolution des différents paramètres météorologiques (température, humidité relative, précipitations, rayonnement solaire, direction et vitesse de vent) obtenus sur l'ensemble de l'année 2010 (représentant conjointement les campagnes MEGAPOLI Hiver et FRANCIPOL) est représentée en **Figures 43 et 44**.

L'hiver 2010 est marqué par de faibles températures (inférieures à 0°C) pouvant atteindre jusqu'à 10°C maximum. Les températures augmentent progressivement au printemps, à l'été et peuvent atteindre jusqu'à 30°C en Juillet. Les températures observées se sont avérées comparables aux valeurs-standard déterminées par Météo-France (http://meteofrance.com), avec toutefois **un hiver froid hors du commun** (**Bressi et al., 2013** – Figure S1a). Les températures enregistrées en Janvier et Février 2010 ont été comprises entre -2°C et -3.5°C en dessous des valeurs normales (**Baudic et al., 2016** – S3). Plusieurs vagues de froid bien marquées et accompagnées par des chutes de neige inhabituelles ont fréquemment touché la région parisienne ; ce qui explique ainsi les fortes anomalies de températures rencontrées durant cet hiver 2010.

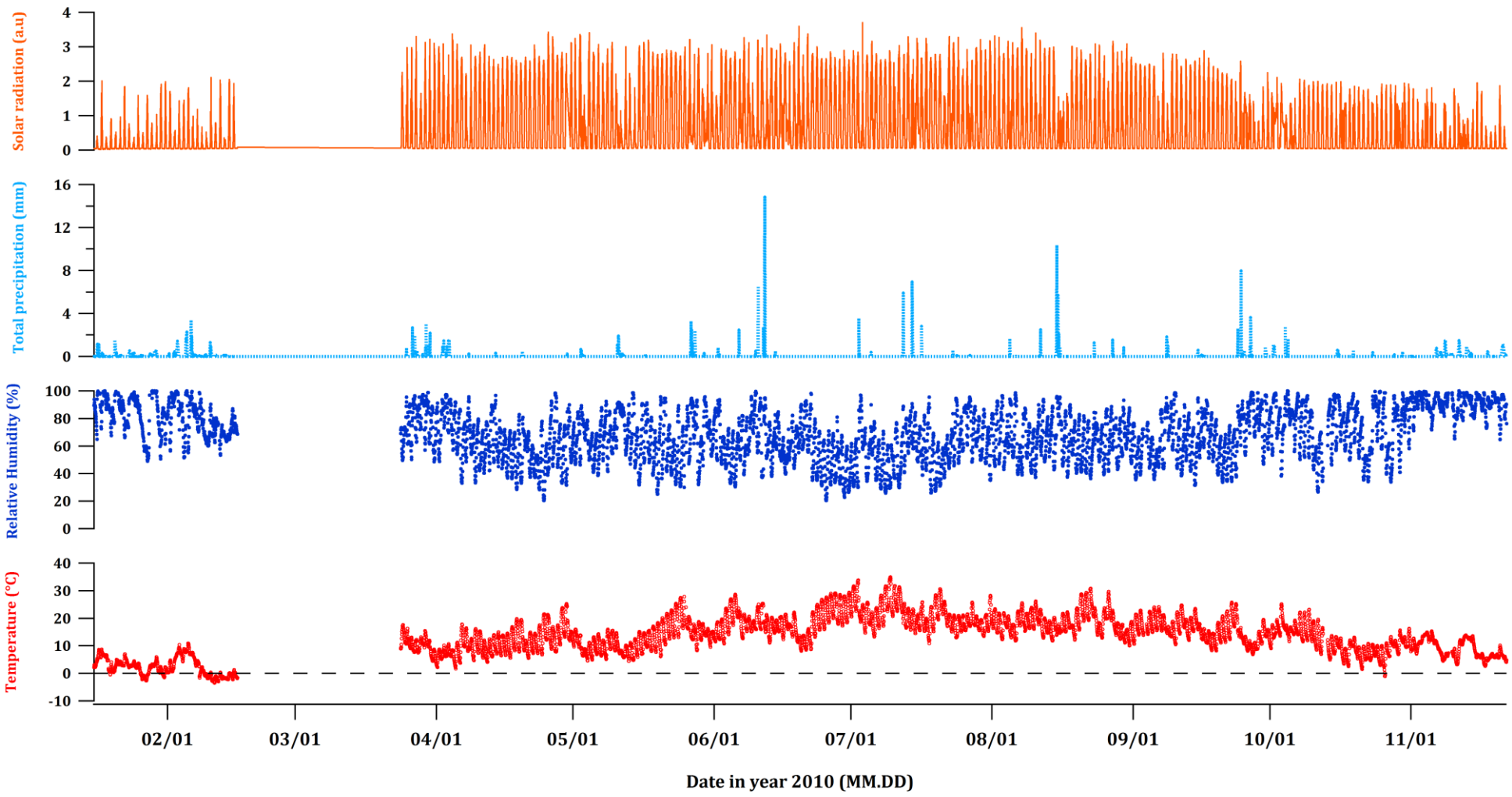


Figure 43 - Évolutions temporelles des paramètres météorologiques
(température, humidité relative, précipitations totales, exposition solaire) mesurés à la Station météorologique Paris Montsouris durant l'année 2010.
Légende: °C (degré Celsius), %, mm (millimètres) ; a.u (unité arbitraire)

L'évolution de l'humidité relative (min. 20 % en été et max. 100 % à l'automne et à l'hiver) anti-corrèle avec celle de la température. Une forte périodicité hiver/été, et plus spécifiquement jour/nuit (non montrée ici) est observée. L'occurrence des précipitations (370 mm au total sur l'année) est en accord avec l'évolution de l'humidité relative. Elles se répartissent de manière variable sur l'année, avec cependant une fréquence des pluies plus marquée entre Juin et Août 2010. L'évolution de l'ensoleillement est également en accord avec celle de la température (plus importante en été).

La **Figure 44** présente l'évolution temporelle de la direction (°) et la vitesse du vent ($m.s^{-1}$) au cours de l'année 2010. Nous constatons que la majorité des vents (dont la vitesse est supérieure à 5 $m.s^{-1}$) est comprise entre 200 et 300° (i.e. secteurs Sud-Ouest à Nord-Ouest caractéristiques d'un régime océanique perturbé) ; ce qui est en accord avec les roses de vents mensuelles présentées en **Figure 45**.

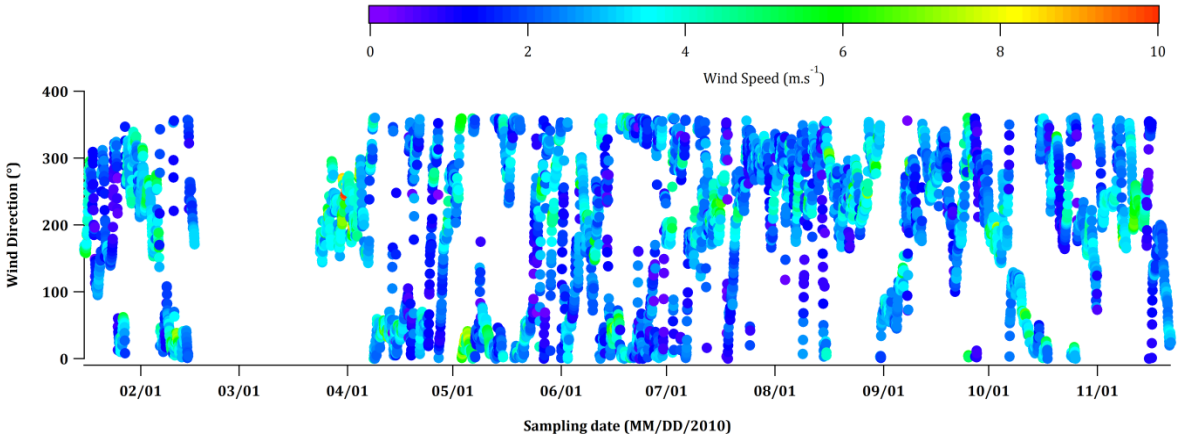
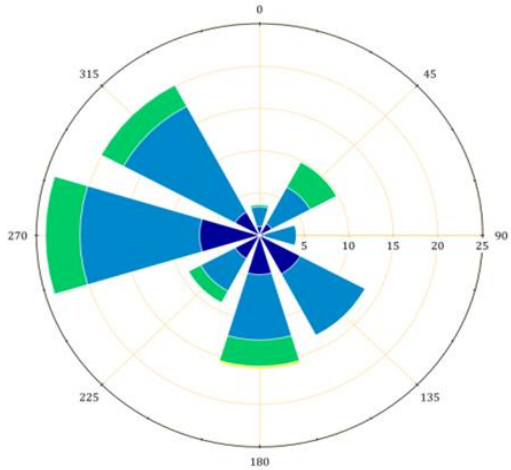


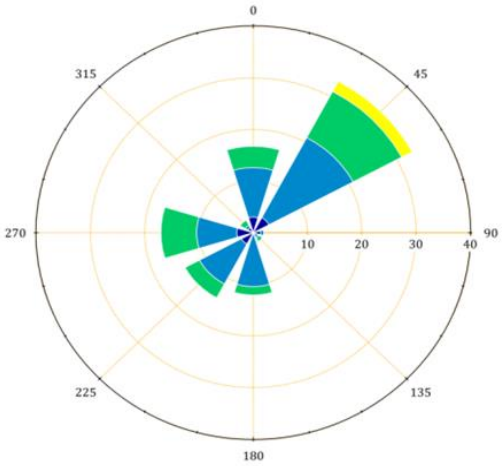
Figure 44 - Évolution temporelle de la direction (°) et de la vitesse ($m.s^{-1}$) du vent sur l'ensemble de l'année 2010.

Ces roses de vents mensuelles confirment bien une occurrence des vents dominants en provenance des secteurs Sud Sud-Ouest, Ouest et Nord-Ouest pour les mois de Janvier, Mars et de Juillet à Novembre 2010 (soit 7 mois sur 11 considérés). Ces secteurs de vents sont typiquement **représentatifs d'une pollution d'origine locale/régionale** (**Gros et al., 2011 ; Gaimoz et al., 2011 ; Petit et al., 2015**). Dans une moindre mesure, nous observons également que les sites-récepteurs ont été sujets à des vents en provenance des secteurs Nord et Nord-Est pendant les mois de Février et d'Avril à Juin 2010. Ces secteurs de vents sont quant à eux associés à **une pollution d'origine continentale importée depuis l'Est de la France, le Benelux ou encore l'Allemagne**.

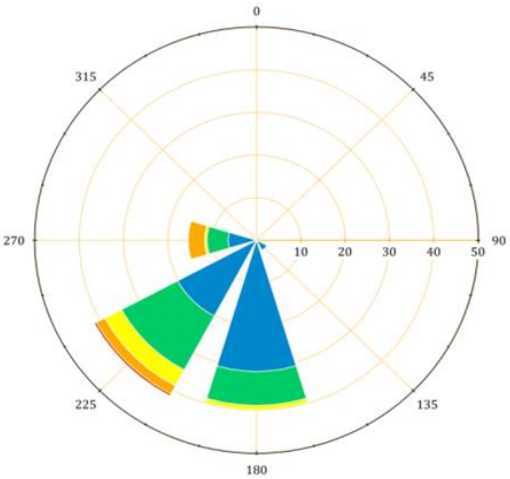
(a)-January



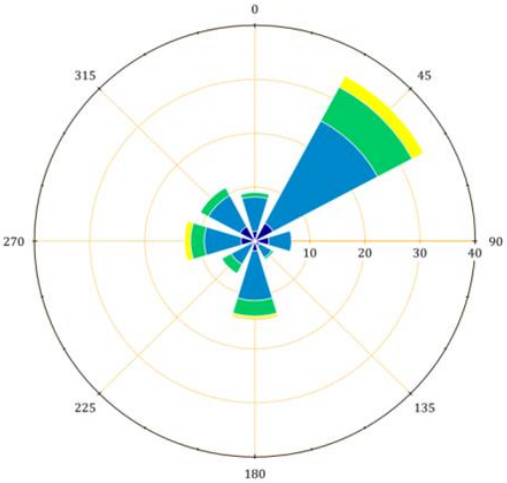
(b)-February



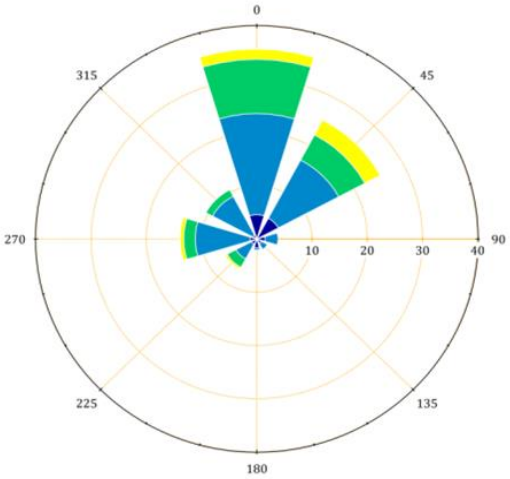
(c)-March



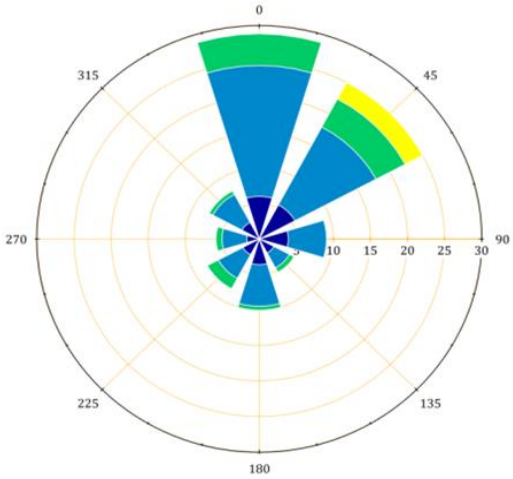
(d)-April



(e)-May



(f)-June



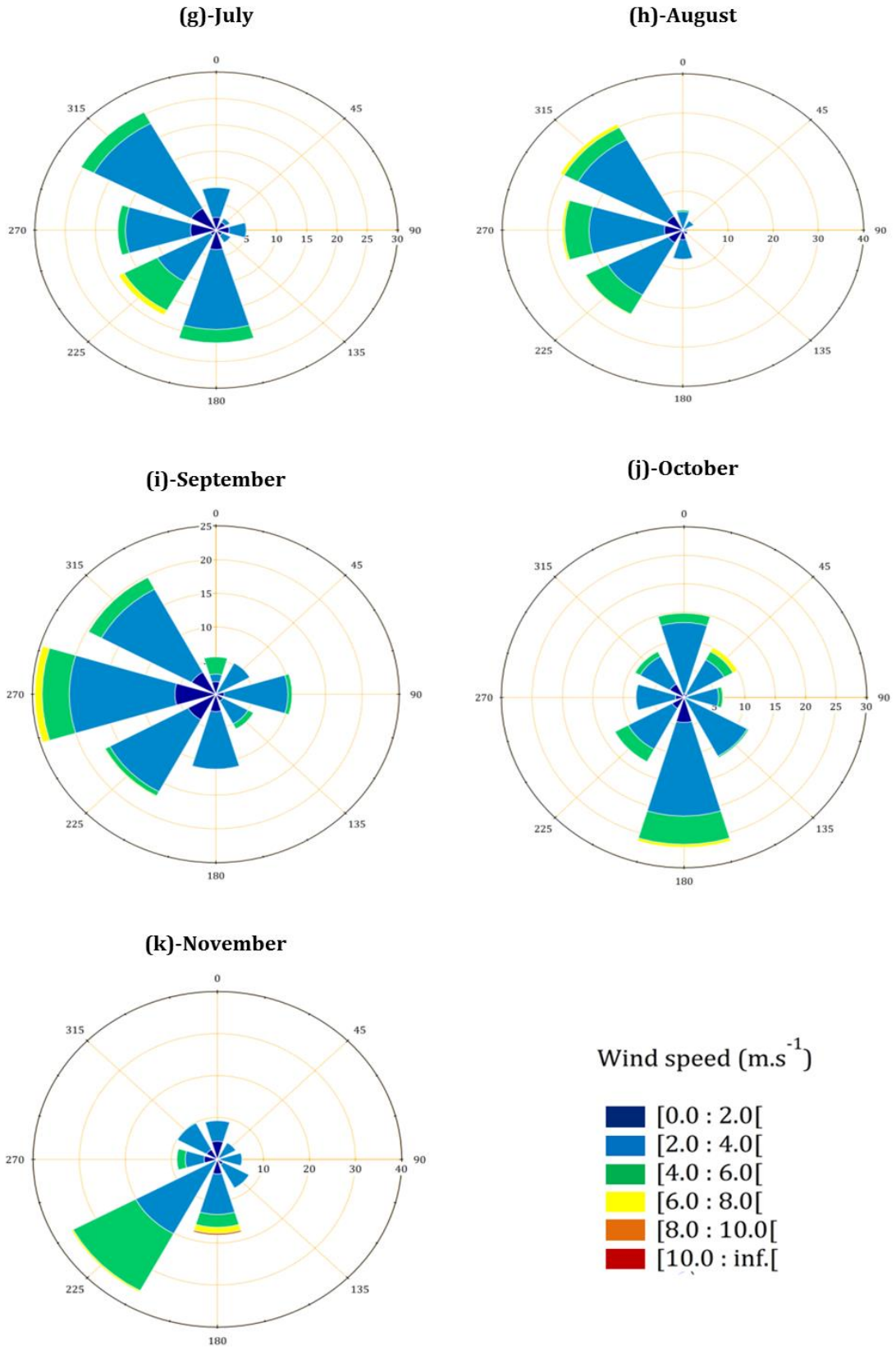
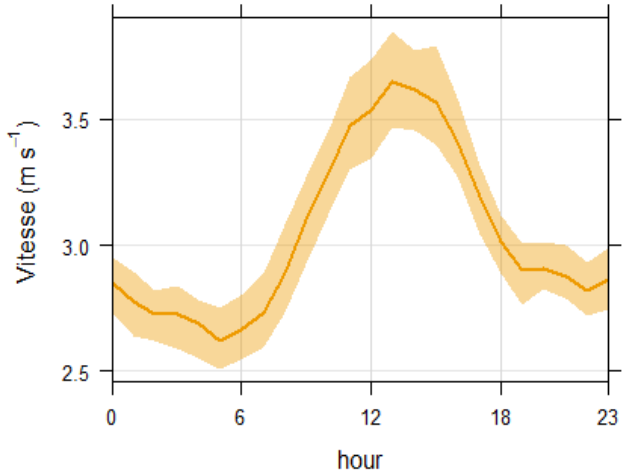


Figure 45 - Roses de vents de (a) Janvier à (k) Novembre 2010.
Les azimuts 0 (360), 45, 90, 135, 180, 225, 270 et 315 (exprimés en °) correspondent aux principaux points cardinaux et collatéraux (N, NE, E, SE, S, SO, O, NO). L'axe radial représente l'occurrence des vents (%).



L'évolution journalière moyenne de la vitesse du vent est représentée en **Figure 46**. La nuit, les vents sont plus faibles qu'en journée ; ce qui implique une plus faible dispersion et par conséquent, une accumulation des polluants.

Figure 46 - Profil journalier moyen de la vitesse du vent (m.s^{-1}) mesurée à la station Paris-Montsouris.

La variabilité diurne de la hauteur de la Couche Limite Atmosphérique (CLA) suit intimement celle de la vitesse du vent (**Figure 47**). L'évolution de la hauteur de la CLA varie toutefois selon les saisons. Durant la journée, la CLA peut se déployer jusqu'à 800 m en hiver et jusqu'à 1 600 m au printemps et à l'été. Cette variabilité saisonnière/journalière influe bien évidemment sur la dispersion des polluants et par conséquent, sur les concentrations ambiantes de COV.

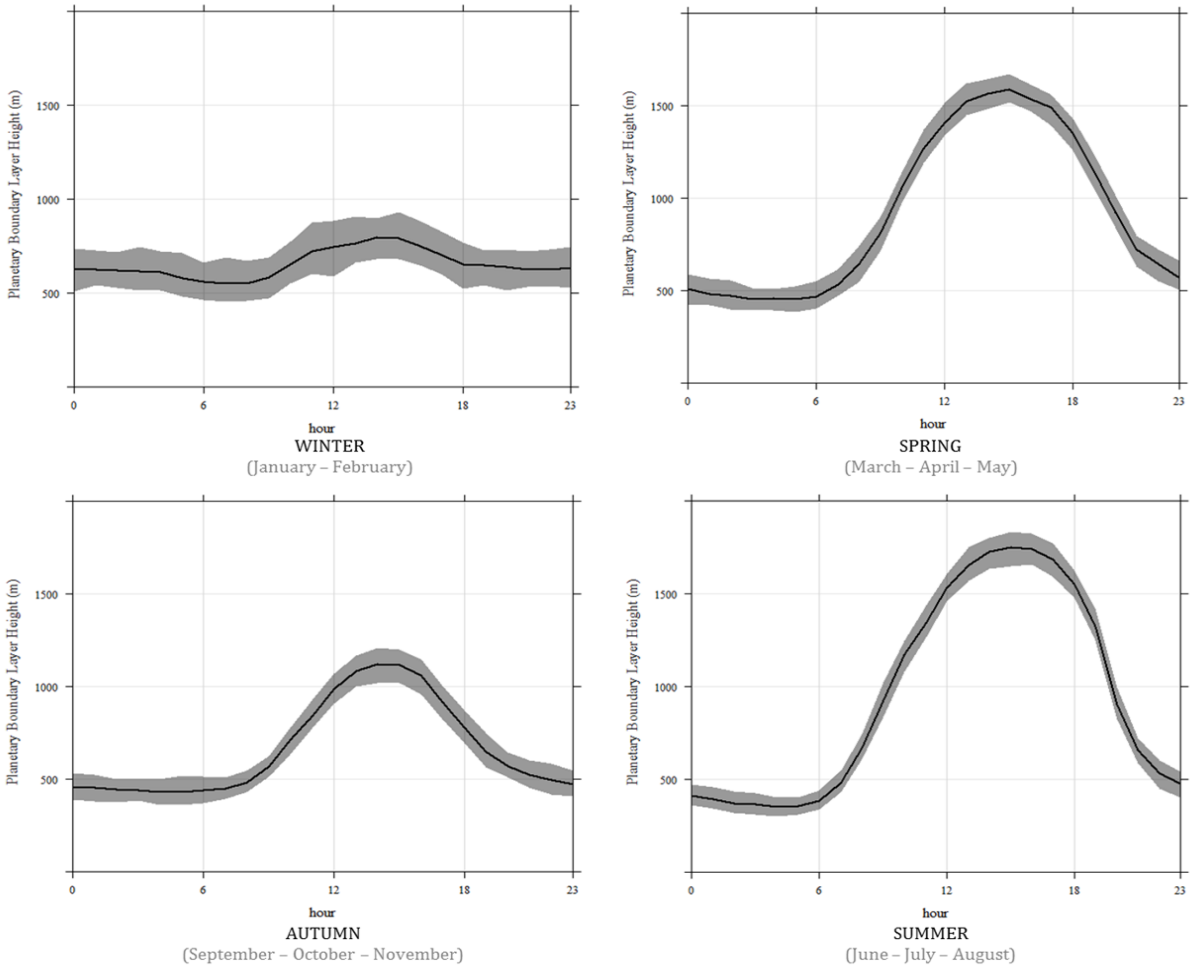


Figure 47 – Évolution journalière de la hauteur de la Couche Limite Atmosphérique (CLA) par saison.
Source : données Météo-France pour la station Paris Montsouris

3.2- Origine des masses d'air

Si l'étude des roses de vents mensuelles permet de mettre en évidence l'importance des vents dominants en provenance du secteur Ouest, une attention toute particulière a également été portée à l'analyse de l'origine des masses d'air affectant le site-récepteur pour avoir plus de précisions quant à leur parcours à plus grande échelle. Pour ce faire, 2 164 rétro-trajectoires de 5 jours ont été calculées sur un intervalle de 3 heures à l'aide du modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (**Stein et al., 2015**) par Jean-Eudes Petit (LSCE/INERIS/Air Lorraine) sur toute la campagne. Les rétro-trajectoires ont été fixées pour Paris (49°02'N, 02°53'E) à une altitude de 500 mètres.

Pour une meilleure lisibilité des résultats, un algorithme de classification des masses d'air a été utilisé pour regrouper les trajectoires calculées par le modèle en fonction de leur direction, leur vitesse et leur altitude respective (Spotisse **and Bottenheim, 1995 ; Sauvage et al., 2009**). Les coordonnées du point final de chaque rétro-trajectoire *xyz* (latitude, longitude, altitude) ont été utilisées comme données d'entrée pour effectuer le classement. Pour déterminer le nombre optimal de clusters/groupes (*N*), l'évaluation du pourcentage de changement dans la Variance Spatiale Totale (TSV) en fonction du nombre de clusters a été menée (**Figure 48**). Le nombre de clusters égal à 4 a été retenu (où TSV max. = 70%).

Les résultats issus de cette analyse de catégorisation des rétro-trajectoires sont présentés en **Figure 49**. Suite à cette étude, nous pouvons conclure que Paris est majoritairement influencée sur l'ensemble de l'année par des masses d'air originaires de l'Ouest (ca. 62 % relatif aux clusters 1 + 2) avec des influences d'air marin propre en provenance de l'Océan Atlantique. Cette origine des masses d'air est typiquement représentative d'une pollution d'origine locale/régionale (**Gros et al., 2011 ; Gaimoz et al., 2011 ; Dolgorouky et al., 2012 ; Petit et al., 2015**). Nous remarquons également que Paris peut être influencée, et ce dans une moindre mesure, par des masses d'air du Nord-Est (26 %) en provenance de l'Est de la France, du Benelux et du Nord de l'Allemagne - des régions fortement émettrices de polluants atmosphériques. Cette seconde origine des masses d'air illustre plus particulièrement **un import continental de polluants à longue durée de vie**. Les masses d'air originaires du Nord (en passant par le Royaume-Uni et le Nord de la France) peuvent également affecter notre site d'étude (11 %). Les masses d'air en provenance de l'Ouest (qu'elles soient représentatives d'un transport à courte distance ou à longue distance) circulent généralement en été (32 %) et à l'automne (41 %) alors que les masses d'air du Nord-Est sont fréquentes en hiver (34 %) et plus particulièrement à l'automne (40 %) ; un résultat qui est en accord avec notre étude de roses de vents.

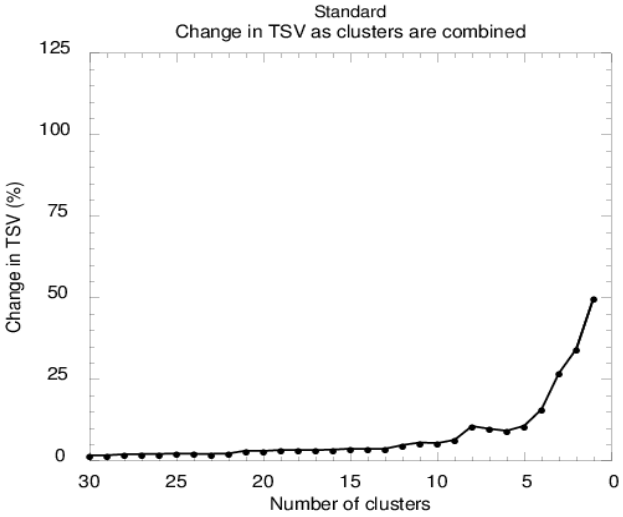
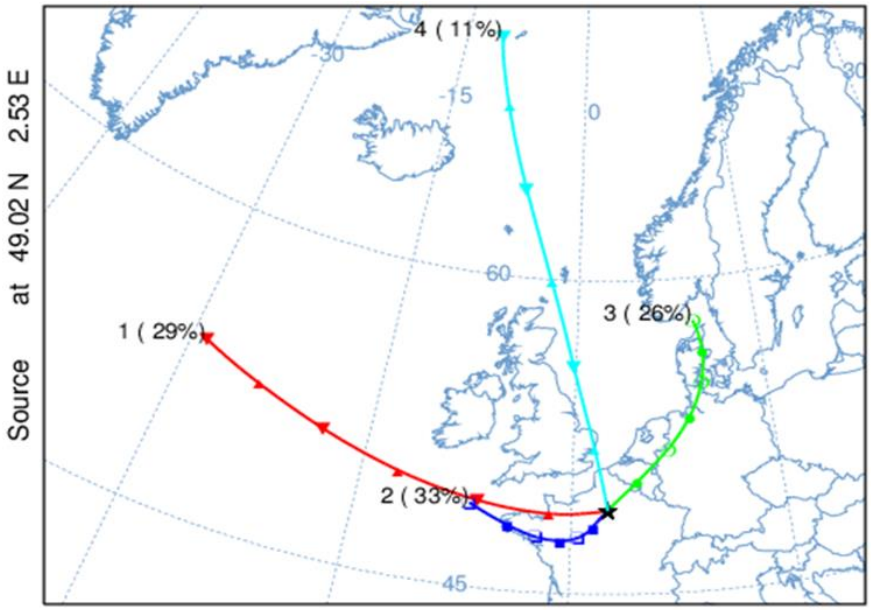


Figure 48 - Détermination du nombre optimal de facteurs/groupes pour le *clustering* des rétro-trajectoires



Cluster CL#	Air mass origins	Year (J-N)	Winter	Spring	Summer	Autumn
CL#1	LRT (West)	29 %	24 %	25 %	32 %	32 %
CL#2	SRT (West)	33 %	29 %	25 %	41 %	33 %
CL#3	Continental influences (NE)	26 %	34 %	39 %	19 %	22 %
CL#4	North	11 %	13 %	11 %	8 %	12 %

LRT: Long Range Transport
SRT: Short Range Transport

Figure 49 – Rétro-trajectoires moyennes obtenues après une analyse de *clustering*.
La contribution relative de chaque cluster est exprimée en pourcentage sur l'année (J-N) et pour chaque saison.

IV- Analyse des indicateurs de qualité de l'air

Le **Tableau 13** résume les concentrations moyennes mesurées en monoxyde d'azote (NO), en monoxyde de carbone (CO) et en l'ozone (O_3) par saison et sur l'ensemble de l'année 2010. Les variabilités saisonnières et diurnes de ces trois composés sont présentées en **Figure 50**.

Connus pour être d'excellents traceurs de combustion (trafic et chauffage au bois), NO et CO présentent des maximums de concentrations en hiver et à l'automne alors que les plus faibles concentrations sont observées en été (**Figures 50A et 50B**). Ces faibles teneurs peuvent s'expliquer par la présence de réactions photochimiques intenses (associées à un ensoleillement plus important) combinée à un mélange vertical atmosphérique plus important (dû à une hauteur de la CLA plus élevée) en été comparé aux autres saisons. Cette variabilité saisonnière est également liée à l'intensité des émissions du chauffage au bois en hiver (CO et NO co-émis). Les teneurs élevées de NO sont observées entre 06 h et 12 h (maximum à 09 h). Contrairement à NO, le cycle journalier du CO est caractérisé par un profil *double vague*, avec un pic d'émissions le matin (07 h – 10 h atteignant son maximum à 09 h) et en fin d'après-midi (16 h – 21 h). Ces maximums de concentrations en NO et CO correspondent typiquement aux périodes de pointe/rush du trafic automobile. Les concentrations de CO sont plus faibles le soir que celles observées le matin. Cette variation est conditionnée d'une part, par un trafic moins intense le soir (retours plus dispersés) et d'autre part, par une hauteur de la CLA plus élevée durant l'après-midi (Cf. **Figure 47**) ; ce qui induit des phénomènes de dilution et de dispersion plus importants des polluants en fin de journée. Après 21 h, les niveaux de CO restent encore élevés, et ce en raison de 3 facteurs différents : (1) des émissions importantes liées aux activités trafic et chauffage au bois, (2) des réactions photochimiques peu intenses durant la nuit et (3) la présence de dynamiques atmosphériques peu actives (i.e. faible vitesse de vent, faible hauteur de la CLA conduisant ainsi à une accumulation dans l'atmosphère du CO et d'autres espèces co-émises). Le pic du soir n'est pas observé pour NO puisque NO est titré par l'ozone (polluant secondaire dont les concentrations maximales sont observées en fin d'après-midi) (**Figure 50C**).

L'ozone présente des concentrations importantes au printemps et à l'été. Polluant secondaire, l'ozone dépend fortement d'une part, de la disponibilité des composés précurseurs (i.e. NO_x (NO + NO_2), CO et COV) et d'autre part, des conditions météorologiques (fort ensoleillement et températures supérieures à 30°C). À titre d'illustration, les séries temporelles de l'ozone, de la fréquence de photolyse du dioxyde d'azote (JNO_2) et la température pour une semaine au mois de Juillet 2010 sont présentées en **Figures 51 et 52**. En été, nous constatons que l'ozone co-varie plutôt bien avec le paramètre JNO_2 et la température ambiante (avec toutefois un léger décalage) ; ce qui confirme l'origine secondaire de ce polluant. L'ozone présente une périodicité nuit/jour bien marquée. Le matin (07 h – 10 h), l'ozone est titré par les NO_x (NO réagit avec O_3 pour former du NO_2). Les niveaux les plus élevés d'ozone sont atteints en fin de journée (16 h – 18 h), au moment où l'activité

photochimique est à son maximum. Dès 23 h, le minimum nocturne est observé en raison de l'absence de production photochimique (plus d'ensoleillement, baisse des températures) et du dépôt au sol.

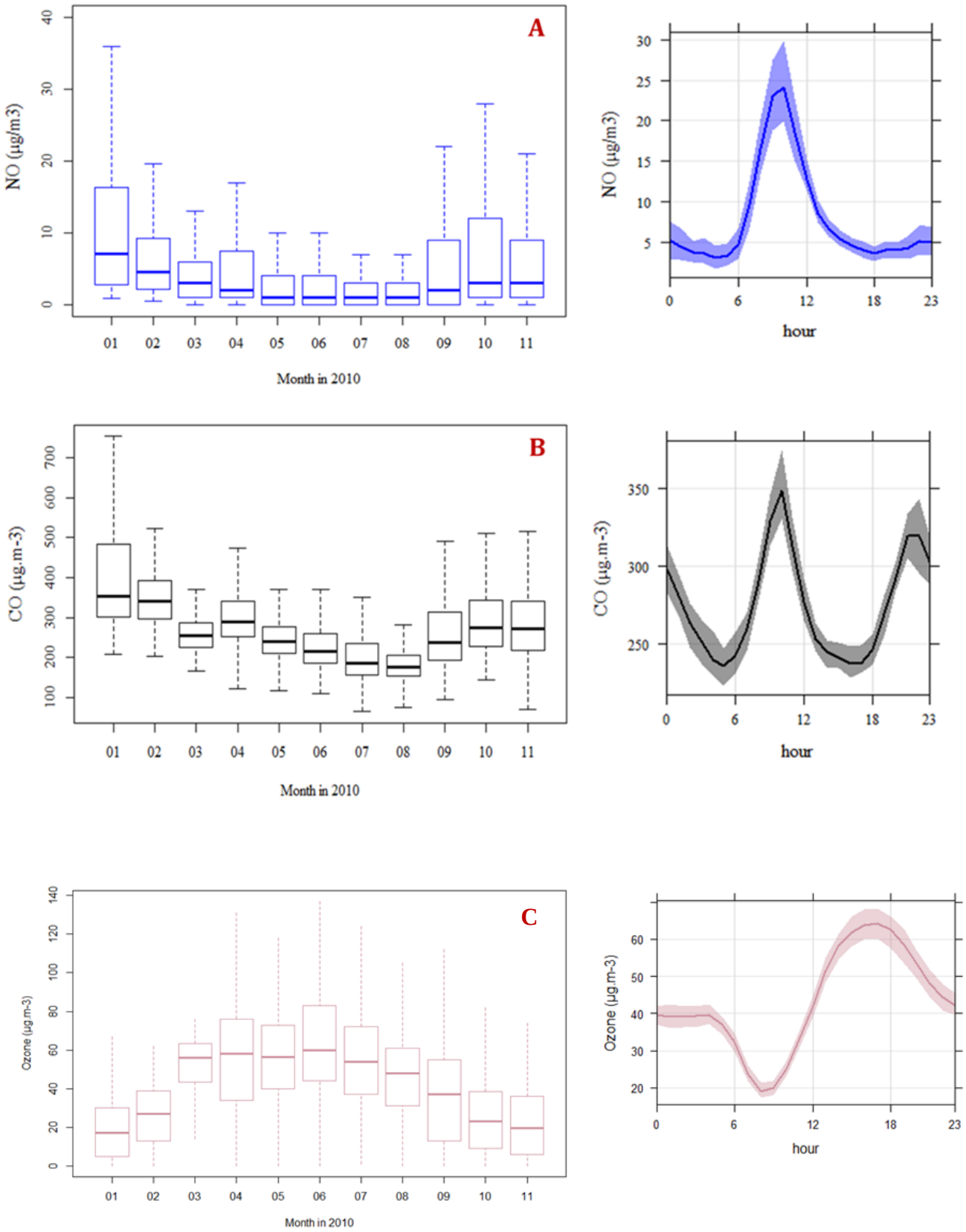


Figure 50 – Profils saisonniers (à gauche) et journaliers (à droite) de NO (A), CO (B) et O_3 (C). Les concentrations sont exprimées en µg.m^{-3}.

Tableau 13 – Teneurs en CO (en ppb), NO et O_3 (en µg.m^{-3}). Les valeurs sont exprimées de la manière suivante : moyenne (écart-type)

	Hiver	Printemps	Eté	Automne	Année
NO	11 (16)	6 (13)	4 (8)	13 (31)	8 (20)
CO	324 (97)	243 (87)	182 (77)	256 (126)	236 (108)
O_3	23 (16)	55 (26)	56 (31)	28 (22)	43 (29)

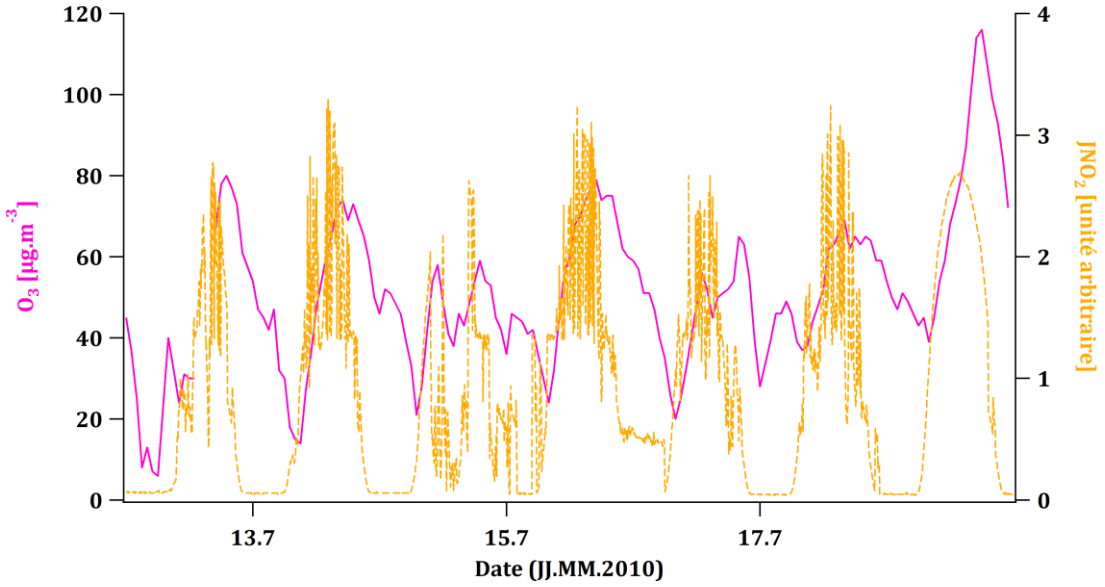


Figure 51 - Séries temporelles de l'ozone (rose) et du JNO_2 (orange pointillé) sur 1 semaine au mois de Juillet 2010

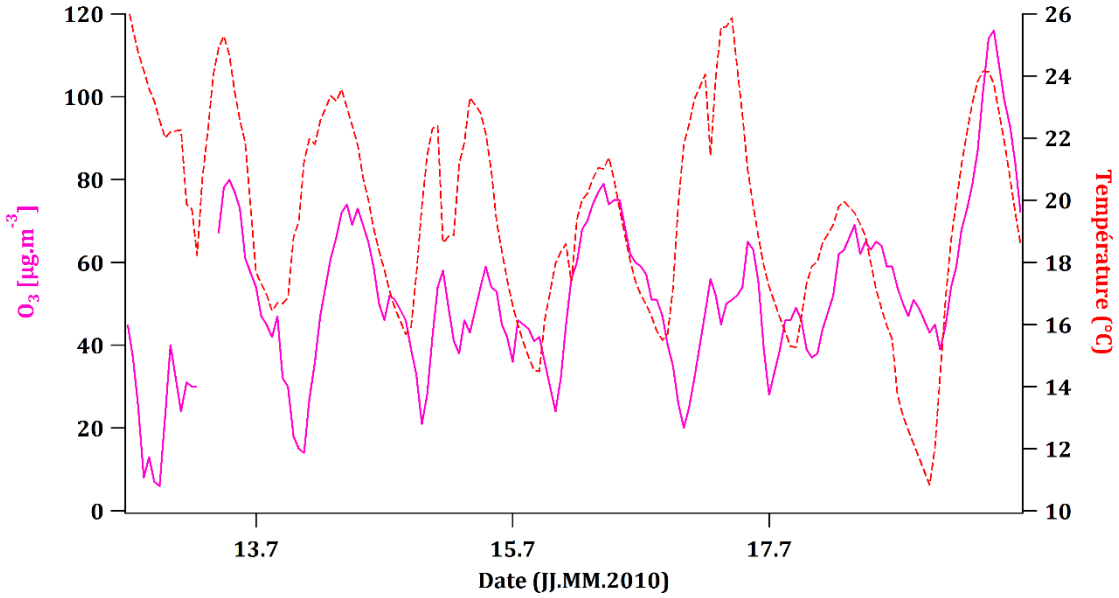


Figure 52 - Séries temporelles de l'ozone (rose) et de la température (rouge pointillé) sur une semaine au mois de Juillet 2010.

V- Description de la base de données COV

À partir des campagnes de mesures MEGAPOLI Hiver (Janvier-Février 2010) et FRANCIPOL (Mars à Novembre 2010), deux jeux de données COV bien distincts ont pu être constitués. Ces derniers ont la particularité de (presque) couvrir toute l'année 2010 (soit 11 mois sur 12), d'où notre volonté de combiner les deux jeux de données pour n'en former qu'un seul (n = 6 445 échantillons). Ce choix a été justifié d'une part, en raison de la typologie commune des deux sites de mesure (Cf. **Section 2** de ce chapitre) et d'autre part, pour le bon accord obtenu entre les résultats issus de l'application respective du modèle PMF sur les jeux de données MEGAPOLI-FRANCIPOL et FRANCIPOL (Cf. **Annexe A2, Section S1.2**). Ce choix a également été porté par le souhait d'évaluer la saisonnalité des concentrations des polluants et d'étudier le comportement spatio-temporel des COV (et de leurs sources respectives) dans des conditions météorologiques différentes (hiver/été).

Dans le but d'apporter une vision globale des principales sources d'émissions en COV qui affectent l'atmosphère parisienne, nous nous sommes intéressés à renseigner différentes familles d'espèces :

- des **alcanes** (éthane, propane, isobutane, nbutane, isopentane, npentane, nhexane – espèces émises par des sources automobiles, de par l'utilisation du gaz naturel…) ;
- des **alcènes** et des **alcynes** (éthylène, propène, acétylène – composés très réactifs et précurseurs d'ozone, principalement liés aux sources de combustion (trafic routier, chauffage au bois) ;
- des composés **biogéniques** (isoprène et ses produits de dégradation, précurseurs d'ozone et d'AOS) ;
- des composés **aromatiques** (benzène, toluène, xylènes – composés précurseurs d'AOS, issus des processus de combustion, de l'utilisation de solvants…) ;
- une sélection de composés **oxygénés** (aux sources primaires et secondaires anthropiques et biogéniques).

Le **Tableau 14** présente le taux de représentativité des mesures de COV sur l'ensemble des deux campagnes intensives MEGAPOLI Hiver et FRANCIPOL. Ce taux correspond au rapport du nombre d'échantillons valides sur le nombre total d'observations théoriques calculé entre le 15 Janvier au 16 Février 2010 et entre le 24 Mars et le 22 Novembre 2010 (n = 6 445 observations au total). Les taux de représentativité sont généralement supérieurs à 75 % pour l'ensemble des espèces sélectionnées pour cette étude, à l'exception du propane, du n-hexane et de l'isoprène. Une attention particulière doit être portée à ces composés lors de l'interprétation des données.

Espèces considérées	Taux de représentativité (%)
Ethane	76.1
Ethylène	75.7
Propane	69.5
Propène	76.0
Isobutane	76.0
Nbutane	75.8
Acétylène	75.9
Isopentane	76.0
Npentane	75.8
Nhexane	64.3
Isoprène	58.7
Benzène	80.7
Toluène	80.7
Xylènes+C_8	80.7
Méthanol	80.7
Acétonitrile	80.2
Acétaldéhyde	80.7
Acétone	80.7
MVK+MACR+ISOPOOH	80.7
Nombre d'échantillons	**6 445**

Tableau 14 - Taux de représentativité (%) des mesures des différents COV sélectionnés dans cette étude

VI- Caractérisation des niveaux de COV à Paris

6.1- Analyse des teneurs ambiantes

Le **Tableau 15** résume les principaux indicateurs statistiques (minimum, 25ème percentile, médiane, moyenne, 75ème percentile, écart-type) des COV d'intérêt classés par famille de composés. La **Figure 53** présente le pourcentage moyen représentatif des différentes familles de COV. Dans cette figure, l'isoprène (C_5H_8), qui est considéré comme un diène, a été intégré dans la famille chimique des **alcènes/alcynes**. De même, l'acétonitrile (CH_3CN), qui est un nitrile, a été incorporé dans la famille des **composés oxygénés**. Finalement, la **Figure 54** illustre le classement des HCNM (par famille) et des COVO suivant la médiane des teneurs ambiantes mesurées au LHVP et aux Halles.

D'après le **Tableau 15**, la famille chimique majoritaire (en termes de concentrations médianes absolues) des COV totaux mesurés dans cette étude est caractérisée par **les composés oxygénés** (0.4 – 4.8 µg.m^{-3}). En effet, **les COVO représentent un poids significatif dans cette étude, puisqu'ils constituent plus d'un tiers de la masse COV totale (36.5%) en ne considérant uniquement que 4 espèces chimiques**. Cette première famille chimique est principalement caractérisée par la présence du méthanol (4.8 µg.m^{-3}), l'acétone (4.3 µg.m^{-3}) et l'acétaldéhyde (2.7 µg.m^{-3}) ; des composés ayant des sources anthropiques et biogéniques d'origine primaire et secondaire.

La seconde famille chimique majoritaire est représentée par **les alcanes** (39.1%). Composée de 7 COV, cette famille met en évidence la contribution absolue de l'éthane (4.1 µg.m^{-3}) et du propane (2.4 µg.m^{-3}) – deux composés principalement issus de l'exploitation du gaz naturel (Cf. **Chapitre 3, Section 3**). Ces deux COV présentent également la particularité d'être **des espèces à longue durée de vie qui vont avoir tendance à s'accumuler dans l'atmosphère et à contribuer à des niveaux de bruit de fond significatifs**. Les familles des alcanes et des composés oxygénés constituent significativement à elles-deux à près de **75 % de la masse totale COV mesurée**.

La troisième famille chimique est représentée par **les composés aromatiques** (benzène, toluène et xylènes + C_8) contribuant à 16.9 % de la masse COV totale mesurée. Au sein de cette famille, le toluène et l'association des xylènes + des aromatiques C_8 sont les espèces majoritaires. Ces composés ont des sources d'émissions multiples : trafic routier (échappements automobiles, évaporation des carburants), chauffage au bois, utilisation de solvants industriels/domestiques… Parmi ces composés aromatiques, seul le benzène (considéré comme un important agent cancérogène) fait à ce jour l'objet d'une règlementation. Selon la **directive 2000/69/CE**, la concentration moyenne annuelle de benzène en air ambiant ne doit pas dépasser la valeur de 5 µg.m^{-3}. Les niveaux de fond du benzène se sont révélés stables au cours de ces dernières années. Une concentration moyenne annuelle de 1.1 µg.m^{-3} a été observée en situation de fond (**Airparif, 2016**). Elle est inférieure à la valeur limite annuelle (5 µg.m^{-3}) et à l'objectif de qualité français (2 µg.m^{-3}).

La famille des **alcènes/alcynes/diènes** est la moins représentée dans cette étude avec une contribution moyenne de 7.5 %. Pour cette famille, l'espèce majoritaire est l'éthylène (1.3 µg.m^{-3}), suivie du propène et de l'acétylène – trois composés couramment utilisés comme traceurs de processus de combustion (trafic, chauffage au bois). Enfin, l'isoprène (en tant que composé caractéristique des émissions biogéniques) est l'espèce la plus faiblement représentée. Nous supposons toutefois que la contribution absolue de cette espèce soit sous-estimée, en raison des problèmes analytiques qui se sont produits en Juillet 2010 sur le GC-FID d'Airparif. Ce problème expérimental a conduit à un important manque de données d'isoprène (et autres HCNM) durant cette période. C'est la raison pour laquelle la médiane des concentrations est généralement considérée/représentée dans cette étude.

Tableau 15 - Principaux indicateurs statistiques (en µg.m^{-3}) des COV sélectionnés pour cette étude.
Ces différents paramètres ont été calculés à partir de données horaires moyennées, initialement obtenues toutes les 30 minutes (pour les composés mesurés par GC-FID) et toutes les 5 à 10 minutes (pour les composés aromatiques et oxygénés).
Un facteur de conversion est également fourni pour convertir les concentrations (ppb > µg.m^{-3}).

	Species	Conversion Factor	Minimum	25th Percentile	Median	Mean	75th Percentile	Maximum	σ
	Ethane	1.25	0.83	3.07	4.14	4.56	5.42	26.31	2.26
	Propane	1.83	0.23	1.63	2.44	2.78	3.45	25.64	1.80
	Iso-butane	2.42	0.23	1.12	1.58	1.96	2.30	23.52	1.51
ALKANES	*N*-butane	2.42	0.40	1.88	2.69	3.35	3.93	56.10	2.88
	Iso-pentane	3.00	0.25	1.25	1.82	2.24	2.68	25.81	1.65
	N-pentane	3.00	0.10	0.58	0.85	1.04	1.28	12.04	0.76
	N-hexane	3.58	0.06	0.27	0.40	0.49	0.59	4.25	0.34
ALKENES	Ethylene	1.17	0.04	0.81	1.25	1.55	1.92	14.04	1.14
	Propene	1.75	0.09	0.37	0.53	0.64	0.78	5.93)	0.44
ALKYNE	Acetylene	1.08	0.04	0.29	0.48	0.68	0.81	7.39	0.64
DIENE	Isoprene	2.83	0.08	0.13	0.19	0.26	0.31	1.74	0.22
	Benzene	3.25	0.04	0.62	0.89	1.05	1.26	7.60	0.66
AROMATICS	Toluene	3.83	0.12	1.79	2.46	3.29	3.68	34.56	2.86
	Xylenes + C_8	4.42	0.26	1.58	2.19	2.76	3.25	21.84	1.97
ALCOHOL	Methanol	1.33	0.86	3.66	4.83	5.89	6.83	39.29	3.89
NITRILE	Acetonitrile	1.71	0.10	0.30	0.40	0.71	0.67	31.87	1.09
ALDEHYDE	Acetaldehyde	1.83	0.54	2.02	2.71	3.17	3.71	15.04	1.83
KETONE	Acetone	2.42	0.73	3.05	4.33	4.87	5.79	22.24	2.64
ENONE	MVK + MACR	2.92	0.05	0.30	0.48	0.65	0.77	6.27	0.59

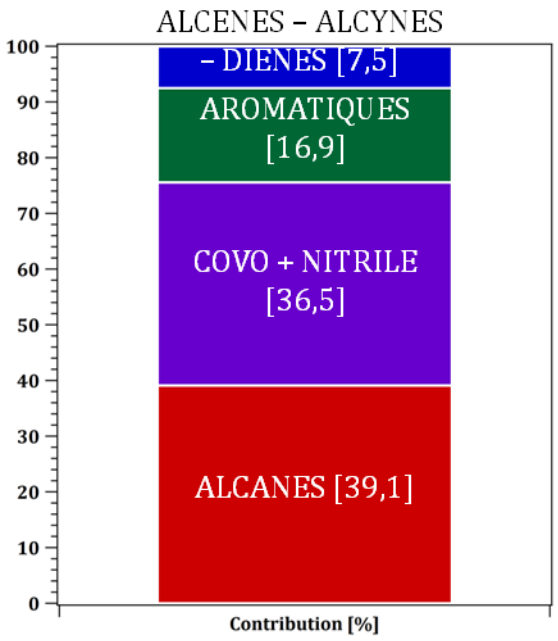


Figure 53 - Pourcentages moyens représentatifs des familles de COV

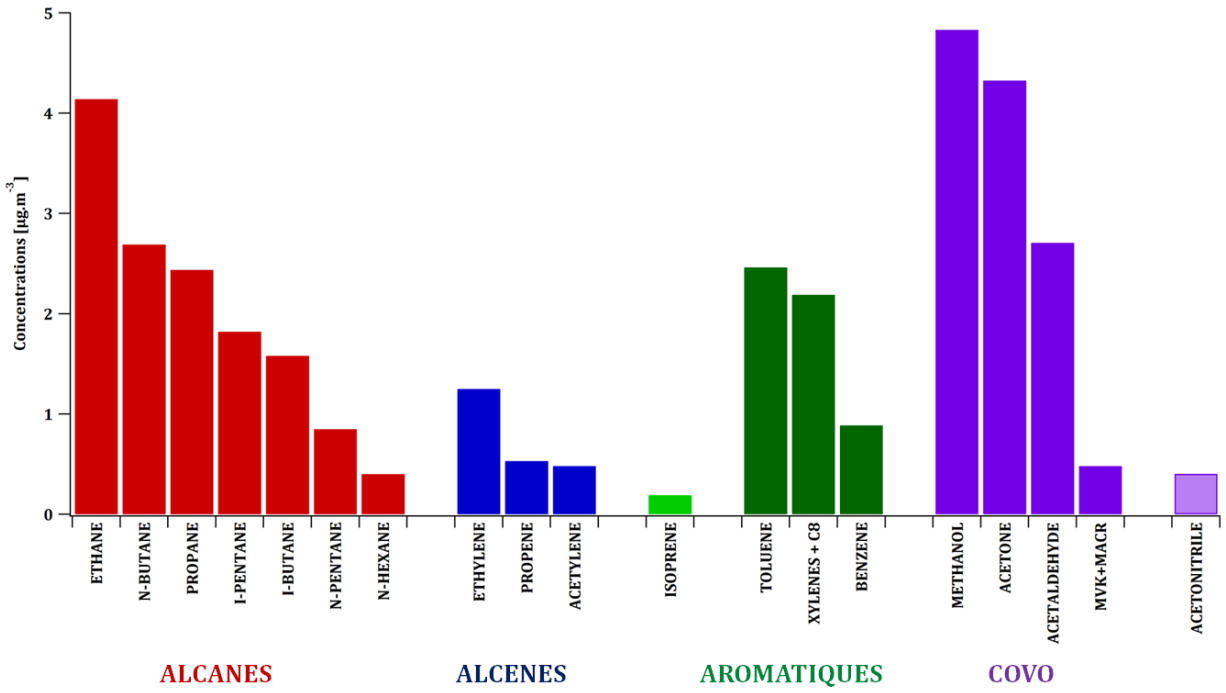


Figure 54 - Classement des HCNM (par famille) et des COVO
suivant la médiane des teneurs ambiantes mesurées (exprimées en µg.m^{-3})

6.2- Étude du Potentiel de Formation d'Ozone (PFO) des COV mesurés

Comme présenté en **Chapitre I, Section 1.3.1-4 (a)**, les COV anthropiques et biogéniques sont impliqués dans les processus de formation d'ozone troposphérique. Pour évaluer la capacité relative des différents COV à la production d'ozone, la **méthode MIR** (Maximum Incremental Reactivity, **Carter, 1994**) a été utilisée. L'indice MIR (exprimé en gramme d'O_3 formé par gramme de COV émis) varie fortement d'un composé à l'autre. Parmi les différentes familles de COV existantes, **les alcènes et les composés aromatiques présentent les indices MIR les plus élevés**.

Le Potentiel de Formation d'Ozone (PFO) des différentes espèces sélectionnées a été calculé de la manière suivante :

$$\mathbf{PFO_j = C_j \times MIR_j}$$

Le Potentiel de Formation d'Ozone pour un composé $_j$ est égal au produit de sa concentration C_j (exprimée en $\mu g.m^{-3}$) par son indice MIR. La **Figure 55** présente à la fois les COV de sélection contribuant le plus fortement aux teneurs moyennes ambiantes (histogramme gauche) et à la production d'ozone (histogramme droit). La **Figure 56** montre la contribution (en %) des familles de composés contribuant aux teneurs ambiantes mesurées (Cf. **Figure 53**) et à la formation d'ozone.

D'après la **Figure 55**, le classement des espèces mesurées contribuant le plus fortement à la production d'ozone est très différent du classement des COV selon leur abondance. Bien que la part relative des **alcènes/alcynes/diènes** et des **composés aromatiques** soit significativement inférieure à celle des COVO ou des alcanes, ces deux familles chimiques jouent **un rôle important dans le potentiel de formation d'ozone, et ce en raison de leurs fortes réactivités photochimiques**.

Les **alcènes-alcynes-diènes**, qui ne représentent que 7.5 % des concentrations totales de COV, contribuent à près d'un quart de la production d'ozone. Les espèces constitutives de cette famille participant le plus à la formation d'ozone sont l'éthylène, le propène et l'isoprène. Ces composés constituent une fraction photochimique réactive.

Les **composés aromatiques**, qui ne représentent que 16.9 % des concentrations totales de COV mesurés, constituent la première famille chimique contributrice à la formation d'ozone (31.5 %). Les principales espèces aromatiques participant à la production d'ozone sont les xylènes+C_8 et le toluène. Le benzène se place à des rangs bien plus éloignés.

Les **composés oxygénés**, qui représentent 36.5 % des concentrations totales de COV, constituent la seconde famille chimique contributrice à la formation d'ozone (31 %). Les principaux composés participant à cette formation d'ozone sont l'acétaldéhyde et les MVK+MACR+ISOPOOH (i.e. les produits de dégradation de l'isoprène). Parmi les COVO de sélection, ces derniers apparaissent comme des composés très réactifs (Cf. **Chapitre I, Tableau 1**).

En revanche, les **alcanes**, qui se trouvent être la famille majoritaire en COV (39.1 %), contribuent seulement à 13.2 % de la production totale d'ozone. Bien que quantitativement majoritaires, ces composés ne constituent pas une fraction photochimique réactive.

Ainsi, **les composés aromatiques et les alcènes/alcynes (bien que minoritairement abondants) jouent un rôle déterminant dans la production d'ozone**. Il est ainsi important de déterminer les sources d'émissions de ces composés (et leurs contributions relatives) pour mieux évaluer leur impact dans la formation de l'ozone troposphérique (Cf. **Chapitre V**).

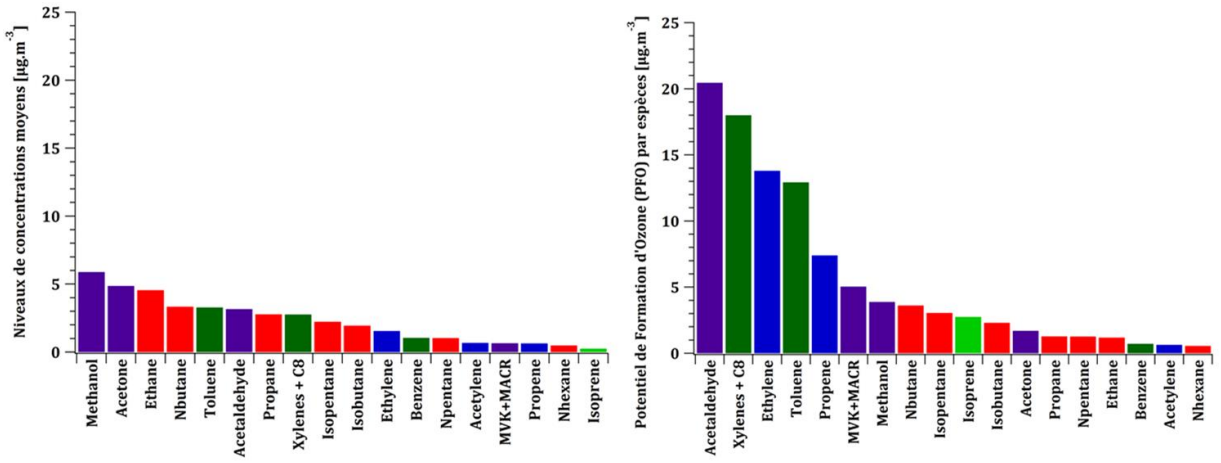


Figure 55 - Classement des espèces contribuant le plus significativement aux teneurs moyennes ambiantes (histogramme gauche) et à la formation d'ozone (histogramme droit).

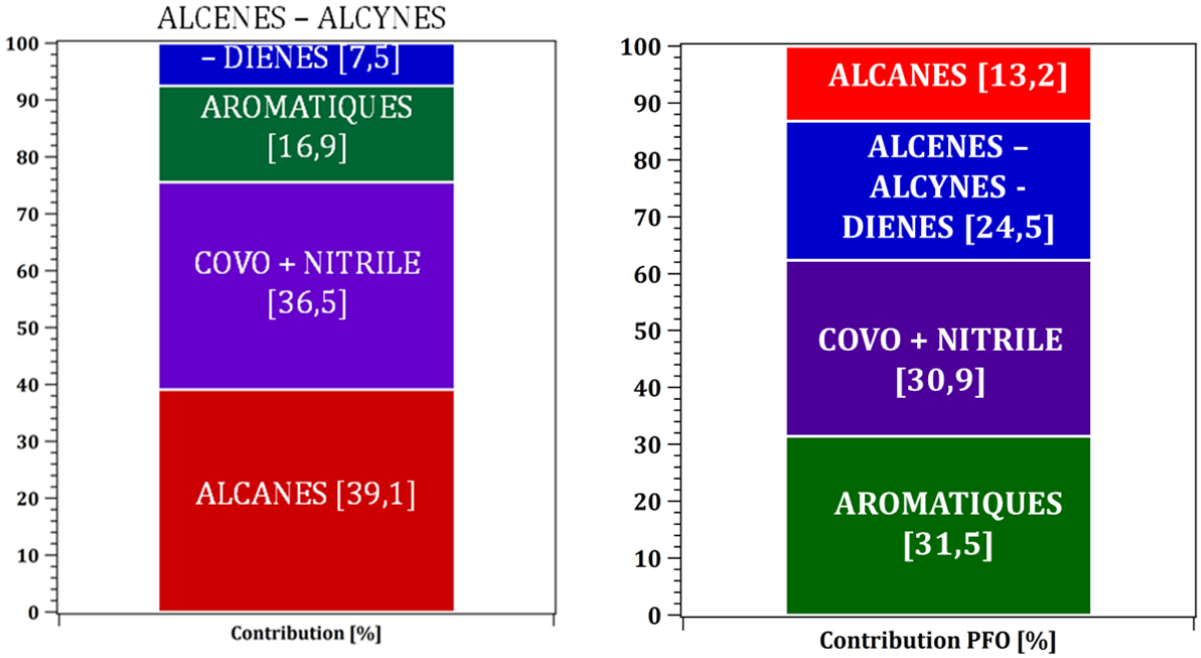


Figure 56 - Répartition des différentes familles de COV (histogramme gauche) et contribution de chacune d'entre elles à la production d'ozone (histogramme droit)

6.3- Comparaison des niveaux observés avec la littérature.

Une analyse comparative entre les niveaux ambiants moyens de COV mesurés dans cette étude avec ceux reportés dans la littérature pour différentes aires urbaines est présentée dans cette section. Pour ce faire, nous avons décidé de restreindre cette comparaison aux composés mesurés par le PTR-MS (i.e. **composés aromatiques** et **oxygénés**), puisqu'**ils constituent le jeu de données original de ces travaux**. En effet, la plupart des études atmosphériques antérieures réalisées en environnement urbain ont été conduites en analysant/interprétant/valorisant uniquement des mesures d'HCNM. **L'acquisition d'un tel jeu de données (incluant des COVO) est inédite pour une étude de caractérisation de COV et de leurs sources d'émissions à Paris**.

Les données de concentrations de COV mesurés par le PTR-MS (exprimées ici en ppb) au cours de notre étude ont été comparées avec celles obtenues dans différentes grandes villes mondiales (**Barcelone - Seco et al. (2013) ; Londres – Langford et al. (2010) ; Mohali, Vallée du Gange – Sinha et al. (2014) ; Mexico – Fortner et al. (2009) ; Pékin – Shao et al. (2009) ; Houston – Karl et al. (2003)**) – l'ensemble des informations étant résumé dans le **Tableau 16**.

Tout d'abord, nous avons observé **une diminution significative des concentrations de COV** à Paris entre les printemps 2007 **(Gaimoz et al., 2011)** et 2010 **(Baudic et al., 2016)**. Une baisse de -53.8 % pour les xylènes et les aromatiques C_8 jusqu'à -25 % pour le benzène a été calculée. Au contraire, les concentrations de méthanol (+11.8 %) et d'acétaldéhyde (+35.7 %) ont fortement augmenté entre 2007 et 2010. La réduction des concentrations des espèces aromatiques est cohérente avec la diminution générale des niveaux de COVNM au printemps à Paris selon **Waked et al., (2016)**. Il faut noter que l'étude de **Waked et al. (2016)** (sur les tendances des COV à Paris) s'intéresse uniquement aux HCNM et non aux composés oxygénés. Puisque les COVO sont émis à la fois par des sources secondaires et biogéniques, il n'est pas étonnant d'observer des variations de concentrations différentes entre 2007 et 2010.

Les concentrations moyennes des COV mesurés à Paris en 2010 ont été calculées sur les mêmes périodes (jour-mois) que celles des études européennes ou mondiales reportées dans le **Tableau 16**. Dans cette étude, nous constatons que les niveaux ambiants des COV aromatiques et oxygénés sont relativement proches de ceux mesurés dans certaines villes Européennes (Barcelone, Londres – différences dans les concentrations entre 0.1 et 2.1 ppb). Il faut également noter que les concentrations ambiantes des composés de sélection sont significativement plus faibles que celles mesurées à Houston (différence dans la gamme min. et max. 0.1 - 6.9 ppb), et plus particulièrement à Pékin (2.5 à 8.9 ppb), à Mexico (0.1 à 27.4 ppb) et à Mohali, Inde (0.9 à 32.7 ppb).

Les différences observées peuvent en partie s'expliquer par **la localisation des sites de mesures** (i.e. l'aire géographique au sein laquelle les mesures ont été entreprises et par conséquent, l'impact des principales sources d'émissions sur le *site-récepteur*). Les **émetteurs** contribuent de manière différente aux teneurs ambiantes mesurées, que l'on soit dans un pays industrialisé (e.g. cas des pays Européens pour lesquels la principale source de COV est liée au **trafic routier**) ou dans un pays dit « émergent » (e.g. cas de l'Inde, du Mexique ou encore de la Chine pour lesquels les principales sources en COV sont associées à **l'utilisation de solvants industriels**). Les disproportions observées peuvent également être expliquées par **les règlementations ou les normes en vigueur** pour surveiller et contrôler les émissions de polluants. Elles diffèrent d'un pays à l'autre : les règlementations européennes sont plus contraignantes que celles mises en place en Inde ou en Chine, par exemple. Finalement, ces différents paramètres conditionnent fortement les teneurs et la variabilité des COV selon l'aire urbaine considérée.

Tableau 16 - Comparaison des concentrations moyennes de quelques COV (aromatiques et oxygénés mesurés par PTR-MS) avec des niveaux ambiants observés dans la littérature au sein de différents environnements urbains. Toutes les concentrations sont ici exprimées en ppb.

VOCs measured by PTR-MS (*m/z*)	Paris[a] (*P.*) Jan.-Nov. (*Spring*) 2010	Paris[b] Spring 2007	Barcelona[c,1] Winter 2009	London[d] (*P.*) October 2006 (*2010*)	Mohali[e] (*P.*) May 2012 (*2010*)	Mexico City[f] (*P.*) March 2006 (*2010*)	Beijing[g] (*P.*) August 2005 (*2010*)	Houston[h] (*P.*) Aug.-Sept. 2000 (*2010*)
Methanol (*33.0*)	4.5 (*6.6*)	5.9	NA	NA (*3.3*)	38 (*5.3*)	NA (*1.6*)	11.7 (*2.8*)	10.8 (*3.9*)
Acetonitrile (*42.0*)	0.7 (*1.2*)	0.4	0.2–0.5	0.3 (*0.2*)	1.4 (*0.5*)	0.3–1.4 (*0.2*)	NA (*0.3*)	0.5 (*0.5*)
Acetaldehyde (*45.0*)	1.8 (*1.9*)	1.4	0.8–1.7	3.6 (*1.5*)	6.7 (*1.7*)	3.0–12.0 (*1.1*)	3.6 (*1.1*)	3.4 (*1.5*)
Acetone (*59.0*)	2.1 (*2.5*)	3.0	1.1–1.6	1.6 (*2.2*)	5.9 (*2.1*)	NA (*1.7*)	4.4 (*1.6*)	4.0 (*2.1*)
MVK + MACR + ISOPOOHs (*71.0*)	0.2 (*0.2*)	0.3	0.07–0.12	NA (*0.2*)	NA (*0.1*)	NA (*0.1*)	0.3–0.6 (*0.2*)	0.8 (*0.2*)
Benzene (*79.0*)	0.3 (*0.3*)	0.4	0.2–0.6	0.1 (*0.4*)	1.7 (*0.3*)	NA (*0.3*)	NA (*0.2*)	0.6 (*0.3*)
Toluene (*93.0*)	0.9 (*0.9*)	1.4	0.8–2.7	1.9 (*0.9*)	2.7 (*0.8*)	3.0–28.0 (*0.6*)	1.0–4.0 (*0.5*)	0.8 (*0.9*)
Xylenes + C_8 (*107.0*)	0.6 (*0.6*)	1.3	0.9–3.4	0.2 (*0.7*)	2.0 (*0.7*)	NA (*0.4*)	NA (*0.4*)	0.6 (*0.6*)

[a] This study (*Values in brackets from VOC measurements performed during the same sampling period of the other urban studies are given for comparison*).

[b] Gros et al. (2011)

[c] Seco et al. (2013)

[d] Langford et al. (2010)

[e] Sinha et al. (2014)

[f] Fortner et al. (2009) – Values estimated from graphs

[g] Shao et al. (2009)

[h] Karl et al. (2003)

[1] A full comparison was not possible because no data was available between 16 February and 24 March 2010.

NA – Non Available data.

6.4- Étude des profils saisonniers et diurnes des COV

La distribution temporelle des COV dans la troposphère résulte de l'association de plusieurs facteurs : **(i)** les sources d'émissions (et leurs intensités), **(ii)** les processus chimiques de formation et de destruction des composés et **(iii)** des processus de mélange venant les disperser et les transporter. L'évaluation de ces profils temporels permet de rendre compte de l'action combinée de ces différents facteurs. Les profils saisonniers et diurnes des principaux COV (éthane, *iso*pentane, éthylène, benzène, COVO et isoprène) sont présentés dans les trois sous-sections suivantes. La visualisation des profils saisonniers est assurée par la réalisation de **boîtes à moustaches**, permettant de mettre en évidence les variations de concentrations des espèces considérées pour chaque mois.

6.4.1 Composés anthropiques

Pour la majeure partie des HCNM, les composés anthropiques sont caractérisés par des **variabilités saisonnières avec des minima en été** (avec des niveaux parfois proches de la limite de détection des analyseurs) **et des maxima en hiver**. De telles variabilités ont déjà été observées et expliquées par trois facteurs :

(i) par **la variabilité saisonnière des sources d'émissions** (e.g. comportement, intensité). À titre d'exemple, cette variabilité se traduit par l'utilisation accrue du chauffage au bois domestique en hiver. Dans le cadre des émissions liées au stockage et à la distribution des carburants ou à l'utilisation des solvants, les concentrations en COV peuvent être significatives en été lorsque les températures sont élevées.

(ii) par **la variabilité de la capacité oxydante de l'atmosphère**. Cette capacité est réduite en hiver (saison caractérisée par une faible intensité lumineuse et des températures froides) ; ce qui est par conséquent défavorable à la formation d'oxydants $OH^{\bullet}$. **Spivakovsky et al. (2000)** ont estimé que les concentrations hivernales en OH étaient 2.5 fois moins élevées que les concentrations estivales. En été, la durée d'ensoleillement est plus importante qu'en hiver et les températures sont plus élevées. Ces conditions sont propices à une activité photochimique plus importante pour l'oxydation des composés par le radical OH.

(iii) par **le développement de la couche de mélange** moins importante en hiver qu'en été (les polluants s'y retrouvent plus concentrés, engendrant des phénomènes d'accumulation).

Le profil saisonnier de l'**éthane** (composé principalement émis par **le gaz naturel** et espèce constitutive du bruit de fond atmosphérique du fait de sa durée de vie plutôt longue) présente des maxima en hiver/automne et des minima en été (**Figure 57A**). Cette variabilité saisonnière s'explique au travers des 3 facteurs discutés précédemment. L'intensité des émissions ne varie pas ou quasi-peu au cours de la journée. Le cycle diurne de l'éthane présente des maxima la nuit (lorsque la hauteur de CLA[8] est basse, suscitant ainsi une accumulation des composés au sein de la couche de mélange) et des minima le jour (lorsque la CLA se déploie, engendrant une dispersion et une dilution des composés). **La variabilité de l'éthane est principalement contrôlée par les dynamiques atmosphériques**.

Le profil saisonnier de l'***iso*pentane** (composé principalement émis par **le trafic routier**) présente des concentrations stables au cours de l'année, avec néanmoins une saisonnalité légèrement marquée à l'automne (**Figure 57B**). Le profil diurne de ce composé est représentatif d'un **profil *double vague*** avec une augmentation des concentrations le matin (entre 7 h et 10 h) et en début de soirée (entre 18 h et 20 h). Ces deux pics sont caractéristiques des émissions liées au trafic automobile, puisqu'ils correspondent aux périodes intenses de trafic. Cette variation temporelle est également observée pour d'autres alcanes (*n*pentane, *n*hexane) et alcènes/alcynes légers (éthylène, propène et acétylène). La décroissance des concentrations observée en milieu de journée peut être attribuée à plusieurs paramètres : (i) la baisse des émissions (i.e. un trafic moins intense à ce moment-là), (ii) la présence de puits photochimiques (jouant un rôle important pour les espèces les plus réactives) et (iii) le déploiement de la CLA, permettant ainsi une dilution et une dispersion plus importante des composés. Enfin, les forts niveaux de concentrations observés durant la nuit peuvent s'expliquer par (i) un trafic particulièrement important entre 18-20 h (i.e. pic du soir), durant lequel les polluants émis ne peuvent pas être consommés de par une activité photochimique quasi-nulle (ii) et s'accumulent dans l'atmosphère en raison d'un abaissement progressif de la hauteur de la CLA (iii).

[8] CLA : Couche Limite Atmosphérique

Le profil de variation de l'**éthylène** (composé principalement émis par des procédés de combustion) est caractérisé par des maxima de concentrations en hiver et des minima de concentrations en été (**Figure 57C**). **Cette saisonnalité met en évidence l'importance de la source chauffage au bois en hiver**. Le profil diurne de ce composé est représentatif d'un profil *double vague* avec une augmentation des concentrations le matin (entre 7 h et 10 h) et en début de soirée (entre 18 h et 20 h). La variabilité journalière de ce composé est également caractéristique des émissions liées au **trafic routier**. En complément du chauffage au bois en hiver, les échappements automobiles contribuent également aux émissions d'éthylène le reste de l'année.

Le profil de variation du **toluène** (composé principalement émis par **le trafic routier** et **l'utilisation de solvants**) présente des concentrations moyennes stables au cours de l'année, avec toutefois une baisse des concentrations en août (trafic et activités industrielles moins intenses en raison des congés d'été) et une saisonnalité légèrement marquée à l'automne (**Figure 57D**). Le profil diurne de ce composé est représenté par une augmentation des niveaux de concentrations entre 7 h et 10 h (avec un max. à 9 h) et en fin de journée; ce qui est caractéristique des émissions liées aux activités anthropiques (par ex : trafic).

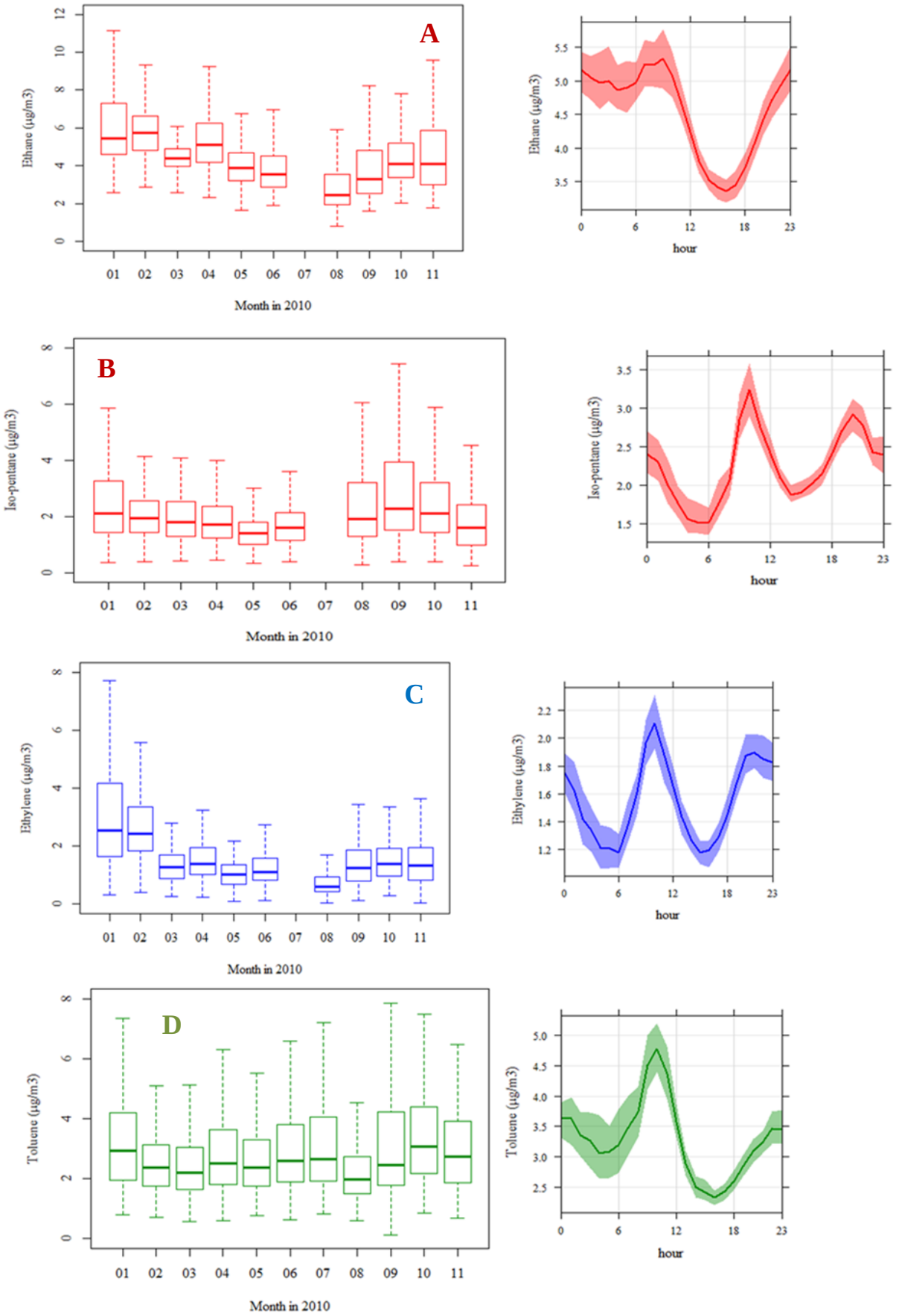


Figure 57 – Profils saisonniers (gauche) et diurnes (droite) de l'éthane (A), de l'*iso*pentane (B), de l'éthylène (C) et du toluène (D).

6.4.2 Composés oxygénés

Les composés oxygénés (COVO) présentent la particularité d'être des espèces à la fois émises à partir de sources primaires (principalement associées au trafic routier, au chauffage au bois…en milieu urbain) et de sources secondaires (de par la photo-oxydation des hydrocarbures anthropiques et biogéniques primaires **(Seco et al., 2007)**). Les profils saisonniers et diurnes des principaux COVO (méthanol, acétone et acétaldéhyde) sont représentés en **Figure 58**.

Des niveaux significatifs de COVO sont observés durant les mois d'hiver, au cours desquels les températures ambiantes sont très faibles et où les activités liées au chauffage au bois peuvent être importantes. La faible hauteur de la CLA est un facteur déterminant à considérer puisqu'elle conduit à la stagnation et à l'accumulation des polluants durant cette saison. De plus, de forts niveaux de concentrations en COVO ont été enregistrés entre Avril et Septembre 2010. Durant le printemps, les niveaux de fond atmosphérique de certains COVO ont augmenté et ce, lorsque notre site–récepteur était en particulier influencé par des masses d'air en provenance des secteurs Nord et Nord-Est (**Gros et al., 2013**). Les émissions biogéniques contribuent fortement aux hauts niveaux de concentrations en COVO au printemps, et de manière encore plus significative en été.

Le **méthanol** est habituellement émis dans l'atmosphère à la fois par la végétation et par les activités anthropiques (e.g. trafic routier, chauffage au bois, utilisation de solvants). Ces différentes émissions contribuent ainsi à de forts niveaux de fond au cours de l'année. Le méthanol présente une évolution diurne variable selon la saison considérée (**Figure 58A**). En hiver, ce composé montre un profil *double vague* caractérisé par deux pics d'émissions, le premier entre 10 h et 11 h et le second, plus intense entre 19 h et 20 h. Cette observation suggère l'importance des émissions anthropiques (i.e. trafic, chauffage au bois) durant cette saison. Un léger décalage dans la variabilité du méthanol est observé en comparaison à celle des autres composés primaires (alcanes, alcènes, aromatiques). En été, la variabilité du méthanol montre de fortes teneurs durant la nuit (entre 00 h et 06 h), suivie par une diminution des concentrations en début d'après-midi, avec finalement une augmentation des teneurs en méthanol de 18 h à minuit. **Ce maximum nocturne a déjà été observé dans différents environnements urbains, sans pour autant qu'une explication claire de cette variabilité ait été fournie** (**Solomon et al., 2005**). Ce cycle diurne peut hypothétiquement être interprété comme une **accumulation des concentrations de méthanol émis à partir d'une source locale** (dont l'origine reste encore à déterminer) durant la nuit sous une faible couche d'inversion, suivie par une diminution des niveaux en CH_3OH en raison du déploiement de la couche de mélange ; ce qui implique une dispersion et une dilution des polluants en milieu de journée.

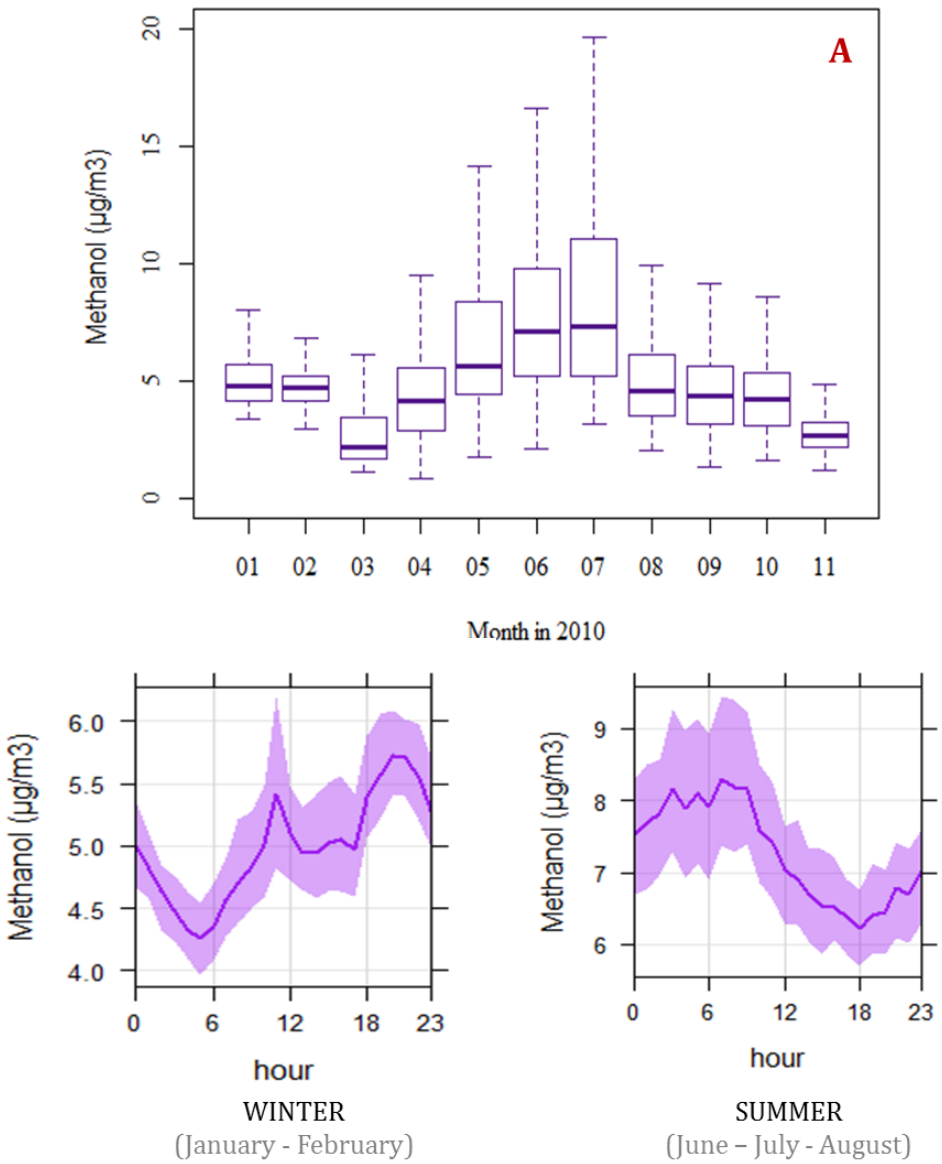
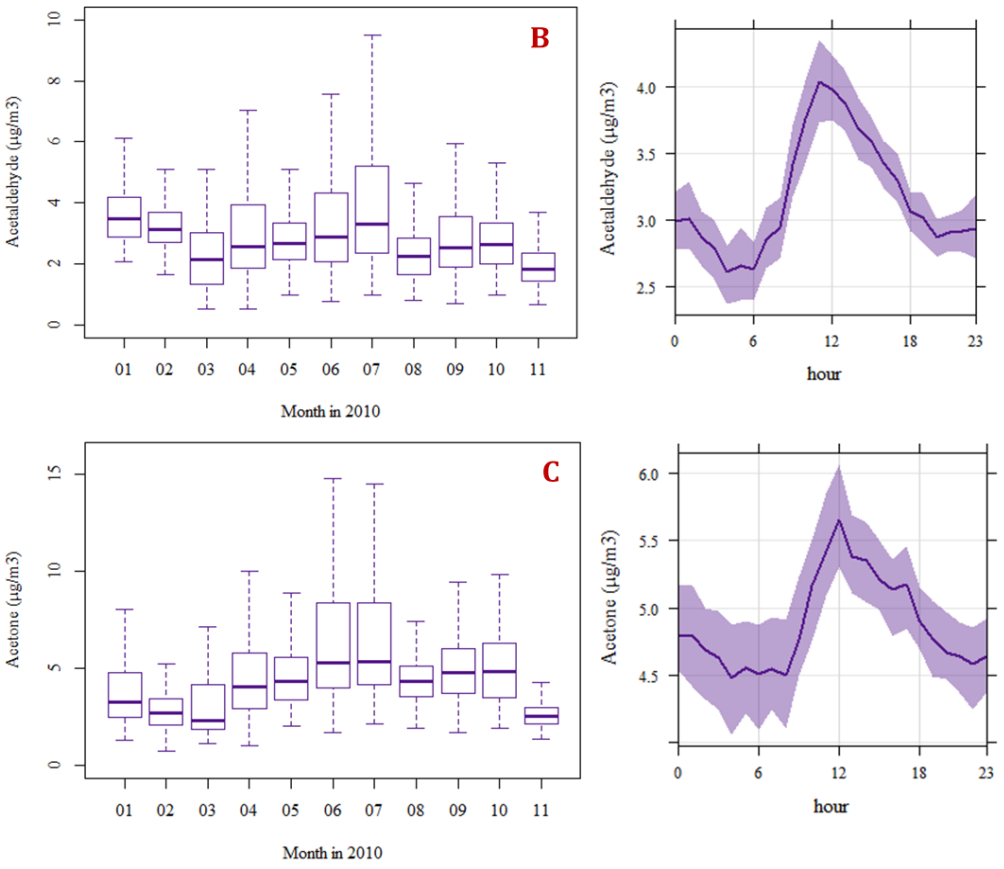


Figure 58 – Profils saisonniers et diurnes du méthanol (A), de l'acétaldéhyde (B) et de l'acétone (C)

Les profils saisonniers de l'**acétaldéhyde** et de l'**acétone** (**Figures 58B, 58C**) présentent une variabilité commune avec un maximum des teneurs observé en été ; ce qui caractéristique des émissions biogéniques. Cette saisonnalité est en accord avec les paramètres dont dépendent leurs émissions, à savoir la température ambiante et l'intensité lumineuse (**Guenther et al., 1991**). Nous observons également de forts niveaux de concentrations en hiver, au cours duquel des sources anthropiques (e.g. chauffage au bois, trafic routier) peuvent jouer un rôle important sur le niveau global des émissions. Les cycles diurnes de l'acétaldéhyde et de l'acétone sont plutôt comparables. Les plus faibles teneurs sont observées durant la nuit (entre minuit et 6 h) et à partir de 18 h. Les concentrations de ces deux COVO augmentent progressivement au lever du jour pour atteindre leur maximum vers midi. Une baisse progressive des concentrations d'acétaldéhyde et d'acétone est observée durant l'après-midi. Pour ces deux COVO, cette diminution des teneurs ambiantes ne se produit pas de la même façon. Entre 12 h et 18 h, les concentrations moyennes d'acétaldéhyde baissent linéairement (↘ 1 µg.m^{-3}), alors que les niveaux d'acétone montrent une diminution beaucoup plus lente (↘ 0.5 µg.m^{-3}). Cette observation est en partie due à leur différence de réactions avec le radical hydroxyle OH (1.5 x 10^{-11} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} pour l'acétaldéhyde et 1.8 x 10^{-13} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} pour l'acétone). Comparé à l'acétaldéhyde, l'acétone est une espèce peu réactive (dont le temps de résidence atmosphérique est estimé à 68 jours), qui peut ainsi contribuer à de forts niveaux de fond au cours de l'année.



6.4.3 Composés biogéniques

Les profils temporels de l'**isoprène** se distinguent des autres HCNM (**Figure 59A**) ; ce qui permet de l'associer aux émissions d'origine biogénique. Le profil de l'isoprène est principalement marqué par des teneurs maximales en été et des concentrations minimales en hiver. Les émissions biogéniques sont fortement dépendantes de la température ambiante, de l'intensité lumineuse (**Guenther, 2001**) et de la densité foliaire (**Simon, 2005**). Le profil journalier de l'isoprène montre une hausse des teneurs vers 08 h. Les concentrations en C_5H_8 atteignent leur maximum en milieu d'après-midi. Les produits d'oxydation de l'isoprène, **Méthylvinylcétone (MVK) – Méthacroléine (MACR) et Isoprene hydroxy hydroperoxides (ISOPOOHs)**, présentent la même variabilité saisonnière et diurne (maximum en été, en milieu de journée), avec cependant des concentrations plus importantes que l'isoprène durant hiver (**Figure 59B**). Cette observation laisse penser que ces composés peuvent également avoir une origine anthropique. Selon plusieurs études (**Borbon et al., 2001 ; Héllen et al., 2012**), il a été démontré que l'isoprène et ses produits de dégradation pouvaient être émis par des sources anthropiques, telles que le trafic autoroutier ou encore le chauffage au bois (Cf. **Figure 31** et **Figure 39** du **Chapitre III**) (la combustion de biomasse comme source ayant un impact significatif en hiver).

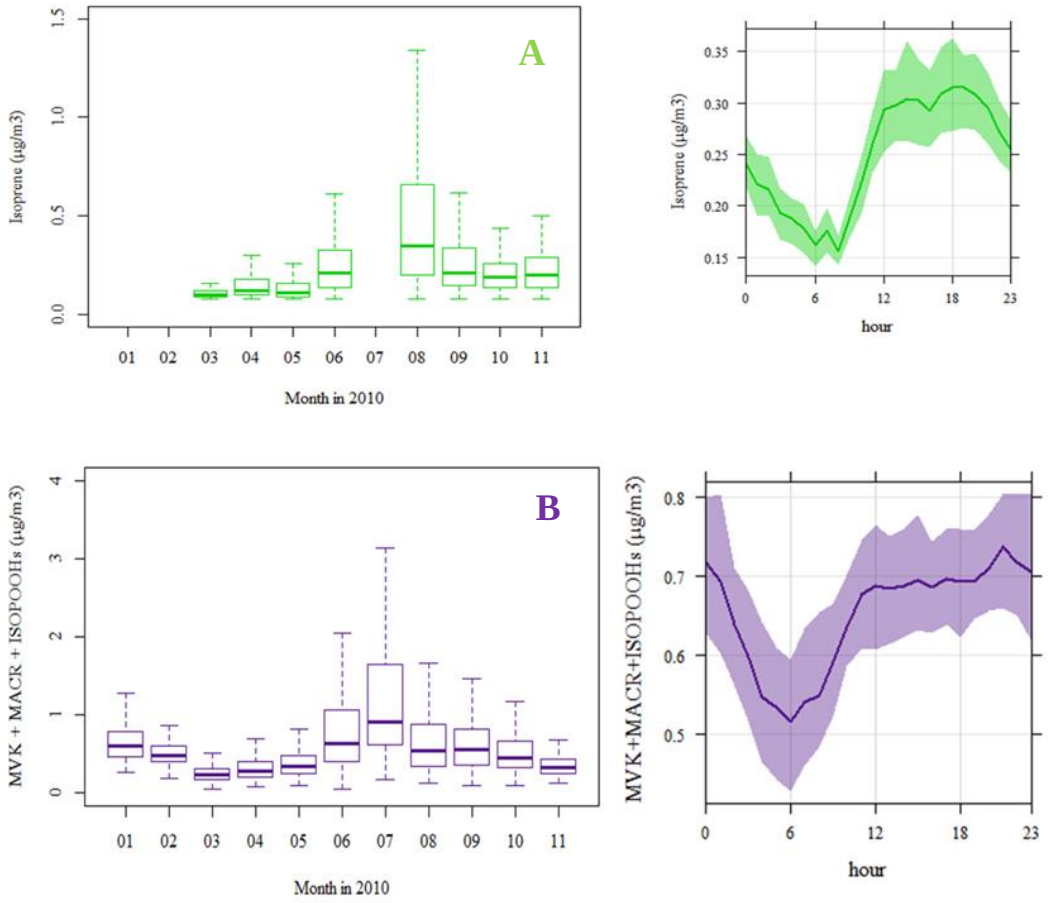


Figure 59 – Profils saisonniers et diurnes de l'isoprène (A) et de ses produits de dégradation MVK+MACR+ISOPOOHs (B)

VII- Identification des sources de COV à partir d'une étude de corrélation

Comme première approche pour identifier les principales sources de COV, une étude de corrélation a été menée. Cette analyse vise à mettre en évidence les relations communes entre deux variables quantitatives. Ici, nous souhaitons nous intéresser d'une part, aux rapports entre COV (sélection comprenant des HCNM et des COVO) et d'autre part, aux relations entre un COV et un traceur indépendant de source. Parmi les différents paramètres indépendants disponibles, nous avons retenu le CO, le NO, le NO_2, le BC_{wb}[9], le BC_{ff}[10] et la température ambiante mesurés durant les campagnes intensives MEGAPOLI et FRANCIPOL (pour rappel, du 15 Janvier au 22 Novembre 2010).

Pour évaluer judicieusement les relations entre les espèces d'intérêt et les divers paramètres indépendants choisis, une matrice de corrélation a été construite et reportée en **Tableau 17**. Cette matrice présente les coefficients de régression linéaire pour chaque couple de variables (X et Y). L'interprétation des résultats est laissée à l'appréciation de l'utilisateur. Pour rendre plus lisible les résultats, nous avons fait le choix de considérer les coefficients de corrélation de Pearson *R* par classe de couleur. Ainsi, deux variables sont considérées comme fortement corrélées lorsque le coefficient de Pearson *R* est supérieur ou égal à 0.7 (code couleur : orange foncé), uniquement corrélées lorsque *R* est compris entre 0.5 et 0.7 (orange clair) et faiblement corrélées lorsque le coefficient de corrélation *R* est compris entre 0.3 et 0.5 (jaune pâle). À l'inverse, les variables qui présentent un *R* compris entre 0 et -1 (code couleur : bleu clair) sont considérées comme anti-corrélées.

(a) Composés anthropiques

D'une manière générale, nous constatons que les coefficients de corrélation *R* calculés pour chaque composé anthropique (comprenant des alcanes, des alcènes/alcynes et des aromatiques) sont supérieurs à 0.3 (correspondant au coefficient *R* le plus bas retenu qui illustre de faibles corrélations). Pour mieux comprendre les relations qui lient deux variables indépendantes, nous avons fait le choix de nous concentrer uniquement sur les coefficients de corrélation *R* supérieurs à 0.7 (i.e. ceux apparaissant en orange foncé) qui sont susceptibles d'apporter des informations précieuses sur les sources d'émissions ambiantes.

[9] BC_{wb} : Fraction *wood-burning* du Black Carbon
[10] BC_{ff} : Fraction *fossil fuel* du Black Carbon

	ethane	ethylene	propane	propene	isobutane	n-butane	acetylene	isopentane	n-pentane	n-hexane	isoprene	benzene	toluene	xylenes + C8	methanol	acetonitrile	acetaldehyde	acetone	MVK+MACR	NO	NO2	T(°C)	BCff	BCwb	CO
ethane																									
ethylene	0,77																								
propane	0,72	0,69																							
propene	0,66	0,78	0,75																						
isobutane	0,48	0,53	0,83	0,64																					
n-butane	0,41	0,48	0,82	0,59	0,95																				
acetylene	0,68	0,84	0,54	0,52	0,36	0,32																			
isopentane	0,56	0,66	0,66	0,81	0,69	0,67	0,41																		
n-pentane	0,65	0,74	0,72	0,83	0,69	0,66	0,51	0,95																	
n-hexane	0,52	0,60	0,65	0,76	0,73	0,76	0,32	0,86	0,83																
isoprene	-0,04	0,05	0,17	0,19	0,28	0,30	-0,01	0,30	0,23	0,32															
benzene	0,68	0,73	0,65	0,67	0,47	0,43	0,58	0,63	0,69	0,62	0,02														
toluene	0,54	0,51	0,53	0,62	0,49	0,46	0,29	0,74	0,72	0,70	0,07	0,76													
xylenes + C8	0,61	0,63	0,60	0,69	0,53	0,50	0,42	0,77	0,77	0,72	0,07	0,84	0,92												
methanol	0,39	0,37	0,30	0,41	0,29	0,27	0,20	0,51	0,49	0,50	0,19	0,41	0,63	0,58											
acetonitrile	0,21	0,30	0,16	0,21	0,11	0,11	0,26	0,22	0,24	0,23	0,04	0,23	0,26	0,28	0,30										
acetaldehyde	0,46	0,53	0,47	0,50	0,40	0,37	0,40	0,59	0,60	0,57	0,23	0,62	0,69	0,70	0,75	0,31									
acetone	0,24	0,25	0,28	0,37	0,31	0,31	0,05	0,52	0,48	0,51	0,30	0,44	0,61	0,60	0,81	0,24	0,81								
MVK+MACR	0,22	0,32	0,27	0,40	0,30	0,31	0,19	0,53	0,48	0,49	0,52	0,31	0,49	0,45	0,68	0,22	0,71	0,73							
NO	0,54	0,51	0,59	0,57	0,54	0,47	0,34	0,56	0,57	0,57	0,03	0,62	0,63	0,68	0,24	0,17	0,41	0,27	0,16						
NO2	0,64	0,60	0,59	0,68	0,53	0,48	0,34	0,69	0,70	0,69	-0,02	0,71	0,75	0,78	0,44	0,18	0,52	0,44	0,29	0,58					
T(°C)	-0,42	-0,36	-0,25	-0,09	0,01	0,05	-0,54	0,13	-0,01	0,10	0,51	-0,22	0,10	0,02	0,40	0,00	0,30	0,56	0,49	-0,12	-0,11				
BCff	0,51	0,49	0,45	0,58	0,40	0,34	0,31	0,64	0,62	0,53	-0,02	0,63	0,71	0,73	0,52	0,23	0,50	0,49	0,32	0,59	0,78	0,06			
BCwb	0,62	0,71	0,49	0,48	0,19	0,17	0,75	0,35	0,44	0,29	0,02	0,60	0,31	0,41	0,13	0,17	0,32	0,06	0,12	0,40	0,40	-0,39	0,36		
CO	0,73	0,78	0,67	0,69	0,52	0,46	0,66	0,63	0,69	0,61	0,03	0,79	0,61	0,69	0,28	0,21	0,48	0,27	0,20	0,72	0,72	-0,33	0,58	0,69	

-1.0 ≤ R < 0.0

0.0 ≤ R < 0.3

0.3 ≤ R < 0.5

0 .5 ≤ R < 0.7

R ≥ 0.7

Tableau 17 – Matrice de corrélation obtenue à partir des composés de sélection (HCNM + COVO) et de quelques traceurs indépendants mesurés sur la période du 15 Janvier au 22 Novembre 2010 (campagnes de mesures MEGAPOLI et FRANCIPOL)

Les alcanes légers en C_2 (e.g. éthane et propane) corrèlent principalement avec des alcanes plus lourds en C_4 (*iso*butane, *n*butane) ($0.7 < R < 0.8$), alors que les alcanes plus lourds (C_5-C_6 – pentanes et *n*hexane) présentent de bonnes corrélations avec les alcènes (dont l'éthylène et le propène) et les aromatiques (notamment le toluène et les xylènes + C_8, $0.7 < R < 0.8$) – des composés connus pour être émis par le trafic automobile (Cf. **Figure 31 et Figures 57B, 57C, 57D**).

L'éthylène et l'acétylène sont deux composés caractéristiques des processus de combustion (e.g. trafic routier, chauffage au bois) qui corrèlent plutôt bien avec d'autres composés typiques, tels que le propène ou encore le benzène ($R > 0.6$). Le propène montre d'excellentes corrélations avec les alcanes C_5-C_6 ($R = 0.8$), laissant ainsi supposer que la variabilité de ce composé est davantage contrôlée par les émissions liées au trafic automobile que par celles du chauffage au bois domestique (ndlr. pentanes et *n*hexane peu significatifs en cheminée).

Les composés aromatiques (benzène, toluène et xylènes+C_8) présentent de fortes corrélations entre eux ($0.8 < R < 0.9$) ; ce qui met ainsi en évidence leurs origines communes. Nous remarquons que le benzène corrèle fortement avec l'éthylène ($R = 0.72$) et, dans une moindre mesure, avec les pentanes et le *n*hexane ($0.6 < R < 0.7$) ; ce qui laisse penser que **la variabilité du benzène est à la fois représentative des émissions liées (i) au trafic routier (de par sa corrélation avec les alcanes C_5-C_6) et (ii) au chauffage au bois (de par sa corrélation avec l'éthylène)**. Ceci se confirme lorsque nous nous intéressons aux deux autres composés aromatiques de notre sélection : le toluène et les xylènes + les composés C_8 (dont l'éthylbenzène). Nous constatons que ces deux composés présentent de plus faibles corrélations avec l'éthylène ($0.5 < R < 0.6$), alors qu'ils corrèlent excellemment bien avec les pentanes et le *n*hexane. Ce second constat illustre que **le toluène et les xylènes semblent mieux représentés par la source trafic automobile**. Ceci se confirme effectivement lorsque nous examinons le profil de source **trafic routier** issu de nos observations en tunnel (Cf. **Figure 31**).

Nous notons également que les espèces aromatiques corrèlent avec certains traceurs indépendants caractéristiques du trafic routier, que sont le NO, le NO_2 ou encore le Black Carbon[11] (notamment à partir de sa fraction *fossil fuel*). Contrairement au toluène et aux xylènes, le benzène présente aussi une corrélation avec le Black Carbon *wood-burning* ($R = 0.6$) ; illustrant ainsi la double origine marquée de ce composé. L'éthylène montre une bonne corrélation avec le BC_{wb} et, dans une moindre mesure, avec le NO, le NO_2 et le BC_{ff} ; induisant également, à l'image du benzène, une double origine commune. À l'inverse de l'éthylène, l'acétylène ne présente qu'une bonne corrélation avec le BC_{wb} ($R = 0.71$), alors que ce composé reste faiblement corrélé au NO, NO_2 et BC_{ff}. Ceci suggère ainsi que **la variabilité de l'acétylène est plutôt contrôlée par les émissions liées au chauffage au bois**. Enfin, nous remarquons que l'éthane et le benzène (composés dont le temps de résidence dans la troposphère est estimé entre 46 et 10 jours, respectivement) corrèlent bien avec le

[11] Ou Carbone Suie

monoxyde de carbone (CO comme composé à longue durée de vie) ; ce qui leur confère la propriété d'être des éléments constitutifs du bruit de fond atmosphérique.

(b) Composés oxygénés et nitriles

Les composés oxygénés présentent une bonne corrélation entre eux ; illustrant ainsi le fait qu'ils partagent une ou plusieurs source(s) d'émissions commune(s). L'acétonitrile est un composé à part puisqu'il s'agit d'un nitrile. Au cours de nos investigations (en tunnel, en cheminée), nous avons pu constater que ce nitrile pouvait être co-émis avec certains HCNM et COVO ; ce qui n'explique pas les faibles corrélations obtenues ($0.2 < R < 0.3$). Ce composé aurait éventuellement été contaminé par des influences locales émises par le LHVP. Bien que les *spikes* d'acétonitrile aient été exclus du jeu de données, l'incertitude sur ce composé est loin d'être minimisée.

Les coefficients de corrélation R entre les COVO et les autres HCNM sont généralement compris entre 0.2 et 0.6. L'acétaldéhyde est le seul COVO qui présente de plutôt bonnes corrélations avec les autres composés de sélection. Il corrèle avec des composés de combustion (e.g. éthylène, propène), avec des espèces aromatiques (plus fortement avec les xylènes) mais également avec des alcanes C_5-C_6. Cette observation laisse penser que **l'acétaldéhyde est émis par une multitude de sources,** comme le trafic routier, le chauffage au bois (en accord avec nos mesures en champ proche), ou encore l'utilisation de solvants domestiques et industriels. Le méthanol et l'acétone montrent également de bonnes corrélations avec les pentanes, le *n*hexane et les composés aromatiques – des composés pouvant être émis par des sources de combustion et par des sources industrielles.

Enfin, nous notons que le méthanol et l'acétaldéhyde corrèlent plutôt bien avec le NO_2 et le BC_{ff} ($R = 0.5$) – deux traceurs typiques du trafic automobile. Bien que le méthanol soit également émis par le chauffage au bois (comme en témoigne le profil de spéciation cheminée en **Figure 39**), la corrélation entre ce composé et le BC_{wb} est de faible importance sur l'année ($R = 0.13$). L'acétone présente, quant à lui, une assez bonne corrélation avec la température ($R = 0.56$) ; laissant ainsi supposer que la variabilité de ce COVO est principalement gouvernée par ce paramètre (e.g. les sources biogéniques, les sources évaporatives, l'utilisation de solvants domestiques/industriels). **Le caractère anthropique/biogénique et primaire/secondaire de ces composés rend difficile l'évaluation de leur contribution respective au sein des différentes sources d'émissions.**

(c) Composés biogéniques

Dans le cadre de cette étude, les composés biogéniques sont principalement représentés par l'**isoprène** (bien qu'il existe une multitude de COVB dans l'atmosphère, tels que les mono-terpènes). Ce composé présente une assez bonne corrélation avec ses produits de dégradation **MVK+MACR+ISOPOOHs** (Méthylvinylcétone, Méthacroléine et les ISOPOOHs) ($R = 0.56$). Il corrèle plutôt bien avec la température ($R = 0.51$) ; ce qui confirme que **l'isoprène est majoritairement émis par une source biogénique** dans cette étude.

Conclusions du chapitre

Dans le but de mieux renseigner les COV (en termes de nature de composé, de concentration, de variabilité et de réactivité) en zone mégapole parisienne, deux campagnes de mesures intensives ont été conduites en plein cœur de Paris : la première au courant de l'hiver 2010 (Janvier-Février) et la seconde entre Mars et Novembre 2010. Elles ont permis d'acquérir **une base de données conséquente (comprenant 11 mois de mesures de COV (HCNM et COVO)) ; ce qui est inédit pour une étude de caractérisation des COV à Paris.**

Les teneurs mesurées d'une sélection de COV (notamment les composés aromatiques et les COVO) ont été inférieures à celles enregistrées dans l'étude de **Gaimoz et al. (2011),** en accord avec la tendance à la baisse des émissions d'HCNM au cours de ces dernières années (**Waked et al., 2016**). Il a néanmoins été constaté que les niveaux observés à Paris étaient dans la même gamme de concentrations que ceux pouvant être mesurés en Europe (de par les émissions de COV fortement influencées par le trafic automobile ou encore par la mise en place de normes règlementaires communes que doivent respecter les pays membres de l'UE), contrairement aux niveaux de certains COV (dont les COVO) enregistrés dans certains pays émergents (Chine, Inde…).

Cette étude a montré l'importance des COVO en termes de proportion massique. En effet, les espèces oxygénées représentent **un peu plus d'un tiers de la masse COV totale** au travers de la sélection de 4 composés. Les COVO et les alcanes constituent les deux principales familles chimiques de COV qui affectent l'atmosphère parisienne, en contribuant à près de 75 % de la masse totale COV mesurée. Nous nous sommes aperçus que ces deux familles chimiques participent très faiblement à la production d'ozone troposphérique. Au contraire, **les composés aromatiques et les alcènes/alcynes/diènes jouent un rôle majeur dans la future production d'ozone** (32 % et 25 %, respectivement). Évaluer l'impact des différents COV dans la formation de composés secondaires (dont l'O_3 et les AOS) est une tâche importante à accomplir, dont le but est de cibler les composés problématiques et leurs principaux émetteurs pour *in fine* prendre des mesures de réduction des émissions directement à la source.

Ce chapitre a également permis d'étudier les différents profils temporels (saisonnier, diurne) de quelques composés d'intérêt (dont des traceurs de sources spécifiques). La variabilité temporelle de ces espèces va dépendre de **trois principaux déterminants** : (1) **la variation saisonnière/journalière des émissions** (en termes de comportement et d'intensité), (2) **les réactions physiques et chimiques** (en lien avec la présence d'oxydants) et (3) **les dynamiques atmosphériques** (de par l'abaissement ou le déploiement de la CLA). Les émissions anthropiques sont particulièrement significatives en hiver. Cette saison est principalement caractérisée par **l'importance du chauffage au bois**, en lien avec les faibles températures hivernales. En hiver, la faible production d'oxydants (car peu d'ensoleillement et

des températures froides qui conduisent à des réactions photochimiques peu intenses) et la faible hauteur de la CLA induisent une stagnation et une accumulation des polluants dans la troposphère ; ce qui justifie ainsi les fortes concentrations de certains composés observées durant cette saison. Les émissions biogéniques sont, quant à elles, plus importantes en été. Au cours de la période estivale, les températures ambiantes sont élevées et l'intensité lumineuse est importante ; ce qui favorise la photosynthèse et plus généralement, l'activité biologique des végétaux. Une activité photochimique y est également plus intense ; ce qui conduit à la production de composés secondaires (COVO, O_3, AOS).

L'étude de la variabilité des composés peut fournir des informations précieuses sur le type de sources qui les gouverne. **L'atmosphère parisienne semble particulièrement être affectée par des émissions anthropiques du type trafic routier ou encore chauffage au bois**. Ceci a été confirmé lors d'une étude de corrélations entre les composés sélectionnés et les différents traceurs indépendants, tels que le NO, le BC_{ff} (deux composés typiques du trafic automobile) et le BC_{wb} (composé caractéristique du chauffage au bois). **Cette analyse a permis d'établir une toute première identification des sources d'émissions parisiennes, sans pour autant avoir pu évaluer leur composition et leur contribution respective sur une base annuelle et saisonnière**. Pour pallier à ce manque, une approche statistique multi-variée, par application du modèle *source-récepteur* Positive Matrix Factorization (PMF), va permettre de déterminer les associations multi-espèces en vue de proposer des profils de spéciation caractéristiques d'un type de source (que l'utilisateur devra déterminer). Le modèle statistique PMF quantifiera également la contribution respective des sources modélisées ; ce qui permettra de répondre à l'un des objectifs initiaux qui ont été présentés en introduction de cette thèse.

CHAPITRE V

Identification & Quantification des sources de COV par approche statistique PMF

Sommaire du Chapitre V

I- Résultats techniques de l'application du modèle *source-récepteur* PMF 206

1.1 – Estimation du nombre optimal de facteurs (*p*) 206

1.2 – Robustesse des résultats PMF 208

1.3 – Estimation des incertitudes 209

II- Identification des facteurs modélisés 211

2.1- F1 & F2 - Les sources liées au trafic routier 213

2.2- F3 - Le chauffage au bois 221

2.3- F4 - La source biogénique 224

2.4- F5 - L'utilisation des solvants 227

2.5 F6 - La source mixte Gaz naturel + Bruit de fond 234

III- Analyse des contributions des facteurs modélisés 237

3.1- Contributions moyennes des facteurs 237

3.2- Influence de l'origine des masses d'air sur les contributions des sources modélisées. ... 239

3.3- Impact des sources modélisées 241

3.4- Étude comparative des résultats PMF avec d'autres travaux menés à Paris 247

IV- Comparaison avec une étude de répartition de sources menée sur le long-terme. 251

V- Comparaison des résultats PMF avec l'inventaire des émissions Airparif 2010. 256

Ce cinquième chapitre propose une étude détaillée de répartition des sources de COV menée à l'aide du modèle statistique multivarié *source-récepteur* Positive Matrix Factorization (PMF, EPA, v5.0), qui a été conjointement appliqué aux données COV récoltées au cours des campagnes de mesures MEGAPOLI et FRANCIPOL en 2010. Tous les éléments méthodologiques (e.g. présentation du jeu de données d'entrée, paramètres d'incertitudes) ont déjà été présentés en **Section 2.2 du Chapitre II**.

Pour ce chapitre, il s'agira, dans un premier temps, de présenter les résultats techniques issus de cette modélisation (**Section 1**). L'évaluation du nombre optimal de facteurs (ou de potentielles sources d'émissions), la robustesse des résultats PMF ainsi que l'estimation des incertitudes seront présentés en détails. La qualité de ces différents paramètres va fortement influer sur la pertinence de nos résultats et par conséquent, sur notre interprétation scientifique. Les profils de source, les contributions absolues, les variabilités temporelles (saisonnière, hebdomadaire, diurne) et les origines géographiques des sources seront discutés en **Section 2** de ce chapitre. Les contributions relatives moyennes annuelles et saisonnières seront aussi évaluées (**Section 3.1**). Les contributions des sources en fonction de l'origine des masses d'air (dont l'analyse a été présentée en **Section 3.2 du Chapitre IV**) seront également estimées (**Section 3.2** de ce chapitre). Par la suite, nous déterminerons l'impact des sources modélisées par le modèle PMF en termes de réactivité, de potentiel de formation à l'ozone et aux aérosols organiques secondaires (**Section 3.3**). Enfin, les contributions relatives des sources de COV obtenues pour cette étude seront comparées à la littérature (et notamment au regard des études qui ont été menées à Paris) et confrontées aux données issues de l'inventaire local/régional des émissions fourni par l'Association de Surveillance de la Qualité de l'Air Airparif pour l'année 2010.

I- Résultats techniques de l'application du modèle *source-récepteur* PMF

1.1 – Estimation du nombre optimal de facteurs (*p*)

Pour notre étude, le modèle PMF a été exécuté (en conditions opératoires similaires) pour un nombre de facteurs compris entre 3 et 10, où chaque simulation a été conduite une vingtaine de fois. L'évaluation du paramètre IS (écart-type max. des composés) a mis en évidence une rupture de pente pour $p = 5$, alors que l'indicateur IM (moyenne max. des composés) a montré une autre rupture de pente pour $p = 6$ (**Figure 60**). Choisir une solution PMF à moins de 6 facteurs, $p < 6$, regroupait trois profils de source (que nous avons plus communément associé aux émissions liées à l'utilisation des solvants et à l'utilisation du gaz naturel + bruit de fond) dans un seul facteur. Le choix d'une solution PMF à 6 facteurs a permis de déconvoluer deux sources sur trois (Identification d'une source solvants à part entière). Une solution PMF à plus de 6 facteurs n'apportait aucune information supplémentaire.

L'évaluation des coefficients de détermination R^2 entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle pour la variable totale ΣVOC a mis en évidence une rupture de pente pour $p = 6$ (**Figure 60**). Le ratio $Q_{true}/Q_{expected}$ est également un bon indicateur pour déterminer le nombre optimal de facteurs. Pour cette étude, ce ratio valait 0.94 pour $p = 6$. Il était donc le plus proche de 1.0 (situation où $Q_{true} = Q_{expected}$, soit la situation la plus optimale). À titre d'information, le ratio $Q_{true}/Q_{expected}$ pour $p = 5$ valait 1.12. Il a été estimé à 0.8 pour $p = 7$. Ainsi, **le diagnostic approfondi des différents indicateurs et paramètres a permis de montrer que la configuration PMF à 6 facteurs était la solution la plus optimale pour cette analyse statistique**.

Habituellement, le modèle PMF identifie la meilleure solution en considérant la plus basse valeur Q_{robust} (soit la valeur Q minimum). Dans le cadre de cette étude, cette solution n'a pas été considérée. En effet, un facteur parmi les 6 sources identifiées n'était pas physiquement interprétable (avec une contribution significative d'acétylène dans le profil Solvants). Par conséquent, une autre solution PMF (la plus proche de la valeur Q_{robust} sélectionnée par le modèle) a été examinée et choisie en termes de significativité des résultats.

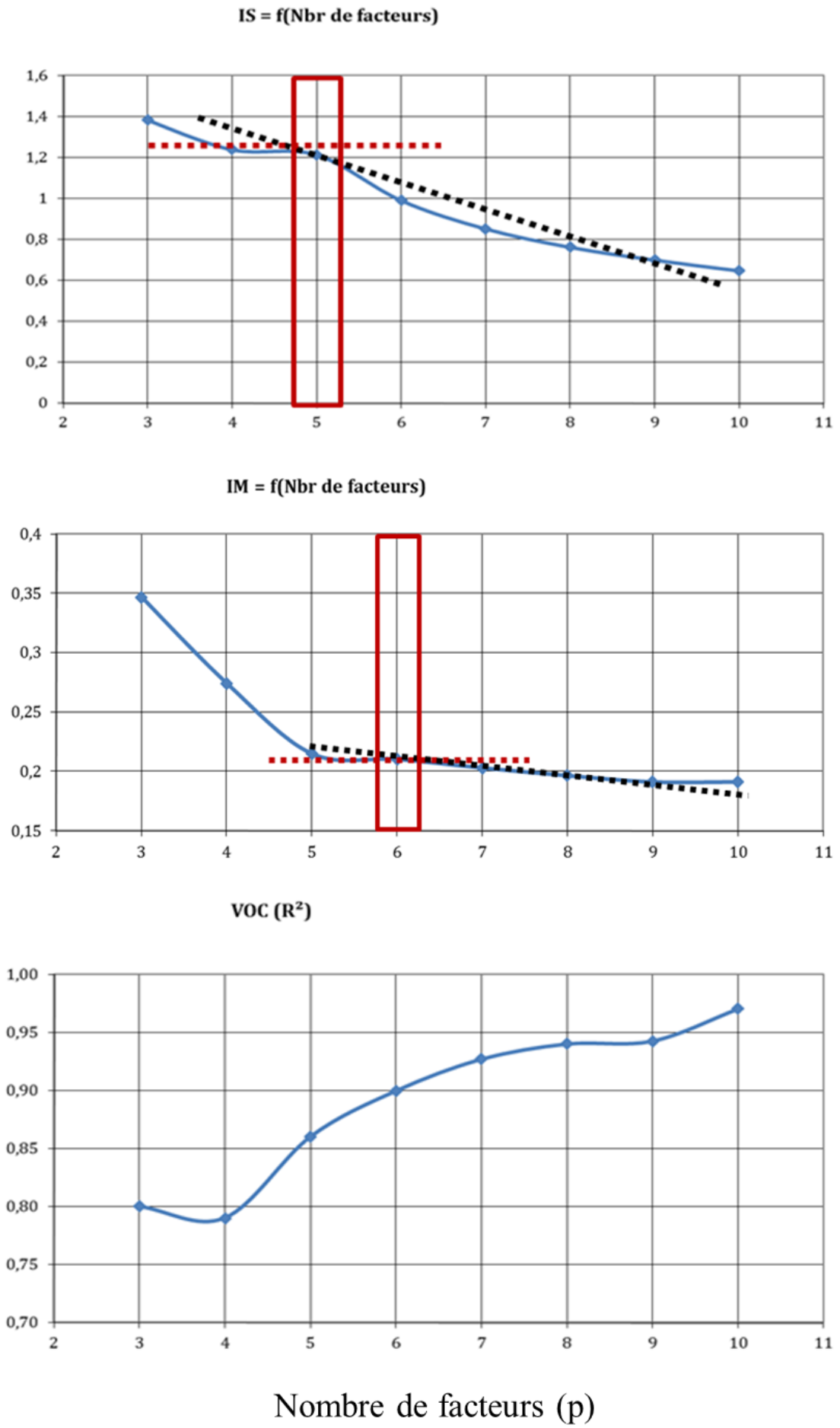


Figure 60 - Variabilité des paramètres IS, IM et R^2
en fonction du nombre de facteurs (*p*) simulés par le modèle PMF
(Axe des ordonnées en unité arbitraire)

1.2 – Robustesse des résultats PMF

Une fois la solution PMF *optimale* retenue, plusieurs indicateurs techniques et mathématiques ont été examinés pour évaluer sa robustesse. Le ratio entre Q_{robust} et Q_{true} est proche de 1.0 ; ce qui indique que les résultats modélisés n'ont pas été influencés par des événements particuliers. Presque 100 % des résidus se répartissent dans l'intervalle ± 3σ. Toutes les espèces présentent une distribution gaussienne ou symétrique. De plus, le test Kolmogorov-Smirnoff (test KS) a mis en évidence une *p-value* proche de zéro ; ce qui illustre que cette analyse est statistiquement significative avec un risque d'erreur α de 5 %. La corrélation obtenue entre les concentrations totales COV modélisées et les concentrations totales COV observées est illustrée en **Figure 61**. Avec un coefficient de détermination R^2 proche de 0.9, presque toute la variance de la concentration totale des 19 COV peut être expliquée par le modèle.

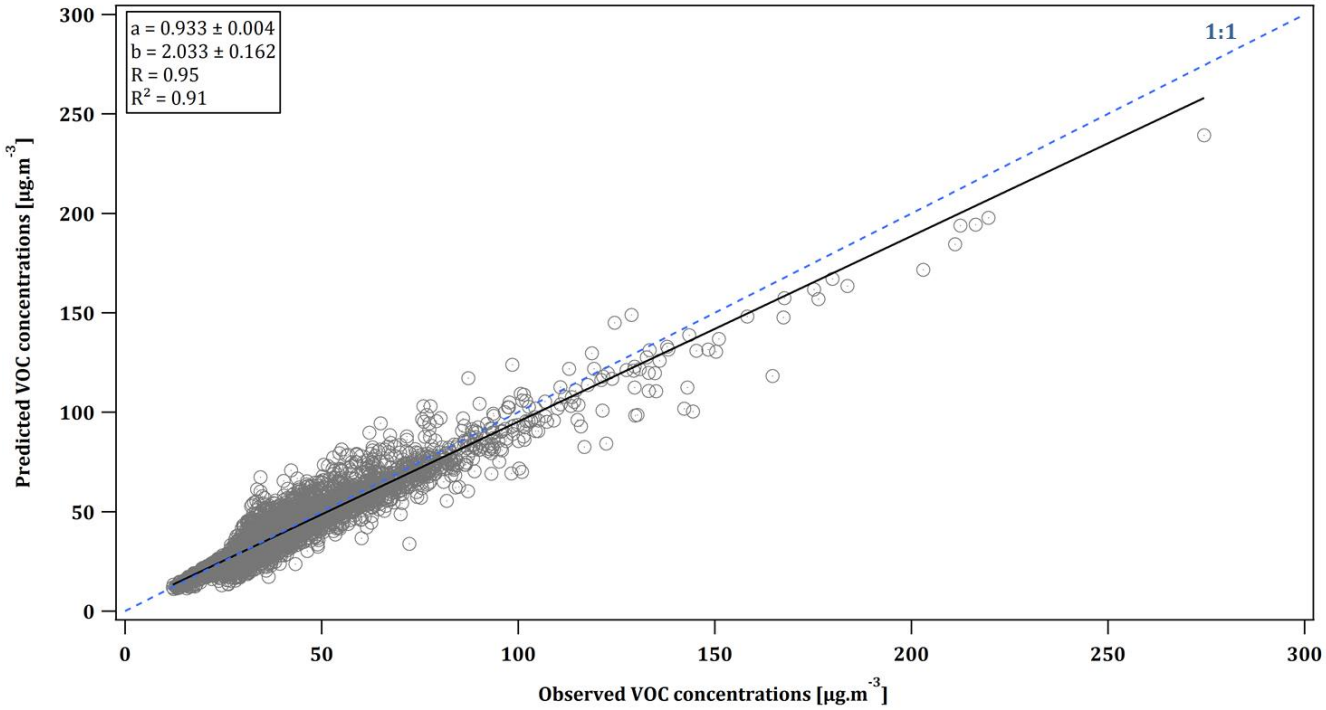


Figure 61 – Corrélation entre les concentrations totales COV modélisées *versus* observées

Presque toutes les espèces chimiques considérées ont présenté de bons coefficients de détermination (R^2 supérieurs à 0.6 pour 15 composés) entre les $COV_{modélisés}$ et les $COV_{mesurés}$, à l'exception du propane et du *n*hexane qui ont montré des R^2 légèrement plus faibles ($0.5 < R^2 < 0.6$). Les fortes proportions de valeurs manquantes (31 % pour le propane et 36 % pour le *n*hexane) peuvent expliquer de tels coefficients de détermination. L'isoprène et l'acétonitrile ont présenté de mauvais R^2 (0.29 et 0.06, respectivement), en raison d'un nombre relativement élevé de valeurs manquantes (cas de l'isoprène) ou de par la classification d'une espèce en *weak* pour laquelle les incertitudes de chaque échantillon ont été triplées (cas de l'acétonitrile). Les pentes des régressions linéaires ont été proches de 1.0 pour la majeure partie des espèces, à l'exception de l'isoprène (a = 0.5) et de l'acétonitrile (a = 0.02). **La limitation du modèle PMF à simuler l'isoprène et l'acétonitrile doit être considérée lors de l'interprétation des résultats PMF**.

1.3 – Estimation des incertitudes

Les incertitudes liées aux sorties du modèle PMF peuvent être estimées en utilisant des techniques d'estimation d'erreurs, telles que le DISP (d*Q*-controlled displacement of factor elements) ou encore le *bootstrapping*. Ces deux méthodes d'incertitudes ont été désignées pour fournir des informations précieuses sur la stabilité et la précision de la solution PMF choisie (**Paatero et al., 2014**).

Le DISP évalue l'ambigüité rotationnelle de la solution PMF en explorant les intervalles minimum et maximum des valeurs des profils de source. Durant le DISP, un réajustement *haut* et *bas* des valeurs de profils de source s'opère et une nouvelle valeur *Q* minimum est calculée. Cette dernière sera comparée à la valeur *Q* de solution non-ajustée. La différence entre la valeur *Q* initiale (i.e. non-ajustée) et la valeur *Q* ajustée est nommée d*Q*. Cette valeur d*Q* doit être inférieure à la valeur d*Q*max, pour laquelle quatre niveaux sont considérés (4, 8, 15 et 25). Pour chaque valeur d*Q*max, 120 intervalles (min.-max.) sont estimés. **Les résultats de l'analyse DISP ont été considérés comme valides, dès lors que le modèle n'eut pas détecté d'erreurs et qu'aucun écart significatif de *Q* n'eut été observé. Puisqu'aucune ambigüité rotationnelle ne s'est produite, la solution PMF a été considérée suffisamment robuste pour être utilisée**.

La technique du *bootstrapping* a également été utilisée pour évaluer la reproductibilité de la solution PMF. Une description plus détaillée de cette technique d'estimation des incertitudes est présentée par **Norris et al. (2014)** et **Paatero et al. (2014)**. Pour le *bootstrapping*, une centaine d'itérations a été effectuée, de manière aléatoire, en considérant une taille de block de 874 échantillons (taille calculée selon la méthodologie de **Politis et White (2004)**) avec un coefficient de corrélation de Pearson minimum (*R-Value*) fixé à 0.6. **Cette technique d'estimation des erreurs a montré que tous les facteurs étaient bien modélisés sur au moins 88 ± 2 % des simulations ; ce qui indique que les incertitudes associées au *bootstrapping* peuvent être interprétées et que le nombre optimal de facteurs semble être approprié.** Par conséquent, 12 % des itérations ont été redistribués au sein des autres facteurs.

Enfin, l'ambigüité rotationnelle possible entre les facteurs a également été examinée à l'aide du paramètre Fpeak. L'étude de la variation de Fpeak entre -5 et +5 a été réalisée dans le but de conditionner une solution PMF plus réaliste. Les résultats obtenus au biais de cette étude se sont révélés cohérents avec ceux de notre solution optimale PMF à 6 facteurs (qui est usuellement associée à une valeur de Fpeak égale à zéro). **Une très faible ambigüité rotationnelle de notre solution finale a été observée (Choix du Fpeak = 0.1)**.

II- Identification des facteurs modélisés

L'identification des facteurs modélisés par l'outil PMF passe par l'étude de plusieurs paramètres :

(a) L'étude des corrélations entre facteurs modélisés

Il est important de s'assurer que les facteurs PMF modélisés soient les plus indépendants possibles, de façon à ce qu'une même source d'émissions ne soit pas représentée plusieurs fois. Le **Tableau 18** présente les résultats de l'étude des corrélations entre les facteurs PMF.

Tableau 18 – Résultats de l'étude des corrélations entre les facteurs PMF (R).

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
F1	-	**0.4**	0.2	0.2	0.1	0.0
F2		-	0.1	- 0.1	0.0	-0.1
F3			-	- 0.3	0.2	-0.2
F4				-	0.0	-0.1
F5					-	0.0
F6						-

Un coefficient de corrélation *R* compris entre 0.3 et 0.5 représente une très légère corrélation entre les facteurs PMF et par conséquent, une éventuelle dépendance entre eux ; ce qui suggère qu'ils partagent partiellement la même source d'émissions. Un coefficient de corrélation $R < 0.3$ indiquerait au contraire une totale indépendance des facteurs. Dans cette étude, nous constatons que **F1** présente une étroite corrélation avec **F2** ; ce qui induit que les deux facteurs F1 et F2 ont une source commune.

(b) L'étude de la composition chimique des différents facteurs PMF

Le **Tableau 19** présente la contribution relative des différentes familles de COV (alcanes, alcènes/alcynes/diènes, aromatiques, composés oxygénés + nitrile) répartis dans les profils de source modélisés. Cette approche permet d'émettre les toutes premières hypothèses relatives à l'identification des facteurs PMF.

Tableau 19– Proportion relative (%) des différentes familles de COV répartis dans chaque profil de source modélisé.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
ALCANES	47.1	87.5	58.7	13.3	19.9	31.9
ALCENES[1]	11.6	2.3	23.0	5.9	1.1	1.9
AROMATIQUES	38.9	0.6	4.9	0.1	27.4	19.4
COVO[2]	2.4	9.6	13.4	80.7	51.6	46.8

[1] Familles des alcènes, des alcynes et des diènes
[2] Composés oxygénés et nitriles

(c) La comparaison des signatures chimiques des facteurs modélisés avec les profils de source issus de la littérature ou à partir des mesures réalisées en champ proche (Cf. **Chapitre III**).

(d) L'étude des profils temporels (saisonniers/hebdomadaires/journaliers) des facteurs PMF.

(e) L'étude des séries temporelles des contributions absolues des facteurs modélisés. Les variabilités des facteurs ont été confrontées à des paramètres indépendants (CO, NO, NO_2, BC_{ff}, BC_{wb}, température) en vue de confirmer leur identification.

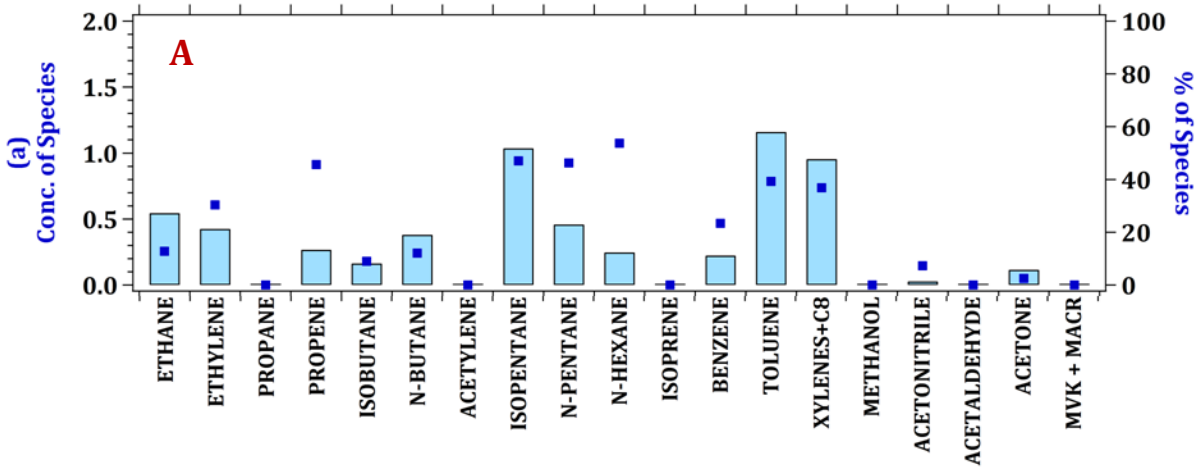
(f) L'analyse de la contribution absolue des sources en fonction de la direction et de la vitesse du vent (de par les approches complémentaires CPF et Polar Plot).

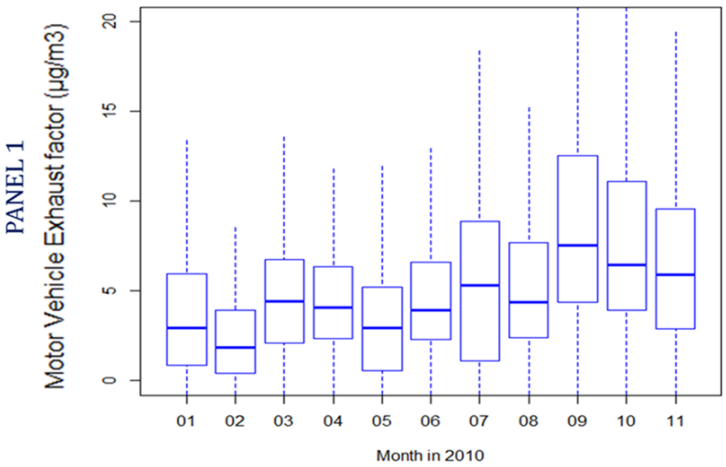
Comme mentionné précédemment, **l'analyse statistique PMF a permis de déconvoluer 6 principales sources d'émissions**. Une description détaillée (composition chimique, variabilité et origine géographique) de chaque facteur/source modélisé(e) est présentée dans les sous-sections suivantes.

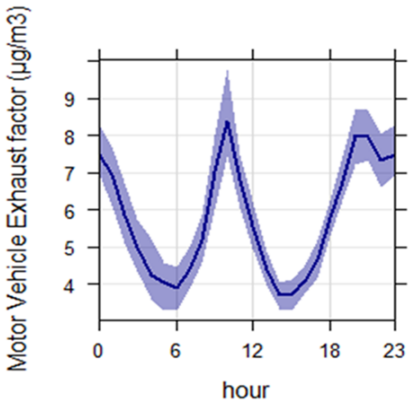
2.1- F1 & F2 - Les sources liées au trafic routier

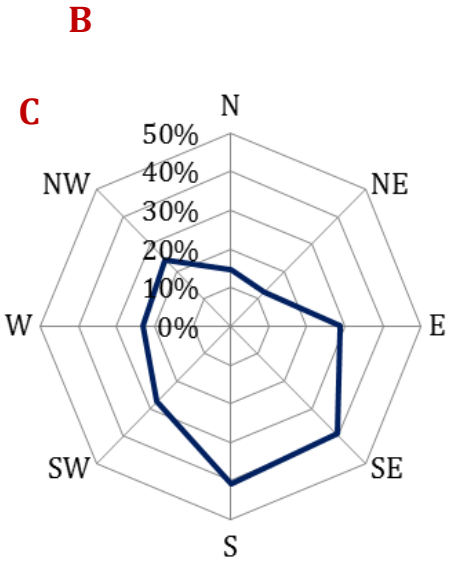
(a) F1- Échappements automobiles

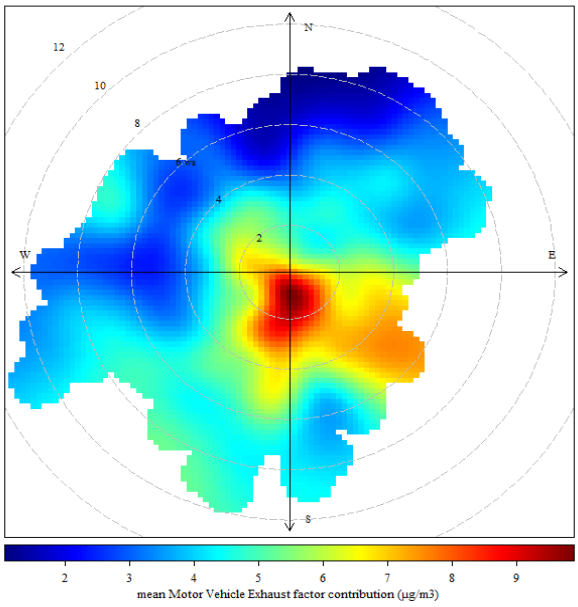
Figure 62: (A) Composition chimique* du profil de source F1 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F1 ; (C) CPF et Polar plot de F1. *Histogramme : concentration des espèces réparties dans le facteur (en µg.m^{-3}) // Point : contribution des espèces expliquée par le facteur (en %)











La composition chimique du facteur F1 (**Figure 62A**) présente une importante proportion d'alcanes (Cf. **Tableau 19**). Plus de 50 % de la variabilité des pentanes (*iso- ; n-*) et du *n*hexane est expliquée par ce facteur. Les composés aromatiques (toluène, xylènes+C_8, benzène ; contribuant entre 35-40 % chacun) et les alcènes légers (éthylène, propène – deux composés considérés comme des produits typiques de combustion) sont les COV qui prédominent dans ce facteur F1.

Afin d'évaluer la représentativité de ce facteur, nous avons décidé de comparer la composition chimique de F1 avec le profil de spéciation acquis au cours des mesures effectuées en tunnel autoroutier (Cf. **Figure 31** du **Chapitre III**). La **Figure 63** présente la comparaison entre ces deux profils de source sur la base d'une spéciation chimique commune.

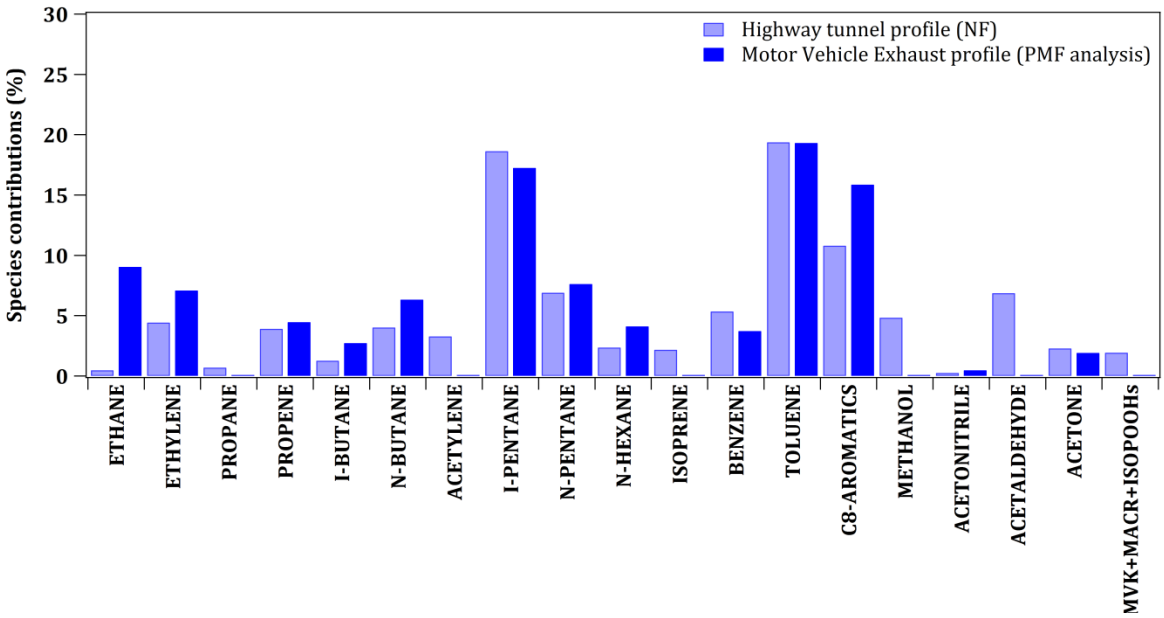


Figure 63 - Comparaison des profils de spéciation obtenus à partir des mesures réalisées en tunnel autoroutier (histogramme bleu clair) et à partir du facteur F1 de l'analyse PMF (histogramme bleu foncé). Les contributions des espèces sont exprimées en %.

D'une manière générale, **les deux signatures chimiques trafic présentent une bonne cohérence entre elles ; ce qui permet de confirmer que le facteur PMF F1 est représentatif des émissions liées aux échappements automobiles**. Un bon accord est observé pour les espèces majoritaires telles que les pentanes (*iso-/n-*), le toluène, l'éthylène ou encore le propène. Nous notons toutefois des différences significatives pour l'éthane (presque un facteur 10 dans les contributions), l'acétylène (composé *clé* des processus de combustion liés au trafic, mais absent dans F1), l'isoprène (absent dans F1 mais représenté dans F2) et pour les espèces oxygénées (pas de méthanol et d'acétaldéhyde).

Ces écarts de contribution dans les profils de spéciation peuvent s'expliquer pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la proportion de COV émis par la source trafic peut être variable en fonction des différents types de véhicules (motorisation) et des carburants utilisés (**Montero et al., 2010**). Les émissions de COV sont également dépendantes de l'utilisation des véhicules (âge, entretien), des conditions de conduite (route/autoroute) et des conditions thermiques liées au moteur. Ensuite, la composition du parc roulant est différente entre le centre de Paris et dans le tunnel autoroutier Guy Môquet (Thiais, Petite Couronne). Bien que la proportion de voitures particulières compte entre 60 et 90 % de la composition totale du parc automobile dans les deux cas (Paris et Thiais), la part des véhicules 2-roues et des poids lourds est sensiblement différente. En effet, les poids lourds sont sujets à des règlementations leur interdisant de rentrer dans la capitale, alors qu'ils sont autorisés à circuler au sein du tunnel autoroutier (5 %). De même que la proportion de 2-roues est significativement plus importante à Paris (10 – 20 %) (**Airparif, 2013**), alors qu'ils ne représentent qu'à peine 2 % des véhicules circulant à Thiais. Enfin, ces différences peuvent également être associées à des artefacts qui s'opèrent au cours des simulations PMF. Nous supposons que la contribution de l'éthane dans ce facteur F1 est largement surestimée, et ce au détriment de la source Gaz naturel + bruit de fond au sein de laquelle la contribution de ce composé semble être fortement sous-estimée.

Le facteur F1 Échappements automobiles présente de bonnes corrélations avec NO, NO_2, CO et BC_{ff} (de sa fraction *fossil fuel*) ($0.53 < R < 0.64$) – des composés connus pour être d'excellents traceurs des échappements automobiles.

La contribution moyenne de ce facteur est plutôt stable sur l'année (5.8 µg.m^{-3}) (**Figure 62B**). Les émissions liées aux échappements automobiles apparaissent légèrement plus faibles en hiver (3.2 µg.m^{-3}) et plus intenses à l'automne (8.6 µg.m^{-3}). La contribution maximale de F1 a été enregistrée en Septembre 2010 (10.1 µg.m^{-3}). Ce cycle saisonnier a déjà été observé et décrit par **Bressi et al. (2014)** au cours d'une étude de caractérisation de sources d'aérosols fins à Paris. Aucune véritable explication de ce maximal automnal n'a été donnée à ce jour. L'évolution journalière de cette source est caractérisée par un profil *double-vague* avec une première augmentation des contributions le matin (entre 07 - 10 h) et une seconde en fin d'après-midi (entre 16 h et 20 h). Ces augmentations correspondent aux pics intenses de trafic (soit aux heures de pointe). Cette évolution temporelle est caractéristique des sources anthropiques liées aux activités du trafic routier. Après 21 heures, les contributions absolues de ce facteur restent assez élevées (7 – 8 µg.m^{-3}), et ce en raison de trois déterminants : (i) la temporalité des émissions (avec un second pic atteignant le max. des contributions à 20 h), (ii) des réactions photochimiques moins intenses et (iii) la faible hauteur de la CLA conduisent à une accumulation des polluants durant la nuit. Les plus faibles contributions de F1 ont été observées durant la nuit et en début/milieu d'après-midi. La baisse des contributions de F1 à ce

moment de la journée est expliquée par (i) des émissions liées au trafic routier moins intenses, (ii) des processus d'oxydation des espèces les plus réactives par OH et (iii) une hauteur de la CLA plus élevée, qui induisent une dispersion et une dilution des polluants. Ce cycle journalier a également été illustré dans les études précédemment menées sur Paris (**Gaimoz et al., 2011**). L'intensité des émissions est habituellement plus prononcée la semaine que le week-end (**Figure 64**).

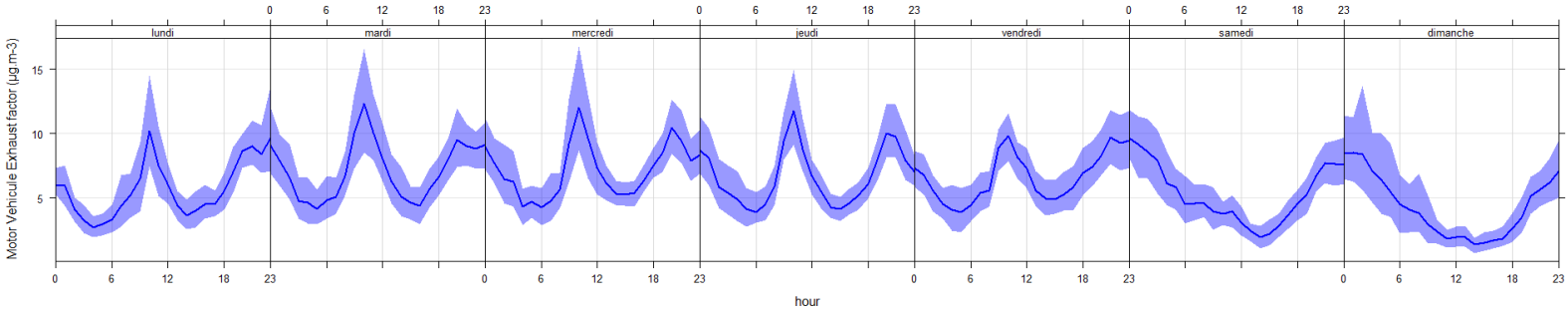
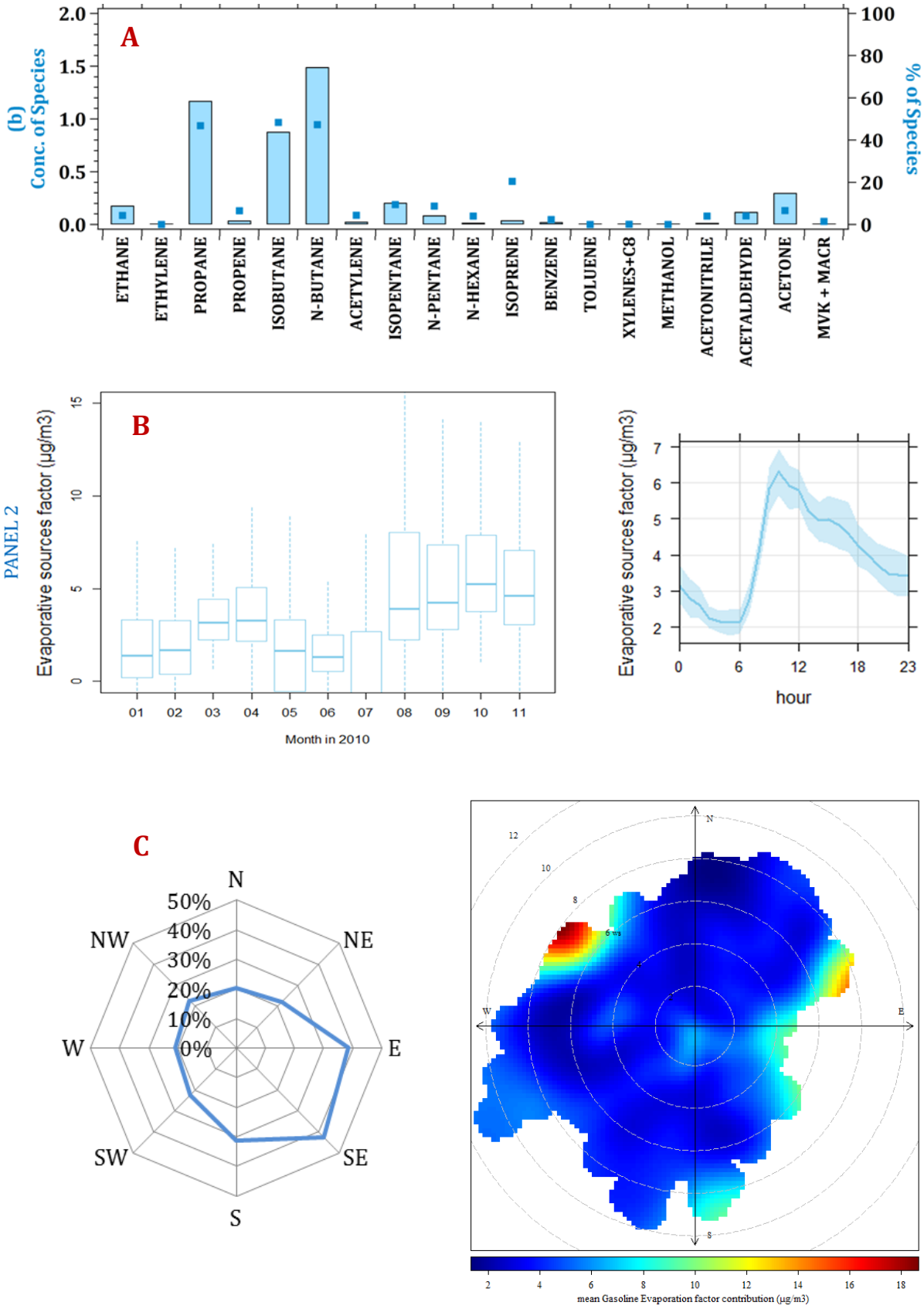


Figure 64 - Évolution hebdomadaire moyenne de la contribution du facteur F1

L'examen du CPF et du Polar Plot (**Figure 62C**) permet d'estimer la provenance des émissions liées aux échappements automobiles. Nous constatons que les plus fortes contributions de cette source sont représentatives d'une vitesse de vent inférieure à 2 $m.s^{-1}$; ce qui confère à cette source d'émission **une origine principalement locale** (i.e. influences parisiennes). Les émissions liées aux échappements automobiles proviennent majoritairement des secteurs Sud et Sud-Est. Ces secteurs peuvent cibler un axe routier à très fort trafic, comme par exemple le Boulevard Périphérique.

(b) F2 - Sources évaporatives

Figure 65 – (A) Composition chimique du profil de source F2 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F2 ; (C) CPF et Polar plot de F2



La composition chimique du facteur F2 (**Figure 65A**) présente une forte proportion d'alcanes (~ 88 %). Près de 50 % de la variabilité du propane et des butanes (*iso-/n-*) est expliquée par ce facteur. La présence de ces trois composés a déjà été observée dans l'étude de **Gaimoz et al. (2011),** au sein de laquelle le facteur avait été associé aux émissions liées à l'évaporation des essences. Cette source comprenait les émissions liées au stockage, à l'extraction et à la distribution des essences ou de Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL). Le terme **Sources évaporatives** a été employé ici afin de prendre en compte l'ensemble des émissions qui le constitue. Ce facteur F2 inclut également une proportion non négligeable d'isoprène (20 %). **Borbon et al. (2001)** ont démontré que les activités liées au trafic routier pouvaient émettre une faible quantité d'isoprène. Une faible proportion de composés oxygénés (~ 10 %) a aussi été observée au sein de F2 en accord avec ce qu'il avait déjà été mesuré durant l'expérience tunnel (Cf. **Figure 31** du **Chapitre III**).

Le facteur F2 Sources évaporatives présente une faible corrélation avec NO (R = 0.35) uniquement. Une corrélation entre F2 et F1 (Échappements automobiles) a également être pu dénotée (R = 0.36) ; ce qui indique que **ces deux facteurs modélisés partagent une source commune** (i.e. le trafic automobile).

Annuellement, la contribution moyenne absolue du facteur F2 est légèrement plus faible que celle du facteur F1 (3.9 µg.m^{-3}). La tendance annuelle des contributions de F2 semble cohérente avec celle associée aux échappements automobiles, bien que sa variabilité mensuelle reste toutefois ambiguë (**Figure 65B**). En effet, les plus faibles contributions ont été observées en hiver et au début de l'été, avec des contributions moyennes minimales enregistrées en Juin et en Juillet (1.7 µg.m^{-3}). Une telle contribution estivale minimale des émissions liées aux sources évaporatives a déjà été identifiée par **Henri Frachon (Communication personnelle, 2009)**. Toutefois, cette faible contribution est quelque peu étonnante, puisque les émissions liées au trafic automobile sont habituellement significatives à cette période de l'année (F1= 4.9 µg.m^{-3}). Comme précédemment mentionné en **Section 2.2 du Chapitre II**, des problèmes analytiques sur le GC-FID d'Airparif se sont produits en Juillet 2010. Ceci a conduit à un manque conséquent de mesures d'HCNM (dont le propane et les butanes). Conformément à la méthodologie appliquée par le modèle PMF, les valeurs manquantes ont été virtuellement substituées par la concentration médiane de l'ensemble des échantillons considérés. Le modèle PMF a ainsi « simulé » les concentrations des HCNM et leurs variabilités ; ce qui sensiblement expliquerait la sous-estimation de la contribution absolue de ce facteur durant le mois de Juillet. Bien que les émissions véhiculaires ne soient pas particulièrement importantes en Août, le facteur F2 présente de fortes contributions (6.4 µg.m^{-3}). Les sources de stockage et de distribution de carburants (comme les stations-services) pourraient jouer un rôle majeur dans la variabilité de ce facteur, puisqu'elles sont sensibles aux températures ambiantes. Durant le mois d'Août 2010, les températures maximales ont été de l'ordre de 16 à 32°C.

Les températures élevées de ce mois d'Août auraient pu conditionner les fortes contributions de cette source. Enfin, d'importantes contributions de F2 ont été enregistrées à l'automne (6.1 µg.m^{-3}) et plus spécifiquement en Octobre (6.3 µg.m^{-3}) – ce qui est en accord avec la saisonnalité observée pour les échappements automobiles (F1).

Le cycle diurne de ce facteur est caractérisé par une augmentation des contributions entre 07 h et 10 h du matin (en accord avec ce qui a été observé pour F1), suivie d'une baisse progressive des contributions durant l'après-midi (**Figure 65B**). Cette diminution des contributions est bien plus lente que celle illustrée par F1. Le profil chimique de F2 est caractéristique de composés (moins réactifs que ceux de F1 : COVO, propane, butanes) qui ne peuvent pas être consumés photo-chimiquement sur de courts temps de transport. L'intensité des émissions liées aux sources évaporatives est habituellement plus prononcée la semaine que le week-end (**Figure 66**) – en accord avec celle de F1.

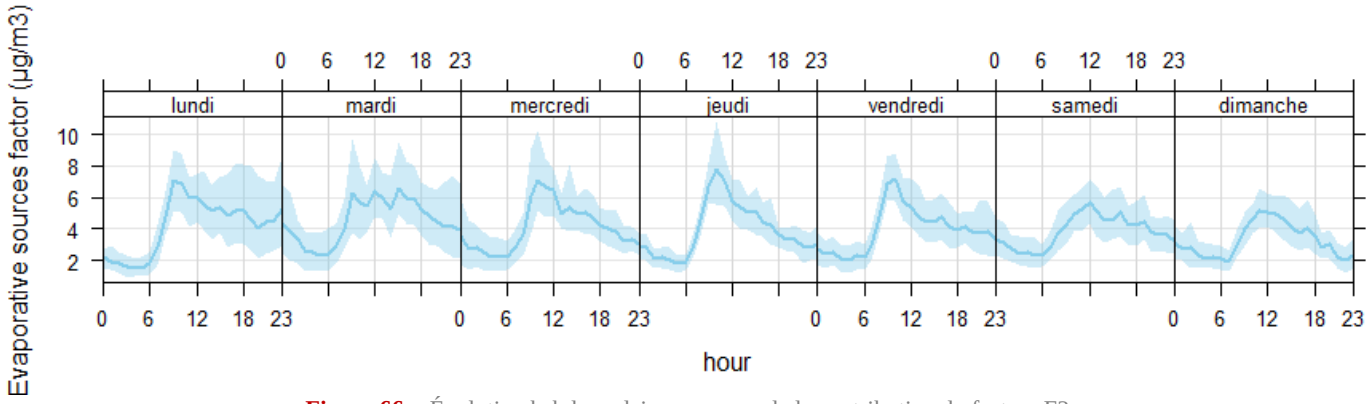


Figure 66 - Évolution hebdomadaire moyenne de la contribution du facteur F2.

L'examen du CPF et du Polar Plot (**Figure 65C**) permet d'estimer la provenance des émissions liées aux sources évaporatives. Nous constatons que les plus fortes contributions de cette source proviennent des secteurs Est, Sud-Est et Sud (de par l'analyse CPF). Ceci est partiellement observé sur le Polar Plot, puisque les plus fortes contributions apparaissent en secteur Nord-Ouest. Une étude d'estimation des erreurs a toutefois montré que ce secteur présentait de fortes incertitudes (**Figure 67**).

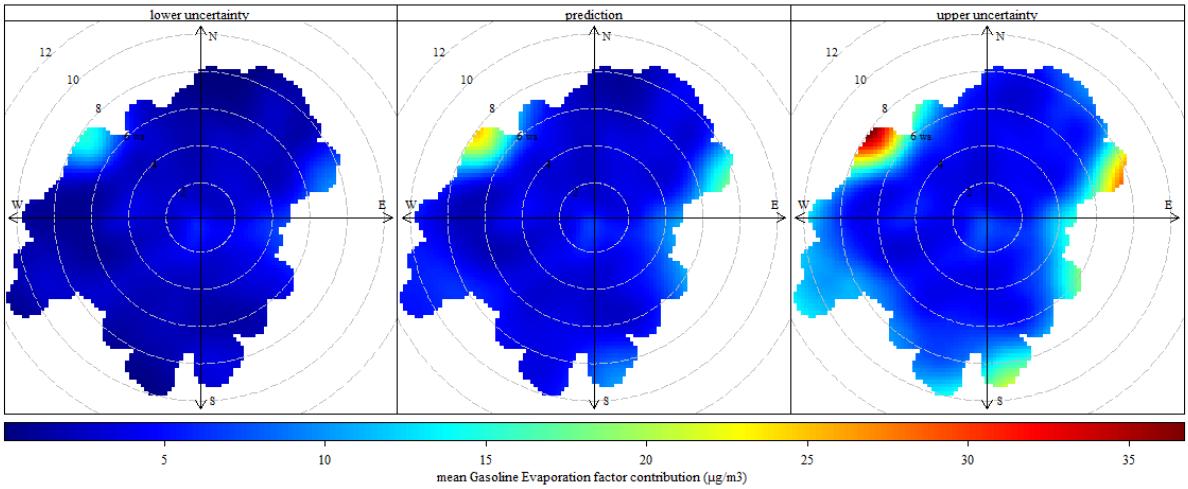


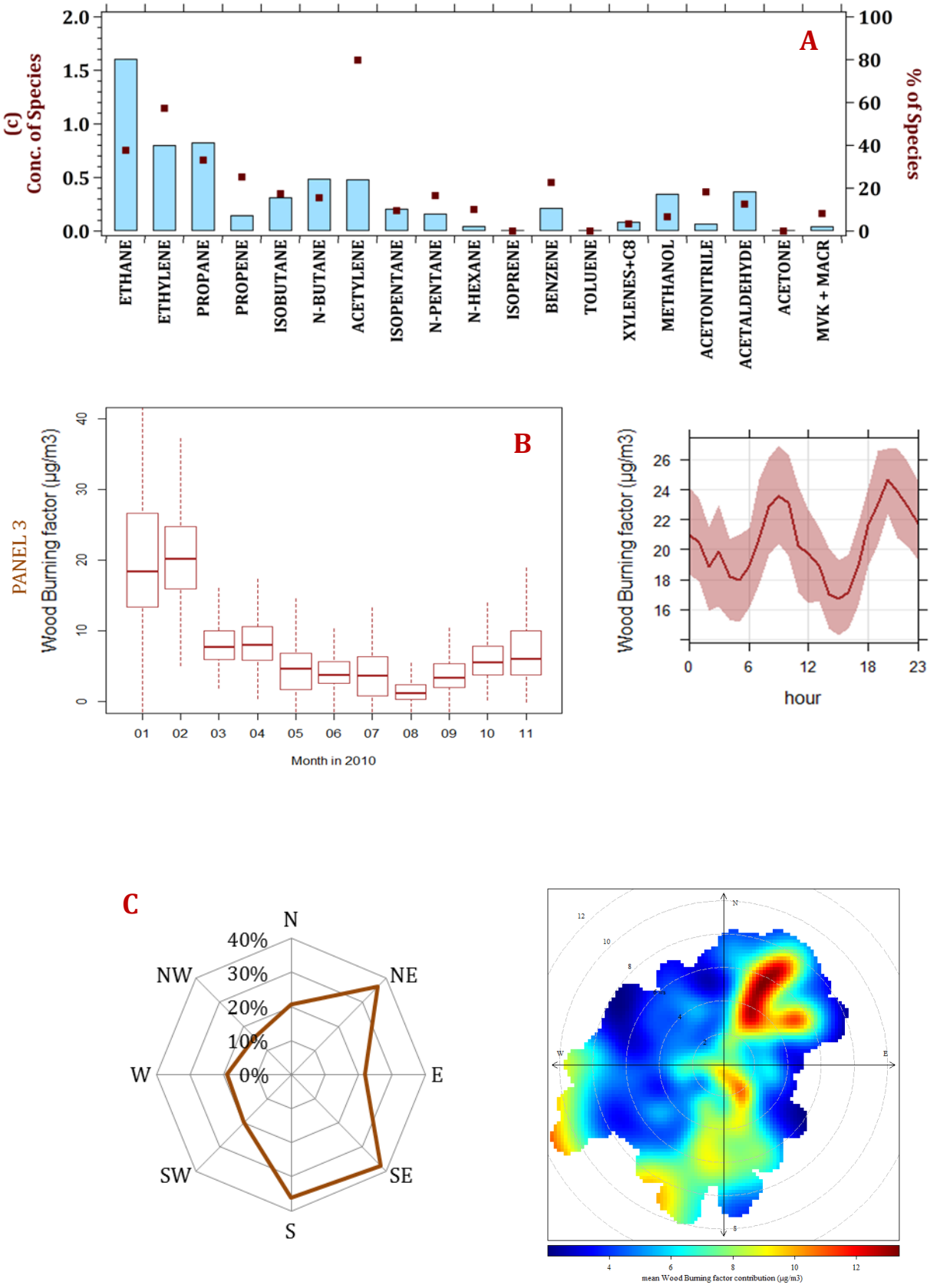
Figure 67 - Évaluation des incertitudes (basse – haute) des contributions du facteur F2.

Selon le programme COPERT IV (pour le calcul des émissions de polluants liées au trafic routier), **l'évaporation des COV contenus dans les essences est principalement dépendante de la température, des conditions de trafic, du ravitaillement des véhicules et du *hot soak*** (phénomène lié aux émissions lorsqu'un moteur chaud est éteint). Le *hot soak* peut en partie expliquer les émissions du matin. En effet, beaucoup de personnes arrivent le matin sur Paris et se garent pour y aller travailler. Le soir, elles récupèrent leurs véhicules pour rentrer chez elles (généralement en dehors de Paris). Par conséquent, il y aurait plus de moteurs chauds éteints le matin que le soir dans la Capitale.

De plus, les émissions liées au chargement, au transport et au déchargement du carburant par les camions-citernes au service des stations-services peuvent également être des sources probables de ce facteur. Finalement, **la dépendance de cette source à de multiples facteurs (liés aux conditions de circulation, à la composition du parc roulant, aux activités économiques ou encore aux conditions météorologiques) rend difficile l'interprétation de sa variabilité saisonnière**.

2.2- F3 - Le chauffage au bois

Figure 68 - (A) Composition chimique du profil de source F3 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F3 ; (C) CPF et Polar plot de F3.



Le profil chimique du facteur F3 (**Figure 68A**) est caractérisé par de fortes proportions d'acétylène (variabilité à 80 %), d'éthylène (57 %), de benzène (23 %) et de composés oxygénés, tels que l'acétonitrile (18 %), l'acétaldéhyde (13 %) et le méthanol (8 %). L'acétonitrile est un hydrocarbure couramment utilisé comme traceur des émissions liées au chauffage au bois (**Holzinger et al., 1999**).

Le profil de source modélisé F3 met en évidence des espèces majoritaires qui sont similaires à celles mesurées durant l'expérience en cheminée (Cf. **Figure 39** du **Chapitre III**). Pour rappel, aucune comparaison formelle entre les deux profils de spéciation n'a pu être réalisée puisque le profil chimique *feux de bois/cheminée* repose sur un nombre limité de données. Toutefois, une approche qualitative a permis d'identifier les espèces prédominantes émises par cette source.

Les émissions liées au chauffage au bois sont bien corrélées avec le Black Carbon (BC_{wb}) et le CO – un composé à longue durée de vie spécifiquement émis à partir des réactions de combustion ($0.6 < R < 0.7$). De plus, les contributions de cette source co-varient bien avec **le naphtalène** (*m/z* 129.0 mesurée par le PTR-MS) (**Figure 69**). Le naphtalène est un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP) connu pour être émis par des processus de combustion (chauffage au bois, industries, échappements automobiles) (**Purvis and McCrillis, 2000**). Pour rappel, cette masse protonée n'a pas été utilisée dans le jeu de données d'entrée du modèle PMF et constitue à cet effet un traceur indépendant de source.

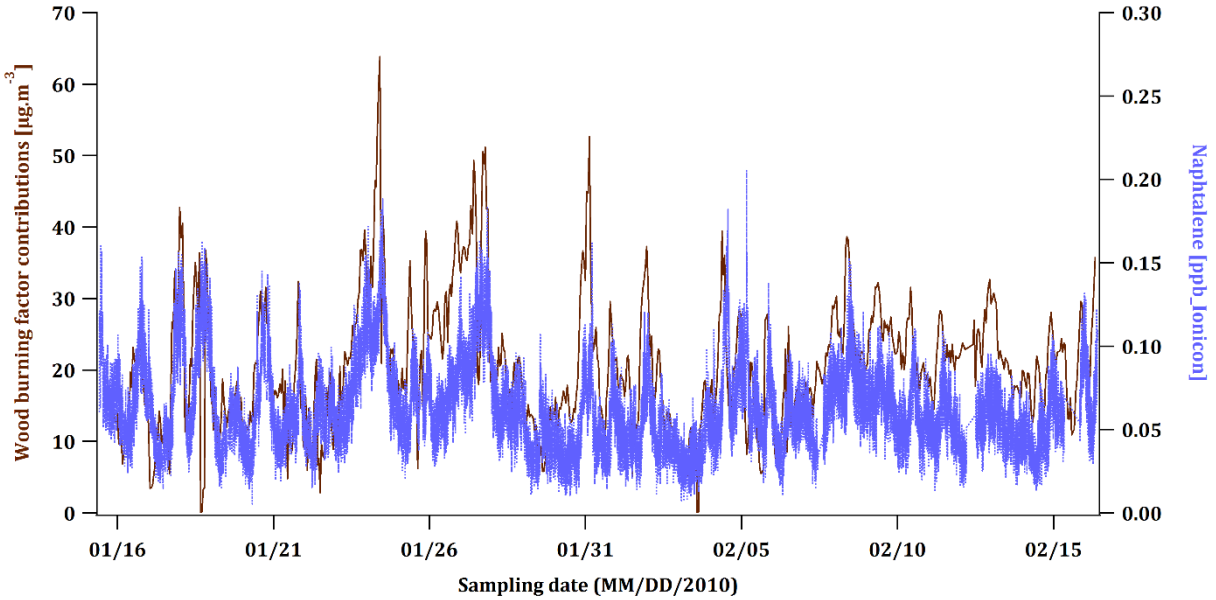


Figure 69 - Évolution temporelle de la contribution du facteur F3 *Chauffage au bois* et du naphtalène (*m/z* 129.0).

Les émissions liées à l'utilisation du chauffage au bois présentent un cycle saisonnier bien distinct, avec un maximum des contributions en hiver (20.5 µg.m^{-3}) et un minimum des contributions en été (3.3 µg.m^{-3}) (**Figure 68B**). Les contributions du facteur F3 sont plutôt stables au cours du printemps et de l'automne (6.9 et 5.9 µg.m^{-3}, respectivement). Les émissions liées au chauffage au bois sont fortement dépendantes des conditions météorologiques, et plus particulièrement des très faibles températures. Une anti-corrélation significative entre le facteur F3 et la variable température est observée (R = -0.56). L'évolution journalière de cette source montre un profil *double vague* (**Figure 68B**). Les contributions moyennes de F3 augmentent au lever au jour (atteignant un maximum à 09 h) et diminuent progressivement jusqu'à 16-17 h. À la fin de la journée, une seconde augmentation des contributions est observée avec un maximum enregistré entre 19 h et 21 h. Cette variabilité journalière est principalement régie par le rythme de vie des individus.

Le cycle diurne de ce facteur F3 est plutôt comparable à celui des échappements automobiles (F1). Contrairement aux émissions véhiculaires, **la source chauffage au bois ne présente aucune variabilité hebdomadaire distincte**. L'intensité des émissions liées au chauffage au bois domestique est observée toute la semaine (aucune distinction n'est faite entre les jours de la semaine et les jours de week-end) (**Figure 70**) – en comparaison aux échappements automobiles, pour lesquels les émissions sont beaucoup plus marquées la semaine que le week-end. Enfin, cette source chauffage au bois présente de faibles corrélations avec NO, NO_2 et BC_{ff} (R = 0.30, 0.29 et 0.19, respectivement) ; ce qui indique que ce facteur F3 est indépendant du facteur F1.

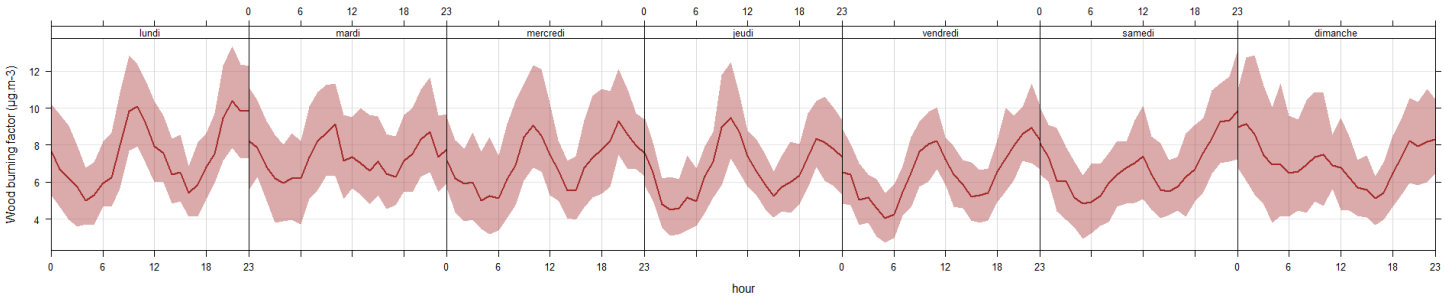
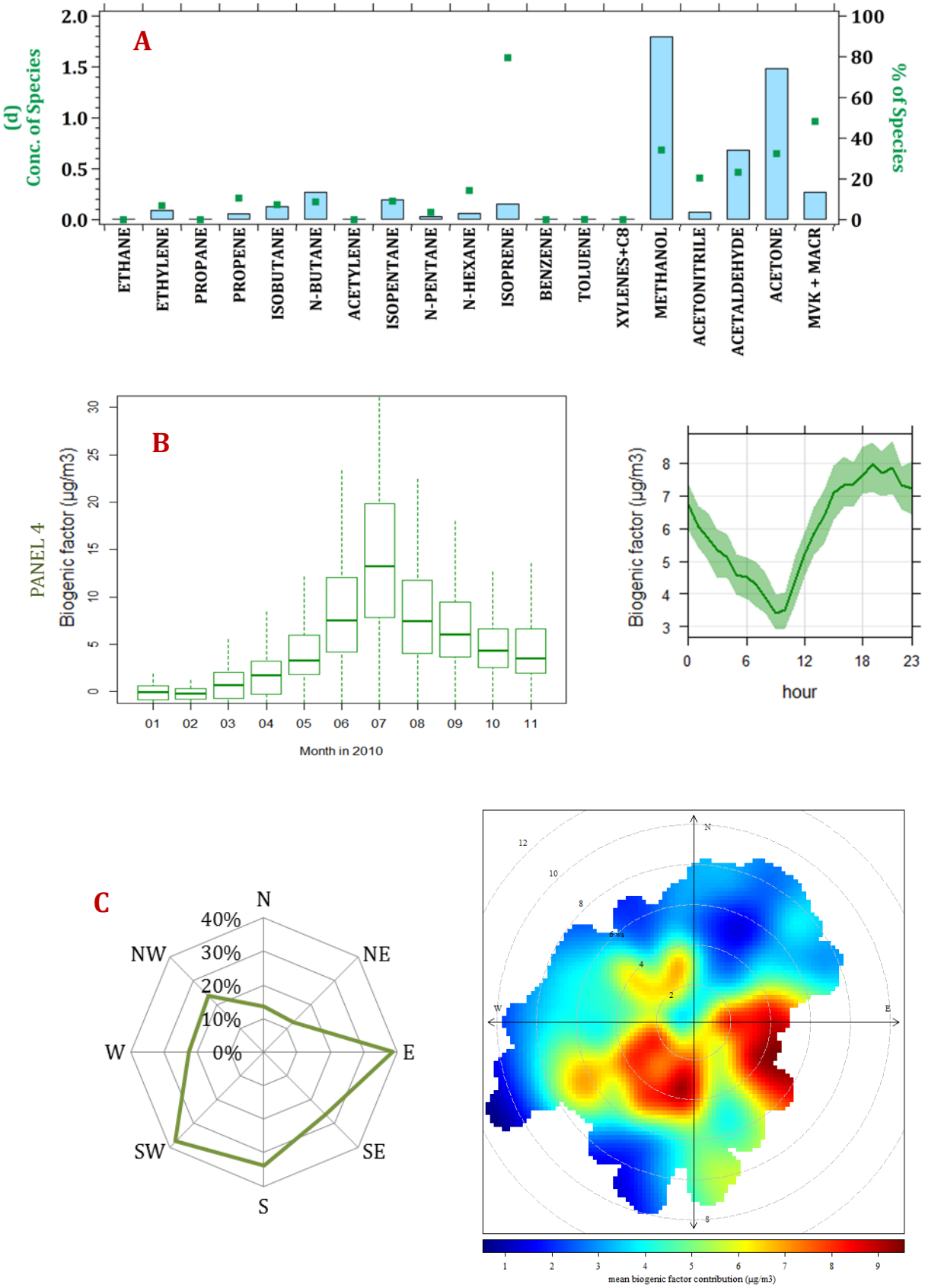


Figure 70 - Évolution hebdomadaire moyenne de la contribution du facteur F3

L'examen du CPF et du Polar Plot (**Figure 68C**) permet d'estimer la provenance des émissions liées au chauffage au bois domestique. Nous constatons que les plus fortes contributions de cette source proviennent des secteurs Nord-Est, Sud-Est et Sud (de par l'analyse CPF). **Les émissions liées au chauffage au bois domestique semblent avoir à la fois une origine locale (Paris) et une origine régionale/importée (Île-de-France et les alentours)**.

2.3- F4 - La source biogénique

Figure 71 (A) Composition chimique du profil de source F4 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F4, (C) CPF et Polar plot de F4



La composition chimique du facteur F4 (**Figure 71A**) est caractérisée par une forte contribution d'isoprène (composé considéré comme un excellent traceur des émissions biogéniques). Plus de 79 % de la variabilité de l'isoprène est expliquée par ce facteur. F4 inclut également les produits d'oxydation de l'isoprène (Méthylvinylcétone (MVK) + Méthacroleine (MACR) et les hydroxy hydroperoxides d'isoprène (ISOPOOHs)) à plus de 48 %, ainsi que le méthanol et l'acétone (**Kesselmeier and Staudt, 1999 ; Guenther, 2002**). Le facteur F4 comprend aussi une contribution significative de quelques alcènes légers (e.g. éthylène, propène), qui peuvent éventuellement être émis par des plantes (**Goldstein et al., 1996**). Les alcanes légers (butanes, *iso*pentane, *n*hexane) et l'acétonitrile sont également répartis dans ce profil de source. La présence de tels composés pourrait expliquer un mélange avec d'autres sources d'émissions associées à un paramètre de température (par ex. : l'évaporation des essences) ou un artefact du modèle PMF (**Leuchner et al., 2015**).

Les émissions biogéniques sont fortement dépendantes du rayonnement solaire (**Steiner et Goldstein, 2007**) et de la température ambiante ($R > 0.7$). Les plus fortes contributions de ce facteur F4 sont observées en été (10.5 $\mu g.m^{-3}$), avec une contribution maximale pouvant atteindre jusqu'à 14.3 $\mu g.m^{-3}$ en Juillet (**Figure 71B**). Les contributions moyennes journalières augmentent progressivement à partir de 09 h. Un léger décalage (estimé à 03 heures) est observé en comparaison avec la variabilité diurne de la température et de l'ensoleillement (pour laquelle ces deux paramètres augmentent dès le lever du soleil, soit vers 06 h du matin). Nous supposons ainsi que **les processus photochimiques jouent un rôle important au sein de cette source**, puisqu'ils participent à la formation d'espèces secondaires (par ex : MACR + MVK + ISOPOOHs + COVO) de par l'oxydation de composés primaires émis (isoprène, COVO). Les contributions journalières atteignent leur maximum en fin de journée (vers 19 h). Les fortes contributions nocturnes de ce facteur peuvent être expliquées d'une part par la présence d'espèces oxygénées (i.e. des composés à longue durée de vie déjà présents dans l'atmosphère et/ou formés à partir de l'oxydation de l'isoprène et autres espèces primaires) combinée d'autre part à de faibles réactions photochimiques et à une faible hauteur de la CLA durant la nuit (engendrant donc une accumulation des polluants dans la troposphère).

L'examen du CPF et du Polar Plot (**Figure 71C**) permet d'estimer la provenance des émissions biogéniques. Nous constatons que les plus fortes contributions de cette source proviennent des secteurs Sud-Ouest, Sud et Est en adéquation avec la localisation des principaux couverts forestiers en région IDF (**Figure 72**).

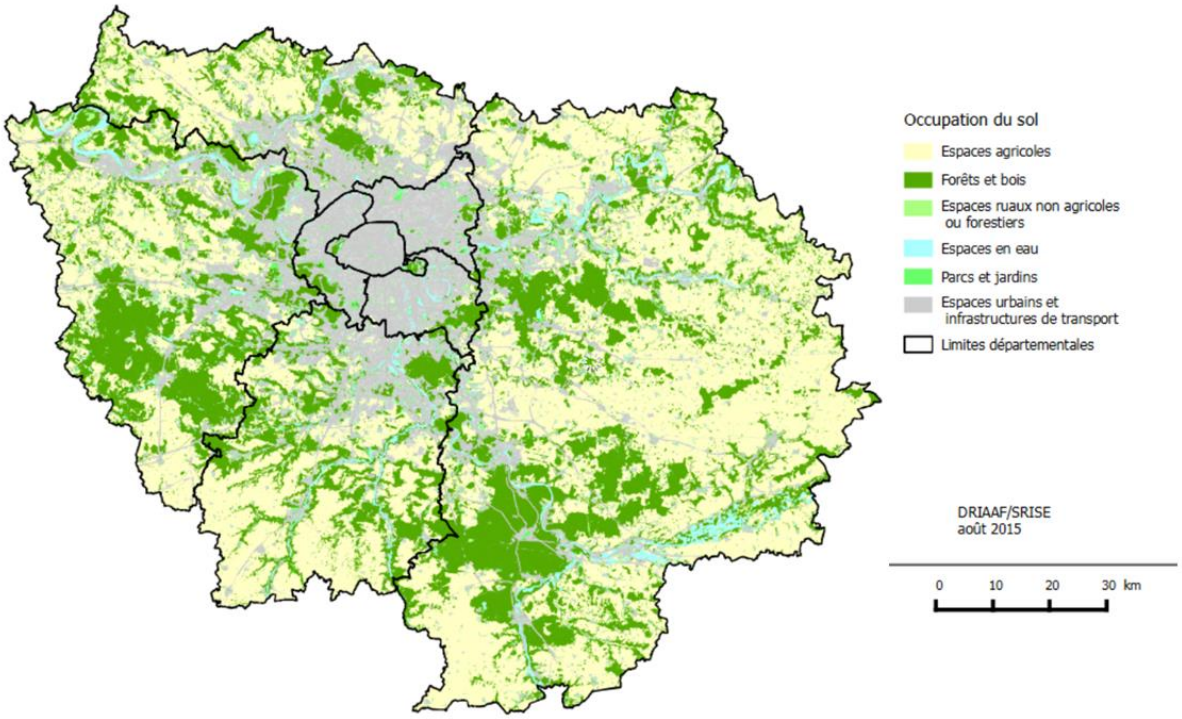
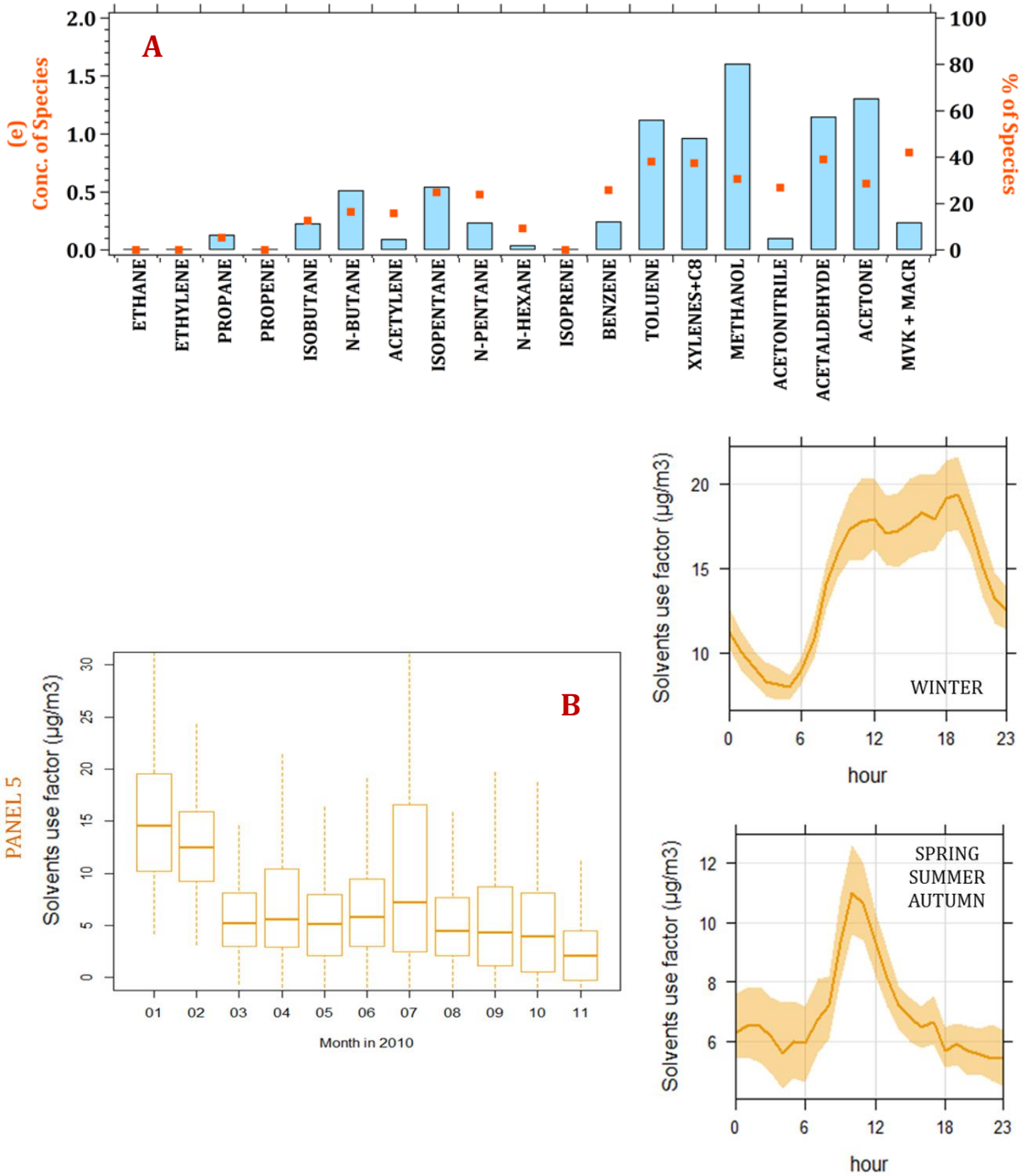


Figure 72 - Mode d'Occupation des Sols (MOS) en région Île-de-France en 2012
Source : MOS 2012, Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Île-de-France

2.4- F5 - L'utilisation des solvants

Figure 73 - (A) Composition chimique du profil de source F5 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F5.



La composition chimique du facteur F5 (**Figure 73A**) est caractérisée par une forte contribution d'espèces oxygénées (acétaldéhyde, méthanol et acétone – trois composés à longue durée de vie). Près de 33 % de la variabilité de ces composés est expliquée par ce facteur. Des contributions significatives de composés aromatiques (toluène, xylènes + C_8 et benzène) et d'alcanes (pentanes, butanes, propane et *n*hexane) ont également été observées. En plus d'être un traceur des sources véhiculaires, **le toluène est également un bon marqueur de l'utilisation de solvants industriels** (**Buzcu and Fraser, 2006**). En raison de sa nature toxique et cancérogène, le benzène a fait l'objet d'une règlementation (**directive européenne n°2000/69/CE**), qui vise à limiter sa teneur dans la formulation des solvants industriels. Les normes actuelles établissent une limitation de teneur en benzène à 0.1 % dans les produits de nettoyage. Les résultats PMF mettent en évidence la présence de benzène dans le facteur F5 ; ce qui suggère que ce composé aromatique pourrait hypothétiquement être encore utilisé par les industriels. Enfin, la présence de ces espèces montre que **ce profil de source peut être associé aux activités industrielles, même si un mélange de différentes sources (peintures, encres, colles…) ne peut pas être exclu.**

Pour évaluer la représentativité et la pertinence de ce facteur PMF, nous avons décidé de comparer la composition chimique de F5 avec un profil de source Solvants obtenu en sortie de simulations PMF réalisées dans le cadre du projet de recherche Multi-CO_2 (IPSL, 2013). La comparaison entre ces deux profils de source associés à l'utilisation des solvants est présentée dans l'**Encadré E3** (Page 231).

Le facteur PMF F5 présente une plutôt bonne co-variation avec l'éthanol, le 2-butanone (ou méthyléthylcétone – MEK), l'isopropanol ou encore l'éthyl acétate ($0.68 < R < 0.52$) – quatre composés organiques ayant été mesurés par GC-MS durant la campagne MEGAPOLI Hiver (Janvier-Février 2010). Ces espèces sont souvent utilisées en tant que solvants, diluants ou agents de nettoyage dans les procédés industriels (**Zheng et al., 2013**). Certains industriels peuvent également utiliser des combustibles fossiles pour leurs activités ; ce qui expliquerait la plutôt bonne corrélation entre F5 et le carbone suie BC_{ff} ($R = 0.50$). En effet, les combustibles fossiles peuvent être utilisés par les industries 0de peintures, d'encres et de vernis (**Tsai et al., 2001 ; Cornelissen and Gustafsson, 2004**).

Les plus fortes contributions du facteur F5 sont observées en hiver (14.2 $\mu g.m^{-3}$) et peuvent atteindre jusqu'à 20.9 $\mu g.m^{-3}$ en Janvier. En hiver, les contributions moyennes de F5 augmentent à partir de 06 h (avec un maximum entre 11 h et 19 h (à ~ 15 – 20 $\mu g.m^{-3}$)), puis diminuent progressivement dans la soirée (**Figure 73B**). Ces contributions hivernales peuvent s'expliquer d'une part par des réactions photochimiques moins intenses (dues à de faibles concentrations en radicaux OH, à une faible intensité lumineuse et à des températures froides) et d'autre part, par des dynamiques atmosphériques spécifiques durant cette saison. En effet, une faible hauteur de la CLA (engendrant des dynamiques verticales moins importantes) conduit à une accumulation des polluants en hiver.

La variabilité diurne hivernale du facteur F5 est cohérente avec celle des traceurs indépendants qui nous ont permis de confirmer l'identification de cette source (**Figures 74 et 75**). Le cycle journalier de l'éthanol, du 2-butanone et de l'éthyl acétate présente un maximum des concentrations entre 10 h et 19 h.

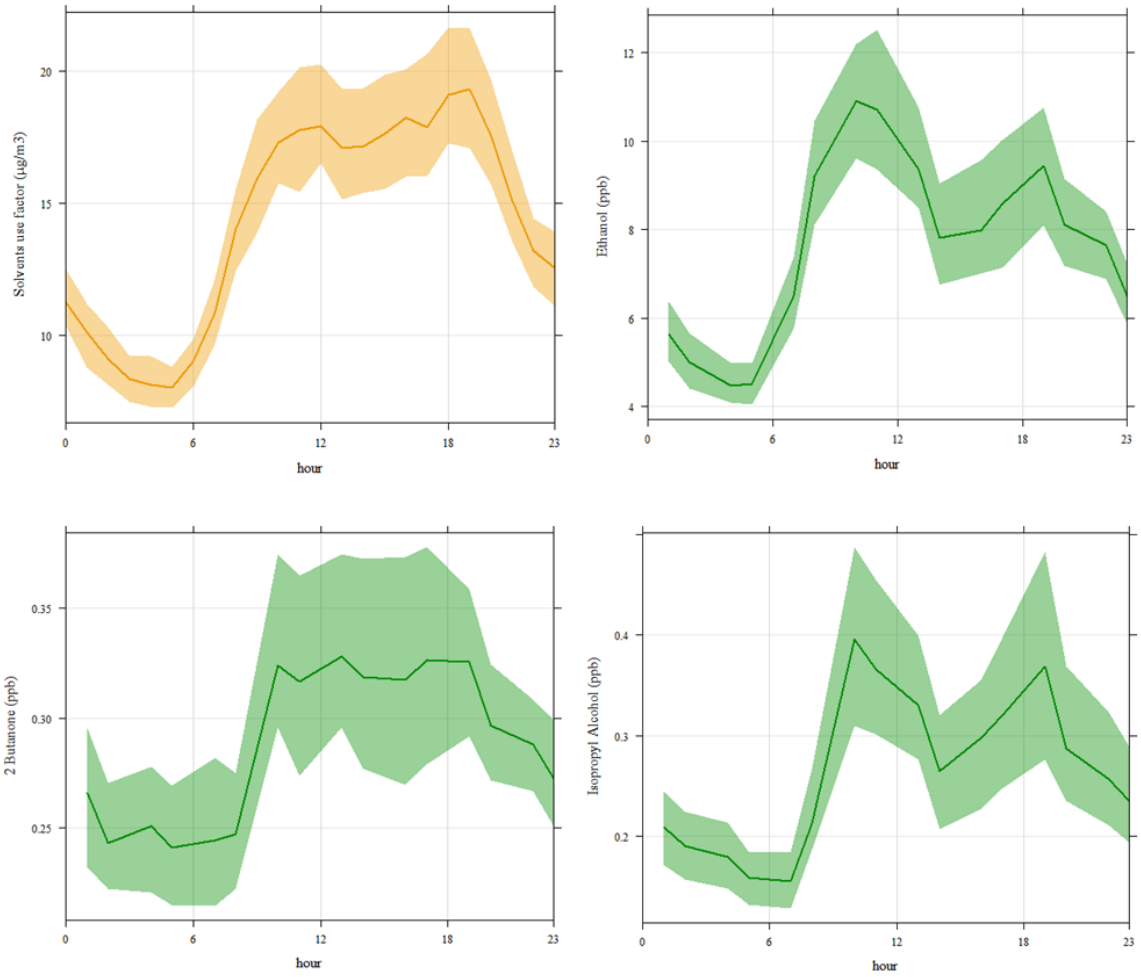


Figure 74 – Profil diurne du facteur PMF F5 mis en regard avec les profils journaliers des traceurs indépendants (ici, l'éthanol, le 2-butanone et l'isopropanol) mesurés au cours de la campagne de mesure MEGAPOLI - Hiver

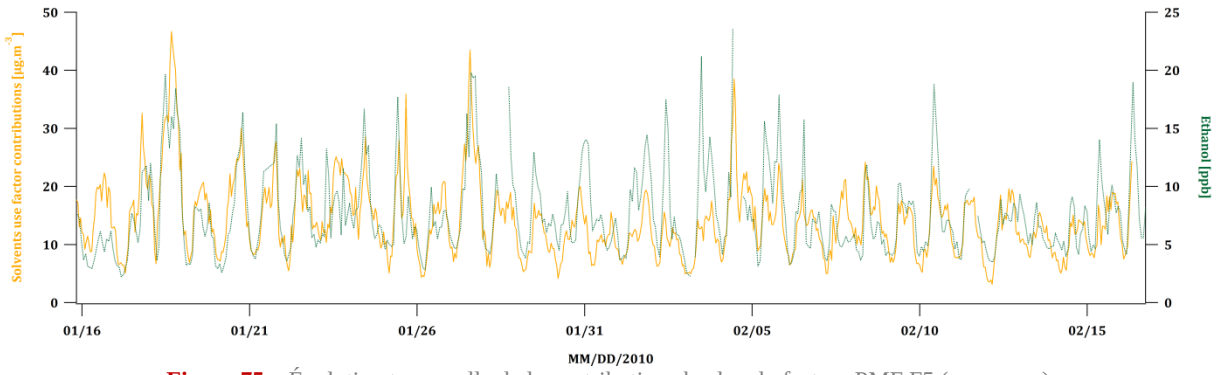


Figure 75 – Évolution temporelle de la contribution absolue du facteur PMF F5 (en orange) et de l'éthanol (en vert) entre le 16 Janvier et le 15 Février 2010

Les contributions reconstruites/modélisées associées à ce facteur sont également **significatives en été** (12.6 µg.m^{-3} en Juillet); ce qui pourrait principalement être lié à l'évaporation des encres, des peintures et autres solvants contrôlée par de fortes températures durant cette saison. Au cours des autres saisons (i.e. printemps/été/automne), les contributions du facteur F5 augmentent au lever du jour et atteignent leur maximum entre 08 h et 10 h ; ceci étant caractéristique des activités anthropiques. Ces contributions diminuent progressivement durant l'après-midi (**Figure 73B**). Cette baisse progressive des contributions est conditionnée par des réactions photochimiques intenses (e.g. fort ensoleillement, températures douces à élevées) et des dynamiques atmosphériques plus importantes de Mars à Novembre (e.g. une hauteur de la CLA élevée favorisant les processus de dispersion et de dilution). L'intensité des émissions liées à l'utilisation de solvants est plus prononcée la semaine que le week-end, à l'exception du samedi matin (**Figure 76**).

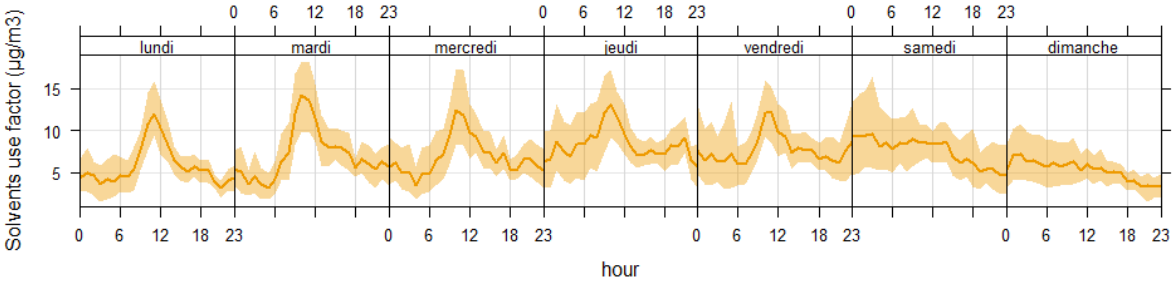


Figure 76- Évolution hebdomadaire de la contribution du facteur F5.

L'examen du CPF et du Polar Plot (**Figure 77**) permet d'estimer la provenance des émissions liées à l'utilisation des solvants industriels. Nous constatons que les plus fortes contributions de cette source proviennent des secteurs Sud et Sud-Est de l'Île-de-France. Cette localisation est cohérente avec la répartition des salariés travaillant dans les industries (**Figure 78**).

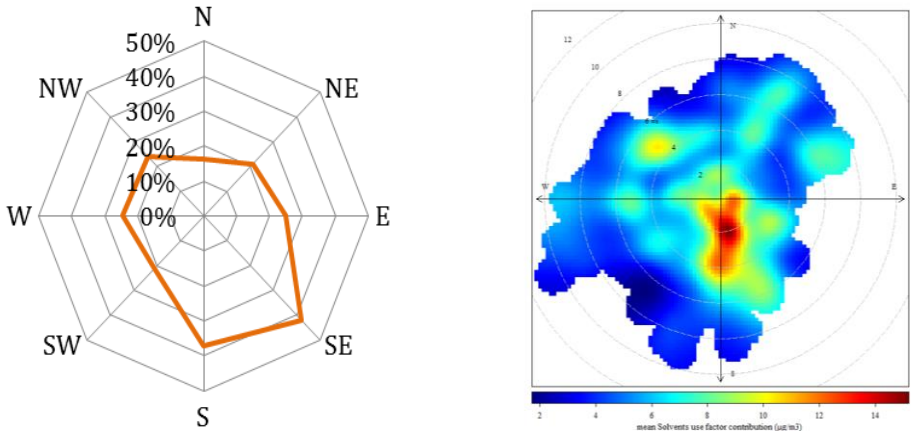


Figure 77 – CPF et Polar Plot du facteur F5

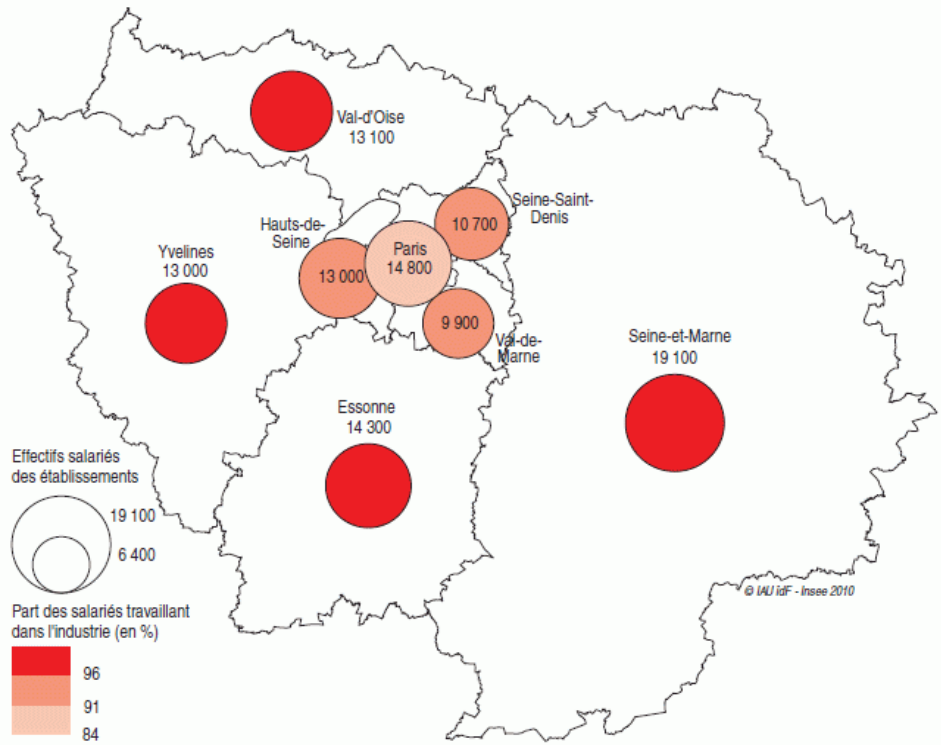


Figure 78 - Répartition de la part des salariés travaillant dans l'industrie en IDF
Source : IAU IDF

Encadré E3 – Apport de la campagne de mesures Multi-CO_2
Identification de la source *Utilisation de solvants*
à l'aide d'un traceur indépendant: le tétrachloroéthylène

Dans le cadre de la campagne de mesures Multi-CO_2 (A.O IPSL, 2013), des mesures atmosphériques ambiantes de CO, CO_2 (+ isotopes) et de COV ont été réalisées du 11 Octobre au 22 Novembre 2013 au cœur de Paris, sur le campus de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC). Ce projet de recherche avait pour objectif d'**étudier les signaux urbains caractéristiques des différentes sources d'émissions au sein du panache parisien**. Pour cela, une **approche "multi-espèces"** a été déployée en se focalisant principalement sur **les rapports de concentration entre les différentes "espèces ambiantes co-émises"**. Ces rapports entre une espèce co-émise et un COV doivent permettre de distinguer les principaux secteurs d'émissions. Une première étude de sectorisation des émissions liées au trafic automobile avait été réalisée à l'automne 2012 (Cf. Projet Tunnel, Chapitre III – Partie I) et avait permis de mettre en évidence des rapports *Δespèces* sur ΔCO_2 caractéristiques des émissions véhiculaires **(Ammoura et al., 2014** – **Encadré E1** en page 134**)**. Dans le cadre du programme Multi-CO_2, la même démarche scientifique a été abordée (avec toutefois une méthodologie différente) et ce, à partir de mesures directement réalisées en air ambiant. Ce travail a été mené dans le cadre de la thèse de Lamia Ammoura (soutenue en Décembre 2015) et dont les principaux résultats ont été présentés dans un article scientifique publié en 2016 dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) et reporté en **Annexe A3** de ce manuscrit.

Ammoura, L., Xueref-Remy I., Vogel, F., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y. and Chevallier, F. : Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris, Atmos. Chem. Phys., 16, 15653-15664, doi : 10.5194/acp-16-15653-2016, http://www.atmos-chem-phys.net/16/15653/2016/, 2016.

À partir de ces mesures ambiantes, nous avons pu réaliser les toutes premières simulations PMF en vue de **caractériser les principales sources de COV sur la période automnale**. Plusieurs facteurs PMF ont été identifiés, dont un étant **représentatif d'une source Utilisation de solvants**. La composition chimique de ce facteur est représentée en **Figure E3.1**. Ce profil de source est principalement déterminé par la présence de **composés aromatiques** (xylènes + C_8, benzène et toluène), d'**espèces oxygénées** (acétaldéhyde, MVK+MACR+ISOPOOH) et d'**alcanes légers** (*n*hexane, *n*heptane).

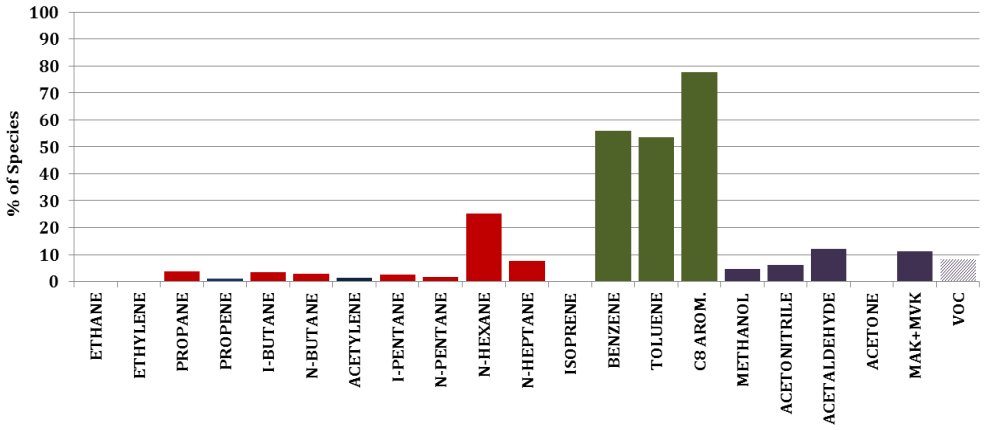


Figure E3.1 – Profil chimique du facteur "Utilisation de solvants" déterminé à partir des simulations préliminaires PMF basées sur des mesures ambiantes de COV au cours de la campagne Multi-CO_2 (Automne 2013).

La variabilité de cette source a été confrontée avec celle du **tétrachloroéthylène** (**Figure E3.2**). Également appelé **perchloroéthylène (C_2Cl_4)**, ce solvant d'usage est **très répandu dans le secteur du nettoyage à sec**. Il figure dans la liste des composés cancérogènes du groupe 2A du CIRC. Depuis le 1er mars 2013, un arrêté ministériel a été signé pour interdire l'utilisation du perchloroéthylène/tétrachloroéthylène dans les pressings et organiser son remplacement par d'autres solvants moins nocifs, plus respectueux de l'environnement. Pour cette étude, **le tétrachloroéthylène est employé en tant que traceur indépendant de procédés industriels**. Bien que la résolution temporelle des deux variables (i.e. Facteur PMF identifié/Tétrachloroéthylène) ne soit pas identique (1h *vs* 2h), nous avons trouvé une **assez bonne covariation** entre la source Utilisation de solvants (identifiée par PMF) et le tétrachloroéthylène. L'étude de ce profil de source (dont la composition chimique est semblable pour les espèces majoritaires, telles que les composés aromatiques) a permis d'aider à l'identification du facteur F5 issu de nos modélisations PMF, et ce à l'aide d'un traceur indépendant de source : le tétrachloroéthylène.

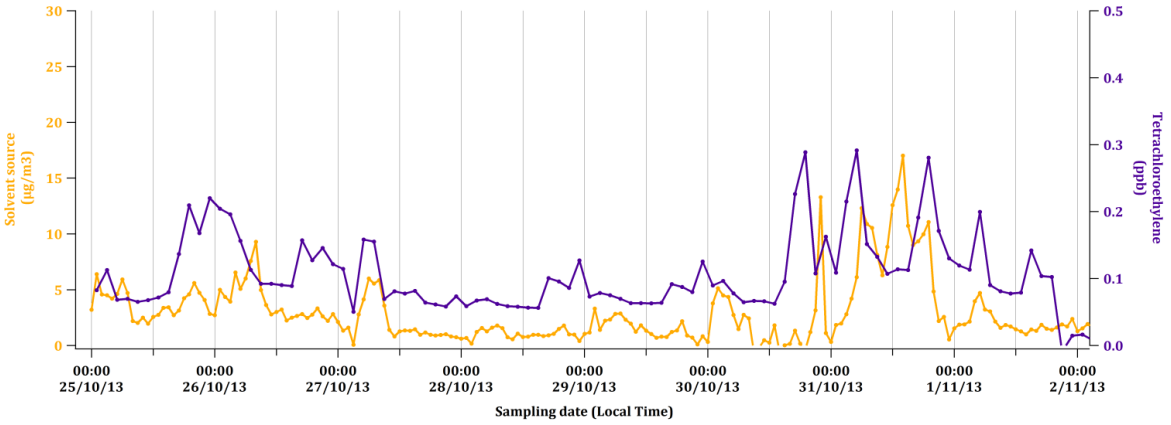
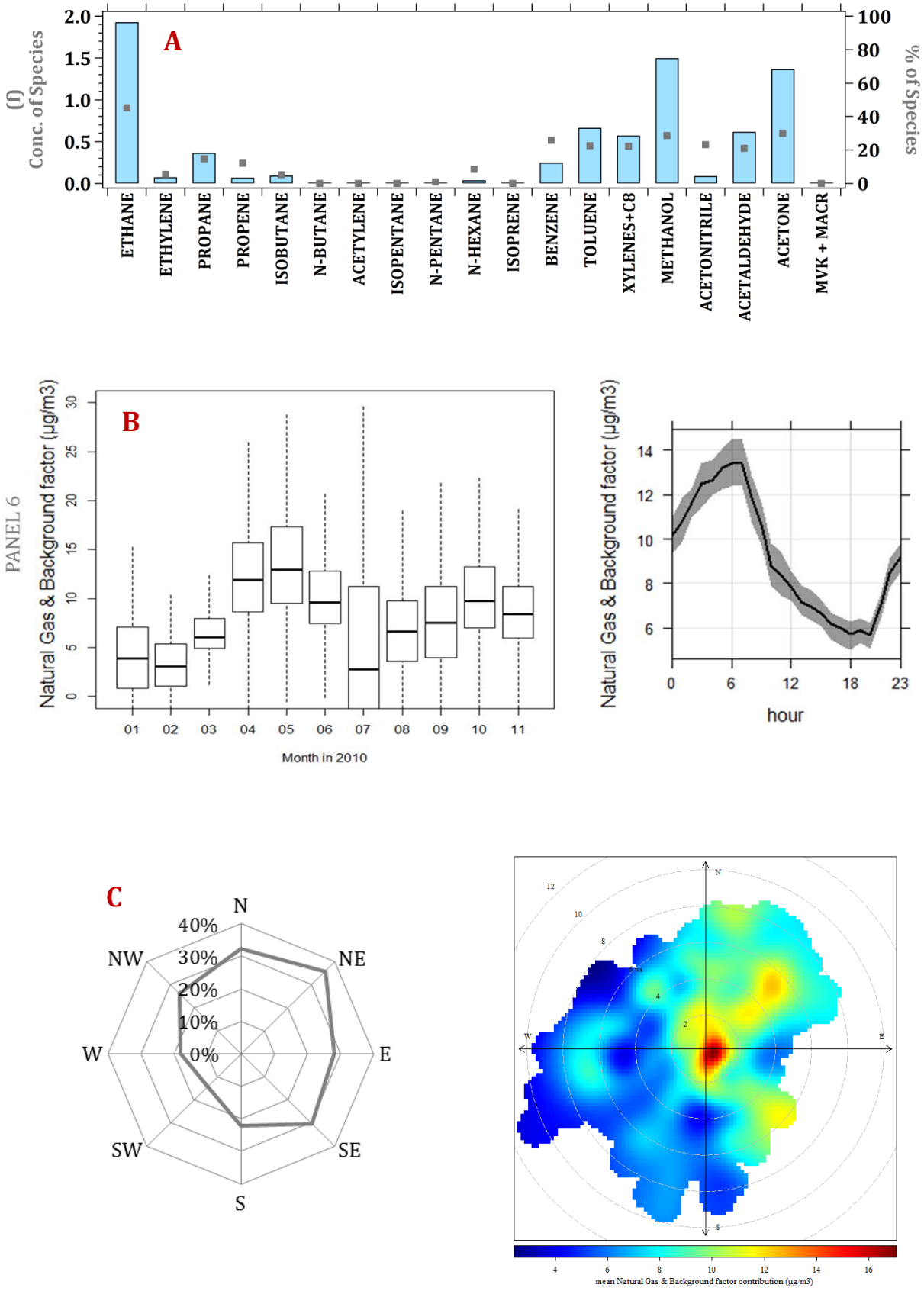


Figure E3.2 – Évolution temporelle des contributions absolues du facteur PMF Utilisation de solvants (exprimées en µg.m^{-3}) et des concentrations du tétrachloroéthylène (exprimées en ppb).

2.5- F6- La source mixte Gaz naturel + Bruit de fond

Figure 79 - (A) Composition chimique du profil de source F6 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F6, (C) CPF et Polar Plot de F6.



La composition chimique du facteur F6 (**Figure 79A**) est principalement caractérisée par la présence de l'**éthane**, avec ~ 45 % de sa variabilité expliquée par ce facteur. Le profil de spéciation de F6 comprend également du propane (14.7 %) et des alcanes légers (e.g. butanes) – des composés connus pour être associés aux **fuites de gaz naturel** (**Passant et al., 2002**). Une telle spéciation a déjà été observée à partir de nos mesures réalisées au sein d'un conduit de gaz naturel domestique (Cf. **Chapitre III, Tableau 11**).

L'évolution journalière de ce dernier facteur PMF est associée à celle de l'éthane, qui se caractérise par **un maximum des contributions/concentrations la nuit et un minimum des contributions/concentrations durant l'après-midi**. L'éthane est un composé qui présente une faible réactivité (τ_{OH}= 47 jours avec OH). Durant la nuit, les concentrations d'éthane ont tendance à s'accumuler en raison de la faible hauteur de la couche d'inversion. Durant la journée, les concentrations de ce composé diminuent lorsque la hauteur de couche augmente ; conduisant ainsi à des processus de dispersion et de dilution. Les contributions moyennes de ce facteur sont environ deux fois plus élevées lorsque la hauteur de la CLA est basse (11 µg.m^{-3}) que lorsque celle-ci est haute (6 µg.m^{-3}).

Le profil chimique du facteur F6 est également caractérisé par la présence de **composés oxygénés** (~ 47 % en proportion totale, avec prédominance du méthanol et de l'acétone) et de **composés aromatiques** (comme le benzène) – des espèces qui ont des temps de résidence atmosphérique relativement longs, avec respectivement 53, 12 et 9 jours (en considérant OH = 2.0 x 10^{6} molécules.cm^{-3}) **(Atkinson et al., 2000)**. En raison de leur faible réactivité, toutes ces espèces ont tendance à s'accumuler dans l'atmosphère et à présenter des niveaux de fond significatifs, et ce plus particulièrement dans l'Hémisphère Nord. **Les émissions liées à ce facteur peuvent être associées à des masses d'air partiellement « âgées », impliquant ainsi la possible présence d'un bruit de fond régional et/ou un transport (intercontinental) à longue distance**.

La contribution moyenne de cette source mixte (qui combine à la fois du gaz naturel et des émissions de fond) est de 9.2 µg.m^{-3} sur toute la période d'étude. Les plus faibles contributions du facteur F6 ont été observées en hiver ; ce qui ne correspond pas à la variabilité de l'éthane reportée dans la littérature scientifique (**Grant et al., 2011**). Comme précédemment mentionné dans les sous-sections 2.1 et 2.4 de cette partie II, des artefacts PMF ne peuvent pas être exclus. En effet, un problème de répartition de l'éthane (comme composé *clé* de ce profil F6) au sein des différents facteurs PMF s'est posé. Nous avons supposé que les contributions absolues d'éthane avaient été partiellement distribuées au sein des profils de sources liés aux émissions des échappements automobiles et du chauffage au bois domestique. Par conséquent, nous avons présumé que les contributions du facteur F6 avaient été sous-estimées (surtout en hiver) au profit du facteur F3 (i.e. le chauffage au bois – une source ayant un impact significatif durant cette saison).

Les plus fortes contributions de ce facteur F6 ont été observées au printemps (13.3 µg.m^{-3} en moyenne) lorsque la région parisienne a été principalement influencée par des masses d'air originaires du Nord et du Nord-Est de l'Europe, en passant préalablement sur l'Allemagne et le Benelux (Cf. **Chapitre III, Figure 49**). **Ces imports continentaux sont représentatifs d'évènements de fond ; ce qui influence fortement les niveaux de fond des composés à longue durée de vie tels que l'éthane et certains composés oxygénés.** Des contributions de source légèrement plus faibles (mais tout autant significatives) ont également été enregistrées à l'automne. Cette variabilité automnale peut être associée à **l'utilisation du gaz naturel** (pour le chauffage de maison), puisque les températures moyennes diminuent habituellement de manière progressive durant cette période de l'année. Ces dernières restent tout de même plus élevées que celles enregistrées durant l'hiver. **Aucune influence continentale n'a été observée durant l'automne, puisque les principales masses d'air provenaient de l'Ouest, du Sud et du Sud-Est – des secteurs qui illustrent l'importance des émissions locales de pollution au cours de cette saison.**

L'examen du CPF et du Polar Plot (**Figure 79C**) permet d'estimer la provenance des émissions liées à l'utilisation du gaz naturel et des émissions associées au bruit de fond atmosphérique. Nous constatons que les plus fortes contributions de cette source mixte proviennent des secteurs Nord/Nord-Est à Sud-Est. Le Polar Plot montre que **ce facteur F6 a à la fois une origine locale/régionale (dont les plus fortes contributions sont inférieures à 2 m.s^{-1}) et une origine importée (via une source diffuse avec l'importance des masses d'air Nord et Nord-Est)**.

III- Analyse des contributions des facteurs modélisés

3.1- Contributions moyennes des facteurs

L'analyse *source-récepteur* PMF menée a permis de mettre en évidence **six principales sources de COV à Paris**, dont 4 facteurs anthropiques bien distincts (pour rappel : les échappements automobiles (F1), les sources évaporatives (F2), le chauffage au bois (F3), l'utilisation de solvants (F5)), un facteur biogénique (F4) et un facteur mixte (F6, pour lequel la source *gaz naturel* n'a pas pu être isolée des émissions liées au bruit de fond atmosphérique).

La contribution relative C_k de chaque facteur est calculée de la manière suivante (**Eq.15**) :

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_{ik}}{\sum_{k=1}^{p}\sum_{i=1}^{n} g_{ik}} \times 100$$

(**Eq.15**)

Où g_{ik} représente la contribution absolue de la source *k* pour un échantillon *i* ; *p* est le nombre total de facteurs et *n* correspond au nombre total d'échantillons.

Cette analyse de répartition de sources a montré que **les émissions de COV mesurés au sein du site-récepteur étaient liées aux activités du trafic automobile** (Σ = F1 – Échappements automobiles + F2 – Sources évaporatives) représentant **plus d'un quart des émissions de COV mesurés à l'échelle annuelle** (**Figure 80**). Le troisième facteur PMF participant aux émissions de COV correspond à la source mixte « gaz naturel + bruit de fond » (F6 = 22 %), suivi du facteur associé à l'utilisation des solvants (F5= 21 %), de la source chauffage au bois domestique (F3= 16 %) et enfin la source biogénique (F4 = 14 %).

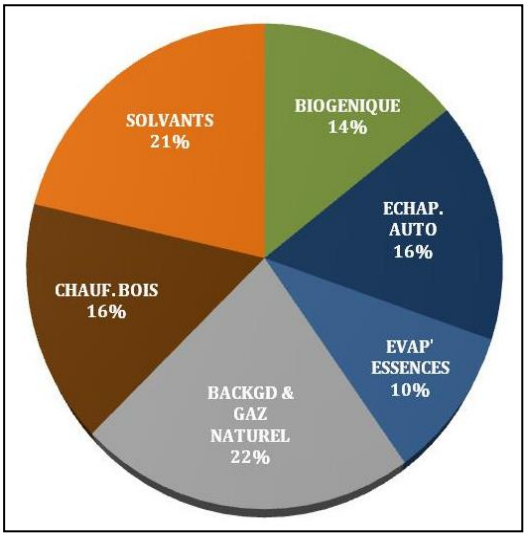


Figure 80 - Contribution relative moyenne annuelle des sources modélisées par l'outil PMF (en %)

Chaque facteur PMF modélisé met en évidence **des cycles saisonnier et diurne spécifiques conditionnés par la temporalité des différentes sources d'émissions et par les influences météorologiques** (e.g. température, ensoleillement, hauteur de la CLA). Les contributions absolues et relatives moyennes mensuelles (exprimées en µg.m^{-3} et en %, respectivement) des divers facteurs PMF sont représentées dans le **Tableau 20** et en **Figure 81**.

	MVE	BIO	WB	SOLV.	NGB	GE	TOTAL
January	3,88	-0,10	20,92	15,56	4,19	1,86	46,40
February	2,45	-0,23	20,06	12,83	3,21	1,98	40,53
March	4,83	0,79	8,23	6,12	6,95	3,63	30,55
April	5,51	2,09	9,12	7,90	13,34	4,04	41,99
May	3,38	4,61	4,40	6,01	14,93	2,15	35,49
June	4,85	8,90	4,48	7,70	10,72	1,76	38,43
July	5,41	14,32	3,86	12,55	5,58	1,64	43,35
August	5,40	8,38	1,55	5,96	7,23	6,64	35,16
September	10,06	7,07	4,17	6,30	8,52	6,15	42,27
October	8,19	4,94	6,62	5,07	10,43	6,26	41,52
November	6,93	4,65	7,24	3,08	8,75	5,59	36,23
Total/year	60,89	55,75	90,65	89,08	93,85	41,69	431,91
Mean	*5,78*	*5,94*	*6,98*	*7,78*	*9,18*	*3,94*	*39,605*
Median	*4,47*	*4,16*	*5,14*	*5,60*	*8,43*	*2,94*	*35,741*

Tableau 20 – Contributions absolues des six facteurs modélisés par l'outil PMF par mois et sur l'année (exprimées en µg.m^{-3}). MVE = Motor Vehicle Exhaust – Échappements automobiles ; BIO = Facteur biogénique ; WB = Wood Burning– Chauffage au bois ; SOLV. = Utilisation des solvants ; NGB = Natural Gas and Background – Gaz naturel & Bruit de fond atmosphérique ; GE = Sources évaporatives

Les variabilités temporelles des diverses sources ont déjà été commentées dans les sous-sections de la partie II de ce chapitre. Par conséquent, seules les informations importantes sont données ci-dessous.

Les émissions véhiculaires ont été considérées de par l'analyse PMF comme étant la principale source de COV à Paris. Les émissions liées au trafic routier (i.e. les échappements automobiles + les sources évaporatives) représentent **près d'un quart de la masse totale de COV émis**. La source *trafic routier* a illustré des contributions plus élevées en fin d'année (21 % pour F1 et 15 % pour F2). Cette variabilité saisonnière est cohérente avec l'étude de **Bressi et al. (2014)** et les mesures à long terme de Black Carbon (BC ou carbone suie) **(Petit et al., 2015)** liées aux émissions trafic à Paris durant l'automne.

Cette étude PMF a également souligné, **pour la première fois, le rôle prépondérant de la source chauffage au bois en hiver (~ 50 % de la masse COV totale mesurée)** ; ce qui avait déjà été observé pour les particules **(Favez et al., 2009)**. Nous avons aussi mis en évidence **l'importance du facteur biogénique en été** (~30 %) et ce, en raison du **poids significatif des différents COVO** qui composent cette source. La source Utilisation de solvants a présenté d'importantes contributions durant les mois d'hiver (F5 = 33 %, en raison d'une faible hauteur de la CLA et de réactions photochimiques moins intenses, conduisant à une accumulation des polluants) et en Juillet (via l'évaporation des solvants contrôlée par la température ambiante). La source Gaz naturel & Bruit de fond a également montré de fortes contributions au printemps (34 %) et à l'automne (25 %). De telles contributions ont été associées d'une part, à des imports de masses d'air d'origine continentale (en provenance des secteurs Nord et Nord-Est) et d'autre part, à des conditions météorologiques spécifiques (e.g. présence de basses températures impliquant l'utilisation du chauffage domestique).

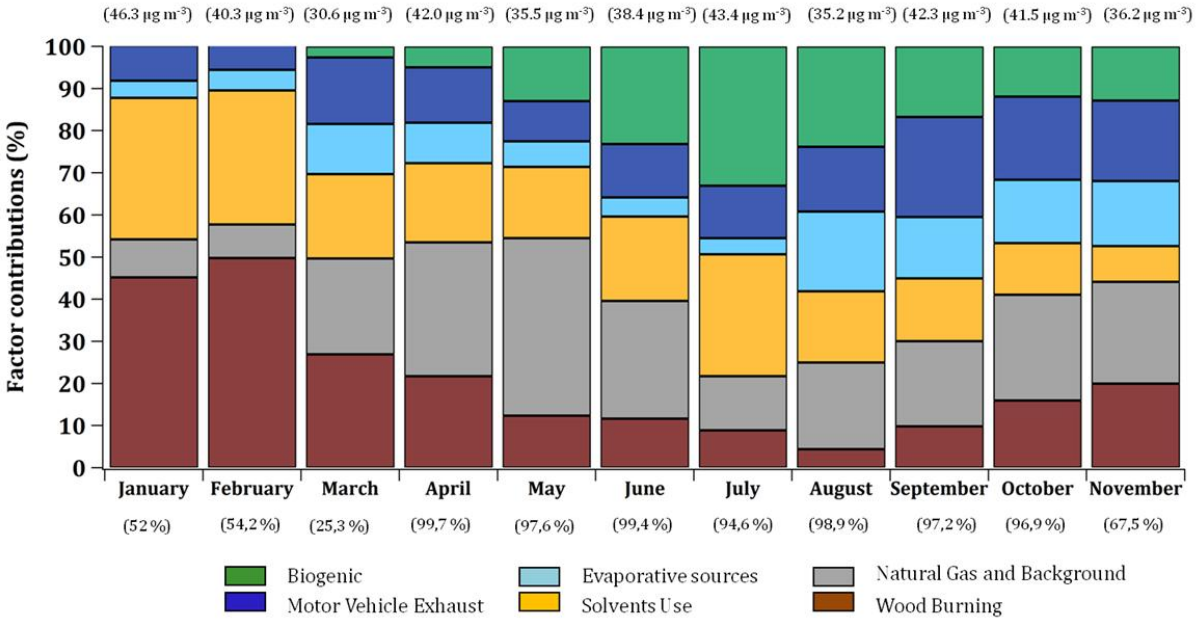


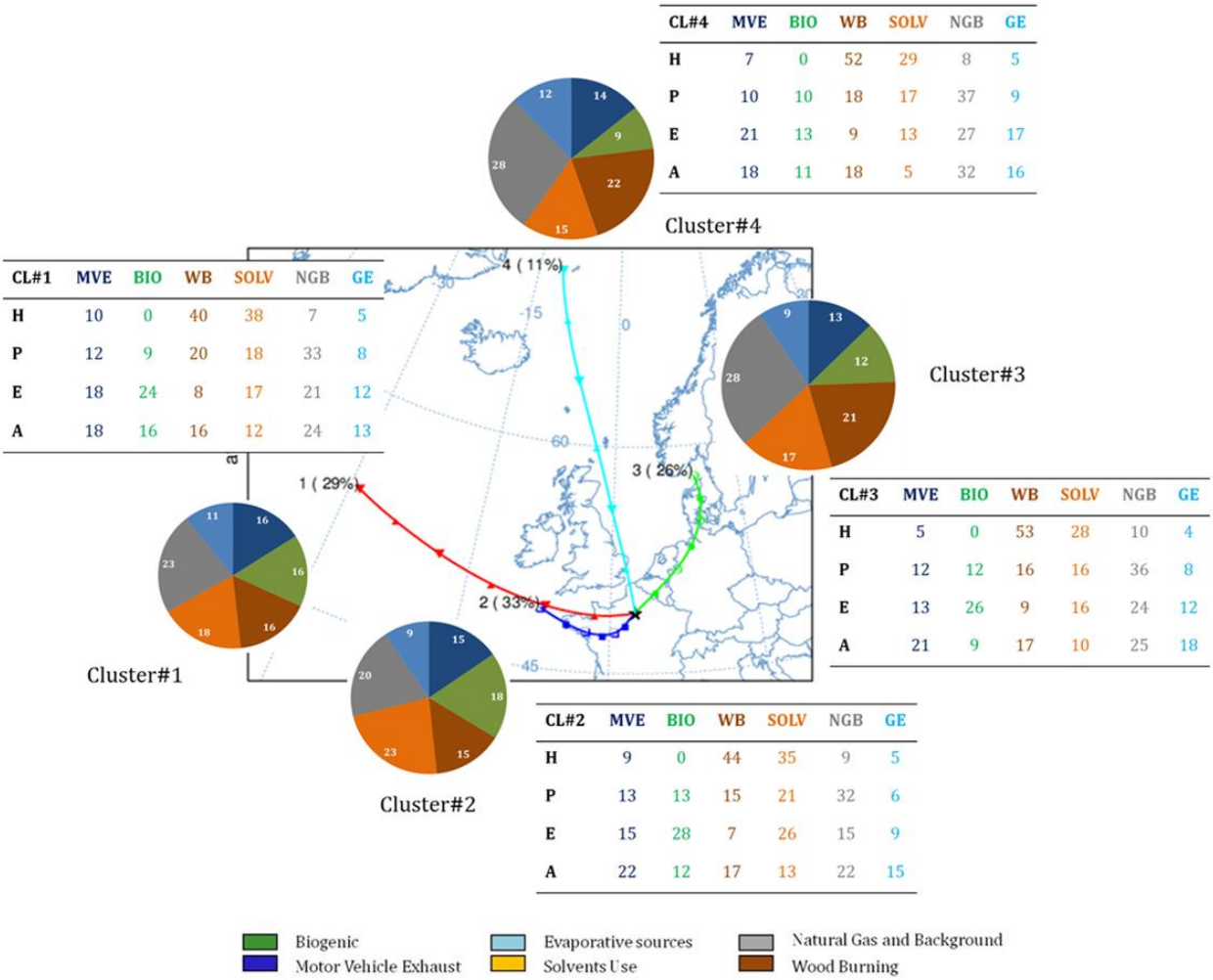
Figure 81 - Évolution temporelle des contributions relatives mensuelles des six sources d'émissions modélisées par l'outil PMF (exprimées en %). Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations moyennes prédites de COV par mois (haut) et au degré de complétude des données (bas).

3.2- Influence de l'origine des masses d'air sur les contributions des sources modélisées

L'analyse des rétro-trajectoires et le classement des différentes masses d'air (selon leur vitesse, direction, altitude) ont été présentés en Sous-section 3.2 du Chapitre IV. Pour rappel, cette étude des masses d'air nous a permis de différencier **4 principales grandes classes**, dénommées « clusters ». Pour évaluer l'influence de l'origine des masses d'air sur les contributions des sources modélisées, la proportion de chaque facteur PMF a été recalculée en se référant aux dates respectives de chaque cluster (**Figure 82**).

Les clusters 1 et 2 regroupent des masses d'air originaires de l'Ouest qui sont caractéristiques des influences d'air marin « propre » en provenance de l'Océan Atlantique. Le cluster 1 (CL#1) est représentatif d'un transport des masses d'air à longue distance (elles passent la majeure partie du temps au-dessus de l'Océan) alors que le second cluster CL#2 reste quant à lui représentatif de masses d'air légèrement plus chargées (puisqu'elles passent en grande partie leur temps sur le continent). **La région parisienne est régulièrement sous l'influence de masses d'air océaniques – une situation typiquement représentative d'une pollution dite « locale/régionale »**, dont les principales émissions de COV sont associées au trafic automobile (24-27 % de la masse totale COV en moyenne annuelle), à l'utilisation des solvants (18-23 %), à l'utilisation du gaz naturel (et aux influences relatives au bruit de fond régional ; 20-23 %), à l'activité biogénique (16-18 %) et au chauffage au bois (15-16 % sur l'année). Les contributions des facteurs en CL#1 et CL#2 restent du même ordre de grandeur avec des écarts estimés entre 1 et 5 %. De plus, nous constatons que certaines sources de

COV (notamment le facteur F5 lié à l'utilisation des solvants ou encore le facteur biogénique) présentent de plus fortes contributions (principalement au printemps et à l'été) au sein du cluster 2 et ce, en raison des composés oxygénés (dont le temps de résidence atmosphérique est particulièrement long) qui chargent la masse d'air. Pour rappel, les COVO constituent plus de 80 % de la masse totale de COV répartis au sein du profil de source biogénique (et plus de 50 % des COV pour la source associée à l'utilisation des solvants) (Cf. **Tableau 19**). À contrario, les contributions annuelles et saisonnières de la source mixte « gaz naturel et bruit de fond » sont sensiblement plus élevées au sein du cluster 1 et ce, dû au long temps de transport durant lequel les composés constitutifs du bruit de fond (e.g. éthane, COVO) se sont accumulés.



CL#4	MVE	BIO	WB	SOLV	NGB	GE
H	7	0	52	29	8	5
P	10	10	18	17	37	9
E	21	13	9	13	27	17
A	18	11	18	5	32	16

CL#1	MVE	BIO	WB	SOLV	NGB	GE
H	10	0	40	38	7	5
P	12	9	20	18	33	8
E	18	24	8	17	21	12
A	18	16	16	12	24	13

CL#3	MVE	BIO	WB	SOLV	NGB	GE
H	5	0	53	28	10	4
P	12	12	16	16	36	8
E	13	26	9	16	24	12
A	21	9	17	10	25	18

CL#2	MVE	BIO	WB	SOLV	NGB	GE
H	9	0	44	35	9	5
P	13	13	15	21	32	6
E	15	28	7	26	15	9
A	22	12	17	13	22	15

Figure 82- Répartition des contributions moyennes annuelles (diagrammes) et saisonnières (tableaux) des sources identifiées par le modèle PMF en fonction de l'origine des masses d'air.
Toutes les contributions sont exprimées en %.
H= Hiver ; P= Printemps ; E = Été ; A = Automne

Le cluster n°3 regroupe des masses d'air originaires du Nord-Est qui sont caractéristiques des influences d'un air continental déjà chargé en provenance de l'Est de la France, du Benelux ou encore du Nord de l'Allemagne. **Cette origine des masses d'air est représentative d'une pollution dite « continentale/importée »**, principalement influencée par des émissions de COV associées au bruit de

fond atmosphérique (+ gaz naturel, 28 % en moyenne annuelle) et au chauffage au bois domestique (21-22% en moyenne annuelle, pouvant atteindre 52-53% en hiver). Enfin, les contributions des sources modélisées en cluster 4 (CL#4 qui rassemble des masses d'air originaires du Nord) sont quasi-similaires à celles calculées en cluster 3, avec toutefois quelques exceptions près (e.g. facteur biogénique contribuant deux fois plus en été en CL#3 qu'en CL#4 à l'image des CL#1 et 2, à mettre en relation avec la répartition du couvert forestier en IDF).

Finalement, nous avons montré que la source mixte « gaz naturel et bruit de fond atmosphérique » illustrait **des contributions annuelles et saisonnières (majoritairement au printemps et en été) sensiblement plus élevées en condition de masses d'air de secteur Nord et Nord-Est.** Il a également été démontré que **les émissions de COV liées au chauffage au bois pouvaient avoir en hiver à la fois une origine locale (Paris intra-muros) et une origine régionale/importée (Île-de-France et les alentours)**, comme en témoignent les diagrammes de répartition des contributions des sources en clusters 3 et 4.

3.3- Impact des sources modélisées

3.3-1. Réactivité des facteurs modélisés

La réactivité de chaque facteur PMF modélisé *k* a été calculée en considérant la concentration absolue de chaque espèce répartie dans le facteur avec leur constante de vitesse de réactions avec le radical hydroxyle OH (k_{OH}).

La réactivité totale d'une source $R_{total(k)}$ (exprimée en s^{-1}) peut être définie de la manière suivante **(Eq.16)** :

$$\mathbf{R_{total(k)} = \sum_{j=1}^{m} f_{kj} * k_{composé+OH}} \qquad \textbf{(Eq.16)}$$

Où f_{kj} correspond à la concentration de l'espèce *j* émise par le facteur *k* (ici exprimée en molec.cm^{-3}) et $k_{composé+OH}$ représente la constante de vitesse de réaction de l'espèce *j* avec le radical OH ($k_{composé + OH}$ exprimée en cm^3.$molecule^{-1}$.s^{-1}) (**Atkinson et Arey, 2003**).

Par ailleurs, **l'outil statistique PMF admet que les contributions des espèces réparties au sein d'un profil de source restent constantes sur l'ensemble du jeu de données.**

La **Figure 83** représente la réactivité de chaque facteur modélisé vis-à-vis du radical OH (exprimée en s^{-1}) ainsi que la contribution relative moyenne annuelle de chacun des facteurs à cette réactivité calculée (sur la base des 19 COV sélectionnés pour cette étude).

Parmi toutes les sources identifiées, le facteur Utilisation des solvants (F5) apparaît comme la source d'émissions la plus réactive ((0.48 s^{-1}) ; 23 %) à l'échelle annuelle. L'acétaldéhyde explique environ 50 % de la réactivité de cette source, et ce en raison (i) du poids de ce composé dans ce facteur (~15 %) et (ii) de sa constante de vitesse de réactions avec OH élevée (1.5 x 10^{-11} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1}). Les composés aromatiques expliquent quant à eux près d'un quart de la réactivité de ce facteur.

Le facteur biogénique (F4) peut également être considéré comme réactif (0.43 s^{-1} (20 %) à l'échelle annuelle, pouvant atteindre une réactivité de 0.75 s^{-1} (35 %) en été), et ce en raison de la présence d'isoprène et d'acétaldéhyde – contribuant chacun près d'un tiers à la réactivité de cette source. Certains COVO (dont le méthanol et les produits de dégradation de l'isoprène) participent aussi à cette réactivité.

La contribution relative de la source Échappements des véhicules (F1) a été estimée à 18 % (0.37 s^{-1}) à l'échelle annuelle. Les alcènes (i.e. éthylène, propène) contribuent à près de 50 % de la réactivité de cette source. Les composés aromatiques (i.e. toluène, xylènes + C_8) y expliquent uniquement un tiers.

La contribution relative de la source Chauffage au bois (F3) a été estimée à 17 % (0.36 s^{-1}). Les alcènes (i.e. éthylène, propène) contribuent à 55 % de la réactivité de cette source alors que l'acétaldéhyde explique à lui seul 20 %.

La source mixte Gaz naturel et bruit de fond atmosphérique (F6) contribue annuellement à 14 % (0.29 s^{-1}) en termes de réactivité. L'acétaldéhyde et les xylènes + C_8 y contribuent à près de 60 %. Le facteur présentant la plus faible réactivité est représenté par les sources évaporatives (F2) ((0.16 s^{-1}) ; 8 %) puisqu'il contient principalement des gaz plus stables (tels que le propane, les butanes), pour lesquels les constantes de vitesse de réactions avec OH s'avèrent plus faibles.

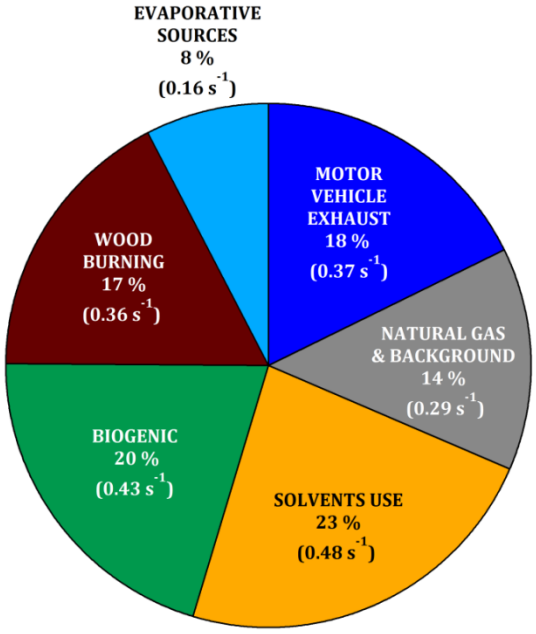


Figure 83 – Contribution relative moyenne annuelle de chaque facteur PMF modélisé en termes de réactivité (%). La réactivité calculée de chaque source est ici exprimée entre parenthèses en s^{-1}.

3.3-2. Contribution des sources modélisées à la formation de composés secondaires

(a) Potentiel de formation d'ozone des facteurs modélisés

Le potentiel de formation d'ozone de chaque source PMF a été déterminé à partir du potentiel de formation d'ozone de chaque espèce considérée. L'objectif est d'évaluer les contributions relatives à la formation d'ozone de chaque source modélisée par l'outil PMF.

À partir de l'indice MIR d'une espèce *j* (MIR_j), l'indice MIR d'une source *k* (MIR_k) se calcule de la manière suivante (**Eq.17**) :

$$\mathbf{MIR}_k = \sum_{j=1}^{m} f_{kj} * \mathbf{MIR}_j \qquad \textbf{(Eq.17)}$$

Où f_{kj} correspond à la concentration de l'espèce *j* émise par le facteur *k* et MIR_j est l'indice de potentiel de formation d'ozone pour chaque composé *j*.

La contribution relative à la production d'ozone O_{ik} de chaque facteur *k* pour chaque échantillon *i* est calculée à partir de la contribution g_{ik} du facteur *k* pour l'échantillon *i* et du MIR_k (indice MIR du facteur *k* calculé au préalable) **(Eq.18)**:

$$O_{ik} = \frac{g_{ik} \times MIR_k}{\sum_{k=1}^{p} g_{ik} \times MIR_k} \times 100 \qquad \textbf{(Eq.18)}$$

Les contributions relatives annuelle et saisonnière des différentes sources de formation d'ozone (O_{ik}) sont représentées en **Figure 84**. Parmi les six facteurs PMF identifiés, la source Utilisation de solvants contribue le plus fortement à la production d'ozone à l'échelle annuelle (29 %) et plus spécifiquement en hiver (43 %) et en été (33 %). Ce facteur PMF est principalement constitué d'**espèces aromatiques – une famille chimique qui joue un rôle prépondérant dans la formation d'ozone**. Les sources Gaz naturel + bruit de fond atmosphérique et trafic routier (∑ Échappements automobiles et sources évaporatives) représentent respectivement une contribution annuelle de 21 % et 22 % dans la production d'ozone. Selon les saisons, le facteur mixte peut y contribuer entre 7 % (hiver) et 31 % (printemps) tandis que les émissions véhiculaires peuvent y contribuer entre 10 % (hiver) et 34 % (automne). Ces deux sources modélisées sont également caractérisées par la présence de **composés aromatiques** (19 % et 39 %, respectivement – Cf. **Tableau 19**). La source chauffage au bois contribue annuellement à 17 % à la formation d'ozone (pouvant atteindre jusqu'à 40 % en hiver)

et ce, en raison des alcènes et alcynes qui composent ce facteur. **Les familles des alcènes et des alcynes jouent un rôle déterminant dans la formation d'ozone**. La source biogénique représente 12 % dans la production d'ozone à l'échelle annuelle. Cette faible proportion apparaît comme surprenante puisque **ce facteur est majoritairement composé d'isoprène (une espèce très réactive)**, mais il comprend toutefois **un part importante d'espèces oxygénées** (e.g. 80 % de la masse totale COV) **(COVO comme famille chimique peu réactive)**. Selon les saisons, la source biogénique peut contribuer à la formation d'ozone entre 6 % (printemps) et 21 % (été). Enfin, le facteur Sources évaporatives (F2) présente des contributions relatives annuelle et saisonnière mineures à la formation d'ozone (entre 1-5%). Le profil associé à cette source est principalement composé d'**alcanes – une famille chimique qui participe peu à la formation d'ozone**.

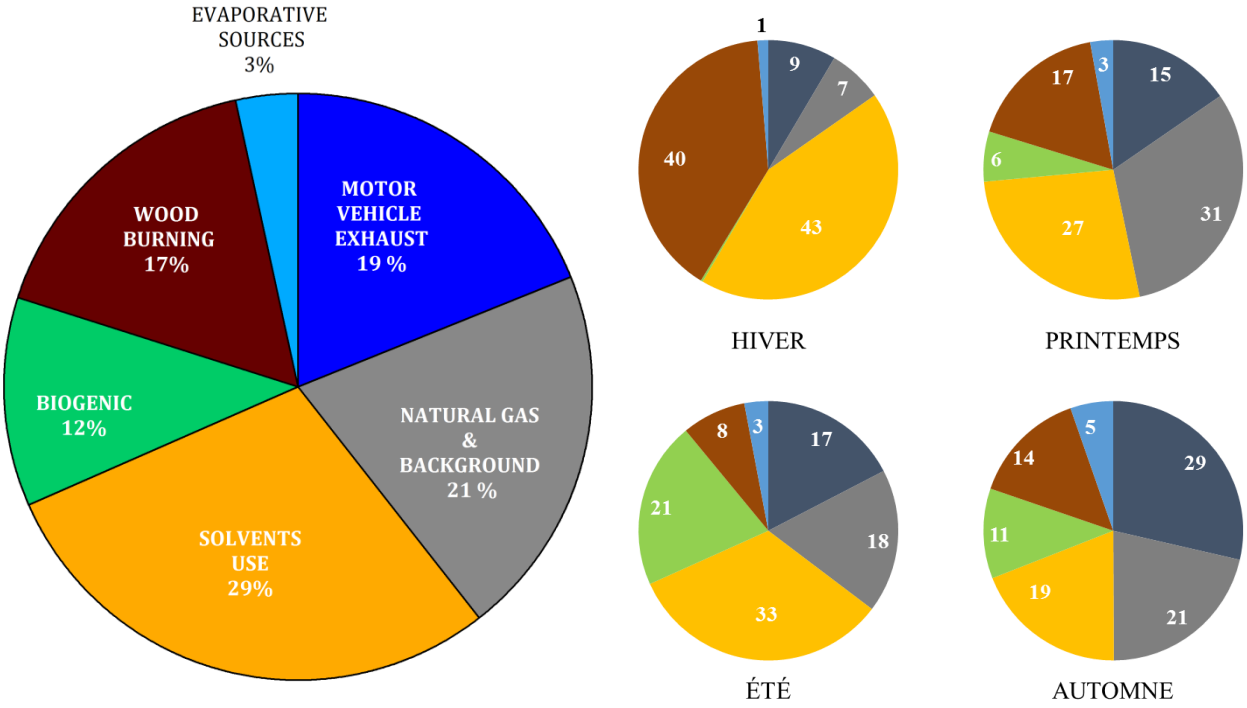


Figure 84 - Contributions relatives annuelle (diagramme de gauche) et saisonnière (diagrammes de droite) des sources de COV modélisées à la production d'ozone à Paris (exprimées en %).

(b) Potentiel de formation d'AOS des facteurs modélisés

Cette seconde sous-partie s'intéresse au potentiel de formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) des différents facteurs PMF obtenus afin d'**identifier les sources qui domineront la future production d'AOS**. Le potentiel de formation d'AOS de chaque source modélisée ($SOAP_k$) a été déterminé à partir de l'indice SOAP (Secondary Organic Aerosol Potential) de chaque espèce considérée ($SOAP_j$) (**Eq.19**) :

$$\mathbf{SOAP_k} = \sum_{j=1}^{m} f_{kj} * \mathbf{SOAP_j} \qquad \textbf{(Eq.19)}$$

Où f_{kj} correspond à la concentration de l'espèce j émise par le facteur k et $SOAP_j$, **l'indice permettant de renseigner la propension d'une espèce à former de l'AOS, par comparaison avec un précurseur de référence : le toluène (Derwent et al., 2010)**.

La contribution relative à la production d'AOS h_{ik} de chaque facteur k pour chaque échantillon i est calculée à partir de la contribution g_{ik} du facteur k pour l'échantillon i et du $SOAP_k$ (indice de potentiel de formation d'AOS du facteur k calculé au préalable) **(Eq.20)**:

$$h_{ik} = \frac{gik \ x \ SOAPk}{\sum_{i=0}^{p} gik \ x \ SOAPk} \text{ x } 100 \qquad \textbf{(Eq.20)}$$

Les contributions relatives moyennes annuelle et saisonnière des différentes sources à la formation d'AOS (h_{ik}) sont représentées en **Figure 85**. Parmi les six facteurs PMF identifiés, la source Utilisation de solvants contribue le plus fortement à la formation d'AOS à l'échelle annuelle (38 %) et plus spécifiquement en hiver (63 %) et en été (44 %). Ce facteur PMF est principalement constitué d'**espèces aromatiques – une famille chimique qui joue un rôle prépondérant dans la formation d'AOS.** Les sources Gaz naturel + bruit de fond atmosphérique et trafic routier (∑ Échappements automobiles et sources évaporatives) représentent respectivement une contribution annuelle de 29 % et 28 % dans la production d'AOS. Selon les saisons, le facteur mixte peut y contribuer entre 11 % (hiver) et 41 % (printemps) tandis que les émissions véhiculaires peuvent y contribuer entre 14 % (hiver) et 42 % (automne). Ces deux sources modélisées sont également caractérisées par la présence de **composés aromatiques** (19 % et 39 %, respectivement – Cf. **Tableau 19**).

La source chauffage au bois ne contribue seulement qu'à 5 % dans la formation d'AOS à l'échelle annuelle. La contribution respective de cette source peut atteindre jusqu'à 13 % en hiver. Celle-ci apparaît incroyablement faible, puisqu'il a été démontré que la source chauffage au bois avait un fort impact dans la production d'AOS en hiver (**Aït-Helal et al., 2014 ; Beekmann et al., 2015**). Ainsi, l'impact de cette source hivernale sur la formation d'AOS calculé pour cette étude présente quelques limitations. Les contributions respectives de la source chauffage au bois (illustrées en **Figure 85**) dépendent d'une part, des potentiels de formation d'AOS pris en compte dans les calculs et d'autre part, de la nature des composés qui ont été considérés pour l'analyse statistique PMF. Le poids de chaque composé dans le profil, ainsi que son potentiel à former des AOS influent fortement sur les contributions finales. Dans notre étude, le facteur F3 chauffage au bois se compose principalement d'alcanes et d'alcènes-alcynes (59 % et 23 % de la masse totale COV mesurée, respectivement). Ces trois familles jouent un rôle négligeable dans la formation d'AOS. La sélection actuelle des espèces ne prend pas en compte les principaux composés précurseurs d'AOS, comme les HAP (par ex. : le naphtalène). Cette limitation dans le calcul de l'impact sur la formation d'AOS concerne également la source biogénique (COVB connus pour être d'importants précurseurs d'AOS). Les sources biogénique et évaporatives contribuent de manière infime à la formation d'AOS (contributions à <1%). Ces facteurs sont principalement composés d'espèces peu productives d'AOS (e.g. COVO, alcanes).

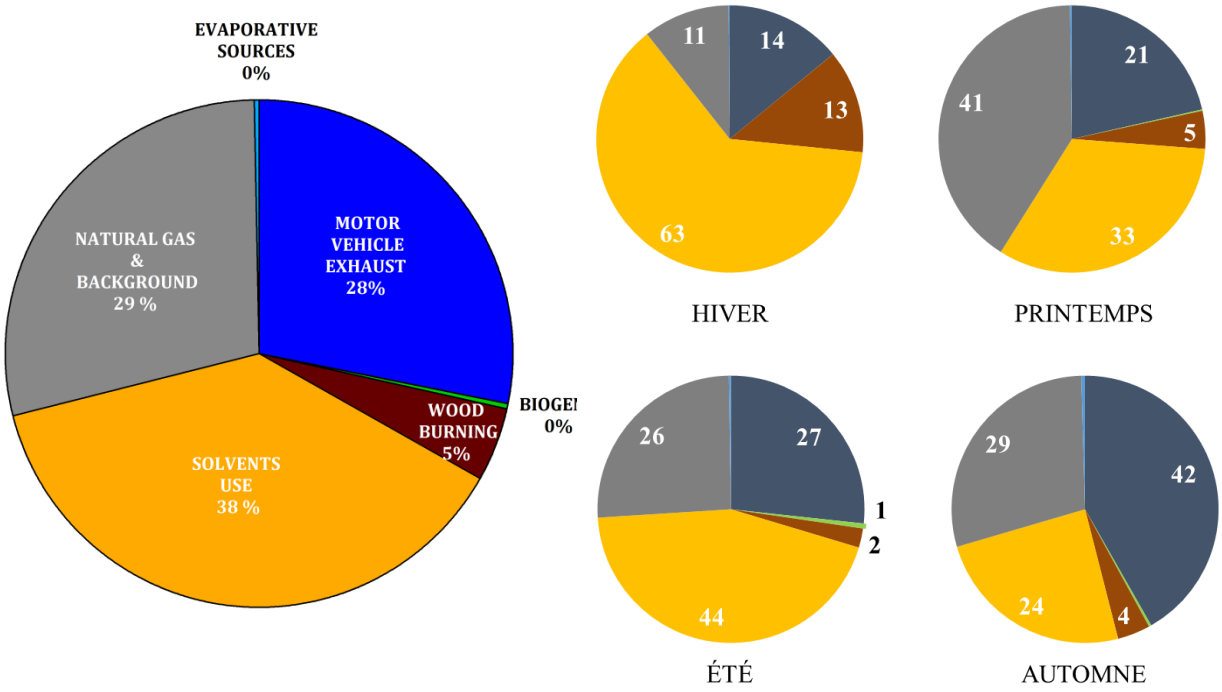


Figure 85– Contributions relatives annuelle (diagramme de gauche) et saisonnière (diagrammes de droite) des sources de COV modélisées à la formation d'AOS (exprimées en %).

3.4- Étude comparative des résultats PMF avec d'autres travaux menés à Paris

Basée sur une année de mesures journalières de $PM_{2.5}$ (Septembre 2009 - Septembre 2010), l'étude de **Bressi et al. (2014)** a consisté à effectuer une analyse de répartition de sources à l'aide du modèle PMF (EPA, PMF 3.0) dans le but d'**identifier et de quantifier les principales sources d'aérosols fins en région parisienne**. Sept facteurs PMF, dont les sources trafic routier et combustion de biomasse, ont été identifiés. Côté aérosols, des facteurs riches en sulfate et nitrate d'ammonium, de combustion de fioul lourd, d'aérosols marins et d'industries métallurgiques ont également été observés. Pour cette étude comparative, une attention particulière est ici portée aux facteurs modélisés communs à notre travail.

Principalement d'origine locale, la source trafic routier (résultant de la combinaison des émissions liées aux échappements automobiles et à l'évaporation des essences) représente approximativement **14 % de la masse totale en $PM_{2.5}$** sur l'ensemble de la période de mesures définie. La proportion relative annuelle de cette source a été considérée comme significative, mais étonnamment faible compte tenu de la forte densité du trafic au sein de la région parisienne. **La contribution moyenne absolue est restée stable tout au long de l'année**. Les plus faibles contributions ont été enregistrées en hiver (6 % ; 1.3 $\mu g.m^{-3}$) alors que les plus élevées ont été observées à l'automne (19 % ; 2.5 $\mu g.m^{-3}$). **L'évolution saisonnière de cette source (côté aérosols) est cohérente avec le cycle saisonnier de la source trafic automobile identifiée à partir de notre analyse PMF (côté COV)**.

La source chauffage au bois représente environ **12 % (1.8 $\mu g.m^{-3}$) de la masse totale en $PM_{2.5}$. Il est important de notifier que la contribution de cette source a été estimée pour la première fois sur une longue période**. Comme attendu, les plus fortes contributions de cette source ont été observées durant l'hiver (22 %, 4 $\mu g.m^{-3}$) et à l'automne (2.4 $\mu g.m^{-3}$). Ce cycle saisonnier est également cohérent avec celui que nous avons obtenu dans le cadre de notre étude. En raison d'une acquisition journalière des mesures, aucune variation diurne des deux sources modélisées n'a été présentée dans l'étude de **Bressi et al. (2014)**, limitant ainsi toute comparaison supplémentaire avec notre étude.

Basée sur 1 mois de mesures COV réalisées au LHVP (25 Mai – 14 Juin 2007), l'étude de **Gaimoz et al. (2011)** a également consisté à effectuer une analyse PMF dans le but de caractériser les principales sources de COV à Paris. Sept facteurs, dont les échappements automobiles, l'évaporation des essences, les sources industrielles éloignées, l'utilisation du gaz naturel + bruit de fond, les sources locales et une source biogénique (+ évaporation des carburants) ont été identifiés.

Pour une comparaison appropriée avec cette étude, une attention particulière a été portée sur la composition et la contribution des sources communes à notre travail. Les profils chimiques identifiés par **Gaimoz et al. (2011)** se sont révélés cohérents avec ceux modélisés dans notre étude :

(i) Le facteur évaporation des essences est principalement composé de butanes, de propane et d'éthane alors que le facteur échappements automobiles comprend de l'*iso*pentane, du benzène, du toluène, des aromatiques C_8-C_9 ainsi que de l'éthylène, du propène et de l'acétylène en plus faibles proportions. Ces observations sont cohérentes avec les compositions chimiques des facteurs F1 et F2 issus de notre analyse PMF.

(ii) Un facteur biogénique + évaporation des essences a également été identifié et est principalement composé d'isoprène, de méthanol, d'acétone ainsi que d'*iso*pentane, lequel constitue l'un des composés majoritaires de la source trafic automobile.

(iii) Fortement dépendant de l'origine des masses d'air, le facteur sources industrielles lointaines (associé à la fois aux activités industrielles et au transport à longue distance de COV secondaires) présente de fortes contributions de COVO (méthanol, acétone), d'espèces aromatiques (toluène, aromatiques C_8-C_9) et de quelques alcanes légers. **Notre étude PMF a souligné l'importance d'une source solvants dont la signature chimique reste similaire, à l'exception du benzène.**

(iv) La source chauffage au bois comprend uniquement une forte proportion d'acétonitrile. Conformément aux résultats issus de nos expériences en champ proche, nous avons montré que **l'éthylène, l'acétylène et le benzène étaient des composés significativement émis par le chauffage au bois domestique**.

(v) La source Gaz naturel + bruit de fond est principalement caractérisée par une forte contribution d'éthane, de méthanol et d'acétone. Contrairement à notre étude, aucune espèce aromatique n'apparaît dans ce profil de source.

(vi) Enfin, **une source locale (appelée GPL)** comprenant de fortes proportions de propane et de pentanes a été associée dans notre travail à une source plus globale intitulée « Sources évaporatives » (F2).

Entre Mai et Juin 2007, l'étude de **Gaimoz et al. (2011)** a permis de montrer que **la source émettrice en COV présentant la plus forte contribution était liée aux activités de trafic** (~ 39 % de la masse totale COV mesurée), suivie par les émissions associées aux sources industrielles lointaines (35 %), par la source « gaz naturel + bruit de fond » (13 %), par la source locale (7 %), par la source « biogénique + évaporation des essences » (5 %) et enfin par le chauffage au bois (2 %) (**Figure 86** – diagramme gauche).

Pour comparer avec précision les contributions relatives moyennes des sources de COV identifiées par l'outil PMF entre 2007 et 2010 (sur la base d'une spéciation quasi-similaire des composés de sélection), la contribution de chaque facteur PMF a été recalculée pour la période Mai – Juin 2010 (**Figure 86** – diagramme droit).

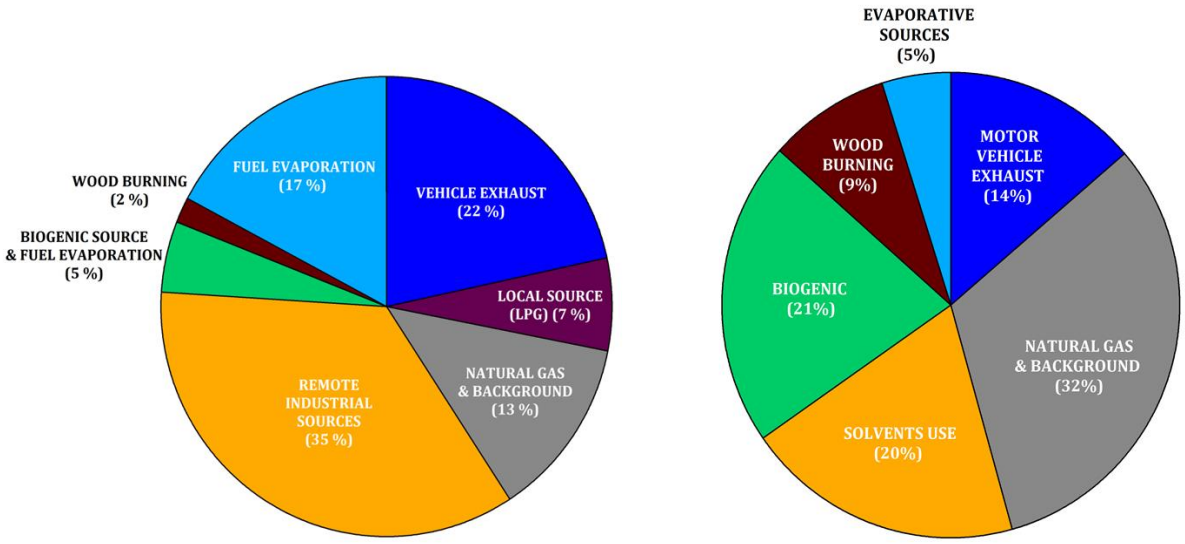


Figure 86- Contributions relatives moyennes des sept et six sources de COV identifiées en 2007 (via l'étude **Gaimoz et al. (2011)** – diagramme gauche) et en 2010 (cette étude **Baudic et al. (2016)** – diagramme droit).

Des différences significatives dans les contributions des sources biogénique et chauffage au bois ont été observées. Cet écart peut être expliqué par **le poids prépondérant des COVO au sein des deux profils de source** (i.e. les proportions relatives du méthanol, de l'acétaldéhyde et de l'acétone sont plus conséquentes dans notre étude que celles de l'étude comparative). Les **températures ambiantes** peuvent également jouer un rôle important dans ces écarts. Les températures observées en Mai/Juin 2007 et Mai/Juin 2010 étaient respectivement de 20°C et de 16°C. Les plus faibles températures enregistrées en 2010 pourraient expliquer une consommation plus élevée du chauffage au bois (e.g. 9 % pour notre étude contre 2 % pour les travaux antérieurs).

Pour les contributions relatives des sources liées à l'utilisation des solvants, les différences observées entre les deux études scientifiques peuvent être expliquées par (i) **les températures ambiantes** (car elles représentent un paramètre météorologique important dans les processus d'évaporation) mais également par (ii) **la réduction des quantités de solvants utilisés par les industriels suite aux récentes régulations mises en place** (20 % en 2010 *versus* 35 % en 2007) (**Directive COV 2007-2010**).

L'écart relatif dans les contributions moyennes associées à la source mixte « gaz naturel + bruit de fond » peut être lié à **l'importance de l'origine des masses d'air en provenance des secteurs Nord et Nord-Est de l'Europe entre le 25 Mai et le 14 Juin 2010, voire plus largement au printemps (Figure 82).** Cette origine des masses d'air a également été observée en 2007 et aurait plus sensiblement impacté les émissions liées aux sources industrielles lointaines et non la source mixte associée aux émissions de gaz naturel et de bruit de fond atmosphérique.

De légères différences dans les contributions moyennes de la source Échappements automobiles entre 2007 et 2010 (22 % *versus* 14 %) pourraient être liées aux **diverses stratégies de densification et aux innovations technologiques associées au parc roulant parisien**. Enfin, les écarts observés pour les sources évaporatives de carburant (5 % en 2010 et 17 % en 2007) sont d'une part intimement liés aux émissions automobiles et d'autre part, aux températures élevées pour 2007.

IV- Comparaison avec une étude de répartition de sources menée sur le long-terme

En complément de ce travail, une étude de répartition de sources (par application du modèle *source-récepteur* PMF) a été conduite par le département SAGE des Mines de Douai à partir de mesures d'HCNM réalisées au sein de sites urbains localisés à Paris (e.g. Station des Halles et Rue Crillon, 1er et 4ème arrondissements) et à Strasbourg. Les mesures d'HCNM ont été respectivement fournies par les Associations Agréées de Surveillance de Qualité de l'Air (AASQA) en région IDF (Airparif) et en Alsace (ASPA) entre 2005 et 2013. Les résultats de cette étude vont prochainement faire l'objet d'une publication prévue dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) par Antoine Waked (Post-doctorant travaillant conjointement aux Mines Douai et au LaMP). Cette étude sera citée comme **Waked et al. (2017)** dans ce manuscrit.

Waked, A., Sauvage, S., Gros, V., Baudic, A., Sanchez, O., Rio, C. and Locoge, N.: Source apportionment of NMHCs in French urban sites (Paris and Strasbourg) for a period of 8 years (2005-2013), en préparation pour ACP, 2017.

Cette étude a ainsi permis d'identifier **5 sources anthropiques communes pour Paris (P) et Strasbourg (S)** : le trafic routier (21±5% (P), 18±5% (S), respectivement), les sources évaporatives (17±4% (P), 24±7% (S)), le gaz naturel & bruit de fond (22±5% (P), 25±5% (S)), l'utilisation du chauffage résidentiel (17±4% (P), 17±5% (S)) et l'utilisation de solvants (19±7% (P), 12±5%(S)). Une **source biogénique** a également été déterminée et estimée à 4±1% de la masse totale des COV mesurés.

Une analyse comparative entre les résultats issus de notre étude (relative à l'année 2010) et ceux obtenus à partir de l'étude de **Waked et al. (2017)** (relative aux années 2005 à 2013) est uniquement menée pour Paris. Cette comparaison a pour objectif d'**évaluer la représentativité de notre étude** (menée sur 1 année) **vis-à-vis de cette seconde étude conduite sur 8 années de mesures** (focus sur les années 2005, 2006, 2007, 2009, 2011, 2012 et 2013). Les années 2003, 2004, 2008 et 2010 ont été exclues du jeu de données initial en raison d'un important manque de données.

Cette étude comparative doit à la fois reposer sur l'analyse des profils de sources (pour en évaluer la cohérence) et des contributions relatives des différentes sources identifiées. Au préalable, **il est important de noter que Waked et al. (2017) s'intéressent uniquement aux HCNM et non aux composés oxygénés**. La **Figure 87** présente les profils spéciés des 6 sources identifiées par l'outil PMF (histogrammes de gauche) avec leur profil saisonnier associé (histogrammes de droite). Les profils chimiques illustrés en vert (sous l'appellation **Baudic et al., 2016**) correspondent aux profils de spéciation déterminés en champ proche (ici, en tunnel et à partir d'un conduit de gaz domestique) et non aux profils de sources issus de nos simulations PMF.

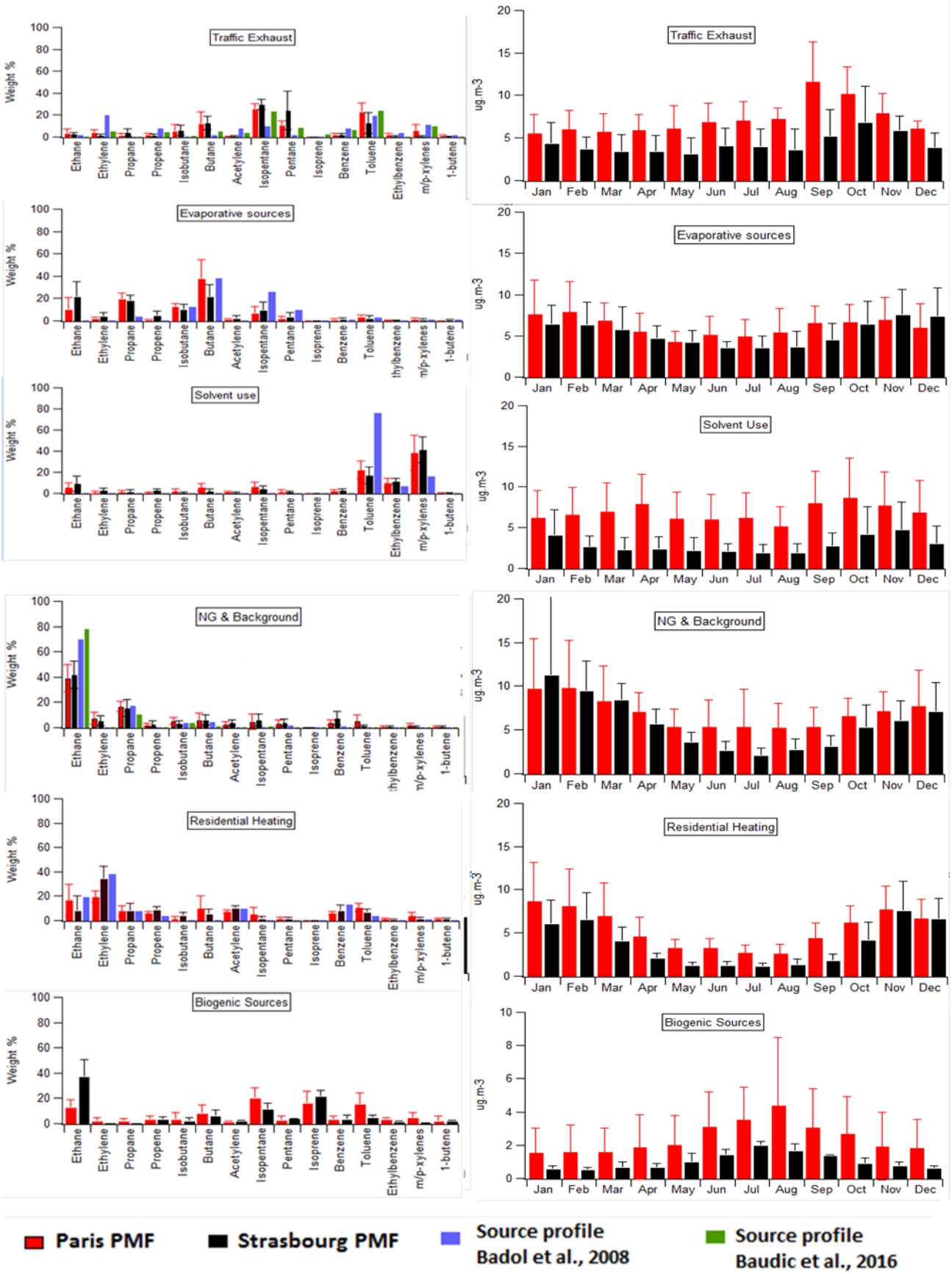


Figure 83 - Profils de spéciation (histogrammes de gauche) et variabilité saisonnière (histogrammes de droite) des facteurs modélisés par l'outil PMF. Tiré de **Waked et al. (2017)**

Selon **Waked et al. (2017)**, la source trafic routier parisien est principalement caractérisée par la présence d'*iso*pentane, de *n*pentane, de toluène, de *n*butane et d'alcènes légers (tels que l'éthylène, le propène). Ces espèces chimiques ont également été identifiées de par nos investigations en champ proche (i.e. en tunnel autoroutier, **Figure 31**) et au sein de notre profil de spéciation F1 (Échappements automobiles, **Figure 62A**). La variabilité saisonnière de cette source présente **des contributions absolues maximales durant l'automne** ; ce qui a également été observé dans notre étude. **Aucune explication relative à cette variabilité saisonnière ne peut à ce jour être donnée**. La variabilité diurne de la source trafic (non montrée ici) illustre typiquement une première augmentation des contributions le matin (entre 07 h et 10h) et une seconde dans la soirée (entre 18 h et 21h), en accord avec le profil diurne de notre facteur F1.

Les sources évaporatives se composent principalement d'alcanes C_4-C_5 (*n*butane, *iso*butane et *iso*pentane). Les butanes sont bien représentés dans notre profil F2 alors que l'*iso*pentane est principalement attribué au facteur F1. La variabilité saisonnière de cette source présente **des contributions absolues maximales durant l'hiver et l'automne**. Cette variabilité peut être expliquée par (i) **les émissions** (avec un trafic plus dense durant ces saisons), par (ii) **les dynamiques atmosphériques** (e.g. une hauteur de CLA basse impliquant l'accumulation des polluants) et par (iii) **la réactivité des espèces portées par ce profil** (dont les temps de résidence atmosphérique peuvent aller de 3 à 5 jours). Le cycle diurne de ces sources est caractéristique des émissions véhiculaires avec deux pics d'émissions (un le matin et un le soir). La description de cette source est semblable à celle que nous avons conduite pour notre étude.

Le facteur Utilisation de solvants est caractérisé par une forte proportion d'aromatiques (e.g. toluène, éthylbenzène, m&p-xylènes – des composés connus pour être également des traceurs liés à l'utilisation de peintures et autres solvants). Cette source d'émissions présente **une variabilité saisonnière équivoque**. Dans le cadre de l'étude **Baudic et al. (2016)**, nous avions constaté que les émissions de cette source étaient majoritaires en hiver (un propos appuyé de par l'utilisation de traceurs indépendants) et en été (émissions liées à l'évaporation des solvants conditionnée par de fortes températures). Le cycle diurne de ce troisième facteur PMF est semblable à celui issu des sources véhiculaires. Nous avions toutefois constaté que cette variabilité diurne variait selon la saison considérée (e.g. différence observée entre l'hiver et l'été).

Une source mixte combinant à la fois du gaz naturel et du bruit de fond atmosphérique a également été identifiée. Cette source se caractérise par la forte contribution de l'éthane, du propane et des butanes. Ces composés sont connus pour être associés aux fuites de gaz naturel, en accord avec notre profil gaz naturel (**Tableau 11**) et à notre facteur PMF F6 (**Figure 79A**). Les plus fortes contributions de cette source ont été observées durant l'hiver alors que les plus faibles contributions ont été recensées en été. Cette variabilité saisonnière s'explique d'une part par **une importante utilisation du gaz naturel** (comme combustible pour le chauffage) **en hiver** et d'autre part, par

le déploiement de la couche limite atmosphérique (qui favorise la dispersion et la dilution des espèces) et **de plus fortes réactions photochimiques en été**. Pour notre étude, nous avions constaté que cette source mixte était également dépendante de l'origine des masses d'air (en provenance des secteurs Nord, Nord-Est de Paris et de sa région), notamment au printemps.

La source chauffage résidentiel est principalement composée d'acétylène, de benzène et de propène. Elle peut être associée à notre source chauffage au bois (F3, page 220). La variabilité saisonnière de cette source présente **des contributions absolues maximales en hiver** (en raison d'une importante utilisation des poêles et des cheminées durant cette saison). Les plus faibles contributions de cette source sont observées en été. La variabilité diurne de cette source (non montrée ici) présente typiquement des contributions fortes le matin et le soir.

La source biogénique est caractérisée par une forte contribution de l'isoprène (un composé plus communément utilisé comme traceur de sources biogéniques, bien qu'il puisse également avoir une origine anthropique (e.g. trafic)). La variabilité saisonnière de cette source présente **des contributions absolues maximales en été**. Les émissions biogéniques sont dépendantes de plusieurs paramètres météorologiques, dont la température ambiante et l'intensité lumineuse.

Finalement, **l'analyse des profils de spéciation et des contributions temporelles (plus particulièrement saisonnière et diurne) issus des travaux de Waked et al. (2017) a montré un bon accord avec les résultats de notre étude** (présentés en Partie II de ce chapitre V) **; ce qui confirme amplement la cohérence entre ces deux études.**

Les contributions moyennes relatives des différentes sources identifiées ont également été estimées et comparées à celles obtenues pour notre étude de 2010. **Pour une comparaison valable, les contributions relatives issues de notre étude ont été au préalable recalculées en ne prenant en compte que les concentrations des HNCM portés par chacun des profils (les composés oxygénés ont été exclus).** La **Figure 88** présente les contributions relatives moyennes des différentes sources identifiées à partir de l'étude de **Waked et al. (2017)** et celle de **Baudic et al. (2016).**

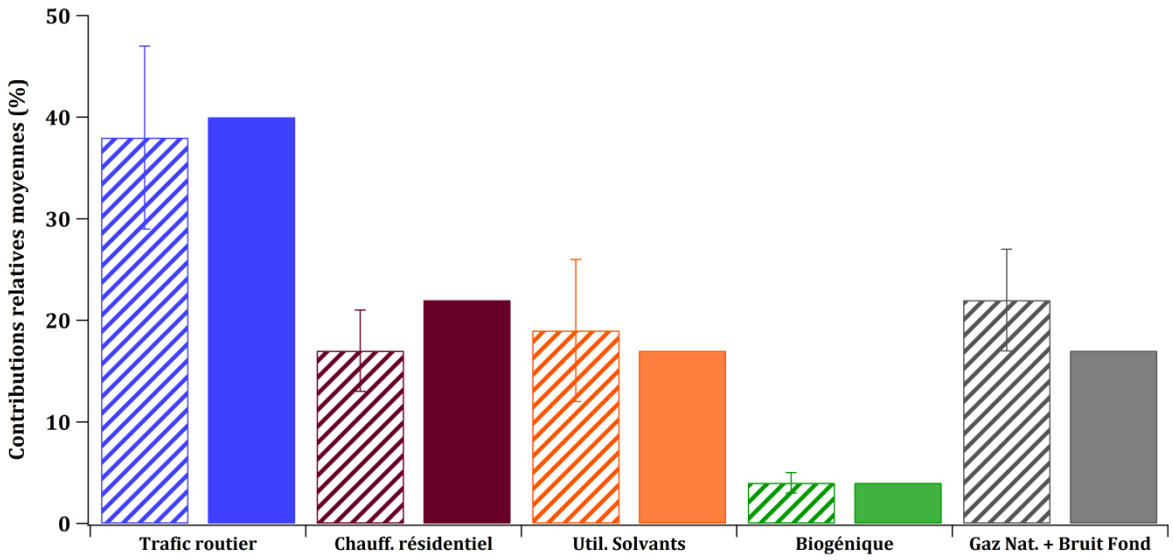


Figure 84 – Contributions relatives moyennes des facteurs modélisés par l'outil PMF déterminées à partir de l'étude de **Waked et al. (2017)** (histogramme rayé) et de **Baudic et al. (2016)** (histogramme plein) à partir de mesures d'HCNM uniquement. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types sur les moyennes des contributions associées aux simulations PMF établies entre 2005 et 2013.

D'une manière générale, nous constatons que les contributions relatives moyennes des différents facteurs PMF identifiés à partir de ces deux études de répartition de sources (**Waked et al. 2017 et Baudic et al., 2016**) sont relativement semblables (et ce, dans la gamme des écarts-types calculée) ; ce qui illustre que **la part relative des sources d'émissions en COV identifiées dans notre étude (estimée pour 2010) est représentative de ce qui est observé à long-terme (i.e. entre 2005 et 2013)**. Cette observation souligne une fois de plus la pertinence et la robustesse de l'étude que nous avons menée.

La représentativité des résultats issus de cette étude peut être évaluée à partir d'études comparatives avec la littérature mais également en se confrontant indépendamment avec d'autres outils de caractérisation (identification + quantification) des sources, comme les inventaires d'émissions.

V- Comparaison des résultats PMF avec l'inventaire des émissions Airparif 2010

Les inventaires d'émissions actuellement établis par l'association de surveillance de qualité de l'air en Île-de-France AIRPARIF fournissent de précieux éléments sur les principales émissions anthropiques et biogéniques recensées en région parisienne. Toutefois, leurs estimations, fournies par secteur, présentent de nombreuses incertitudes (Cf. Chapitre II - Section 3.1). Cette dernière partie vise à **évaluer de manière indépendante ces inventaires d'émissions en les confrontant aux contributions des facteurs identifiés à l'aide du modèle *source-récepteur* PMF**.

Dans le cadre du projet AEROCOV (2007), **Gaimoz et al. (2011)** ont mené une étude comparative entre les sources identifiées (et leurs contributions respectives) à partir du modèle PMF et les données de l'inventaire local d'émissions d'Airparif (Année de référence 2005 – Ancienne méthodologie). Cette étude inventorielle a été basée sur la sélection des 21 COV mesurés au cours de la campagne de mesures. À l'issue de cette comparaison, **une importante incohérence entre les deux approches a été décelée, et en particulier concernant la contribution relative des émissions liées à l'utilisation des solvants qui était fortement surestimée dans l'inventaire**. Suite à ce constat, des **améliorations notables d'ordre quantitatif** (directement liées aux émissions) **et qualitatif** (en termes de méthodologie) ont été apportées aux inventaires d'émissions pour les années de référence 2005 (nouvelle méthodologie), 2010 et 2012 (Cf. Chapitre II - Sous-section 3.2.2). Pour notre étude, nous nous sommes intéressés aux inventaires d'émissions ayant pour année de référence 2010, en accord avec l'année des mesures entreprises durant les programmes de recherche MEGAPOLI et FRANCIPOL (2010).

Pour notre étude, une analyse comparative des contributions relatives moyennes des sources identifiées par le modèle PMF avec les données des inventaires d'émissions a été restreinte aux 19 espèces de sélection. Les émissions issues des inventaires ont pu être considérées jusqu'aux niveaux 1 et 2 (lorsque cela était nécessaire) des différentes SNAP existantes. Cette étude inventorielle s'appuie sur les données d'émissions annuelles de COV pour l'année de référence 2010 (comptabilisant plus de 9 000 tonnes de COV à l'échelle de Paris et plus de 128 000 tonnes à l'échelle de la région Île-de-France). Cette analyse comparative a été effectuée aux deux échelles spatiales (e.g. Paris et Île-de-France). Puisque l'inventaire local d'émissions (Paris) ne recense aucune émission de COVB (SNAP 11 mise à 0), il a été décidé de ne pas se comparer ici aux données de cet inventaire puisque une source biogénique a été identifiée au cours de nos travaux de répartition de sources. Notre choix s'est donc porté sur l'utilisation des données de l'inventaire régional des émissions d'Airparif (correspondant à l'Île-de-France). Bien que celui-ci comptabilise les émissions biogéniques

(~ 14 kt/an), nous avons tout de même fait le choix de ne prendre en compte que les activités anthropiques. En effet, étant donné la courte durée de vie de l'isoprène (comme composé majoritaire biogénique ayant une durée de vie de quelques heures seulement), **la contribution de la source biogénique modélisée n'est pas représentative de la région Île-de-France et ne peut par conséquent pas être comparée à l'inventaire.** Par ailleurs, nous notons que la comparaison de nos sorties PMF relatives aux sources anthropiques avec l'inventaire d'émissions IDF reste justifiée, puisque les profils de ces facteurs comprennent tous plusieurs composés ayant des durées de vie de plusieurs jours ; ce qui illustre ainsi **une certaine représentativité régionale**.

La **Figure 89** représente les contributions relatives moyennes annuelles des sources anthropiques identifiées à l'aide du modèle PMF (diagramme gauche) et celles calculées à partir de l'inventaire régional des émissions d'Airparif (diagramme droit). Les observations (associées à l'étude **Baudic et al., 2016**) illustrent que **le trafic routier constitue toujours la principale source de COV à Paris** (contribuant à 31 %). Les émissions liées au gaz naturel et aux influences du bruit de fond atmosphérique (26 %), aux solvants (25 %) et à la source chauffage au bois (19 %) sont significatives à l'échelle annuelle. **Selon l'inventaire régional d'Airparif 2010, la source majoritaire en COV est la source trafic automobile** (càd. Émissions liées aux échappements automobiles et à l'évaporation des essences contribuant à près de 32 % des émissions totales de COV annuelles), suivie de l'utilisation des solvants (30 %), du chauffage au bois (20 %) et des autres SNAPs (principalement la SNAP 05 (Extraction et distribution de combustibles fossiles ou d'énergie géothermique) et la SNAP 08 (Autres sources mobiles et machineries) à hauteur d'environ 15 %).

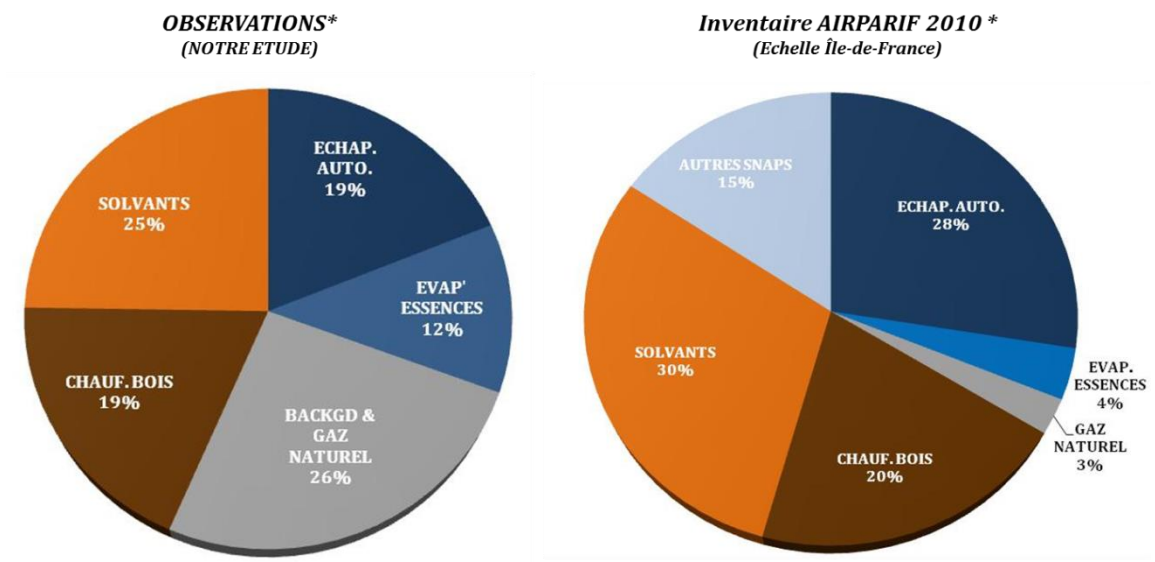


Figure 89- Contributions relatives moyennes annuelles des sources anthropiques de COV modélisées à l'aide de l'outil PMF (diagramme gauche) et à partir de l'inventaire régional des émissions d'Airparif 2010 (diagramme droite).

Par conséquent, nous constatons **un bon accord entre les observations et l'inventaire régional en termes de contributions des sources liées aux émissions du chauffage au bois (~20 %) et du trafic routier (>30%)**. L'étude de **Gaimoz et al. (2011)** avait déjà souligné l'importance des émissions véhiculaires, tandis que l'inventaire local d'Airparif pour l'année de référence 2005 les sous-estimait (54 % *versus* 39 %). Les proportions obtenues entre notre étude (31 %) et celles évaluées par **Gaimoz et al. (2011)** doivent impérativement être nuancées. Tout d'abord, ces écarts de contributions peuvent être directement reliés à **la baisse des émissions du secteur transport entre 2005 et 2010 en lien avec les évolutions technologiques associées au parc roulant parisien**. De plus, l'étude préliminaire **Gaimoz et al. (2011)** avait comparé les contributions relatives du secteur transport avec celles de l'inventaire local sur une période bien définie (i.e. Mai – Juin) influencée par des masses d'air océaniques alors que nous effectuons ici une comparaison à une échelle temporelle beaucoup plus large (sur l'année), sans aucunement prendre en compte l'influence des masses d'air (un travail délicat sur une année qui pourra être entrepris par la suite).

Un fort écart dans les contributions relatives des émissions liées aux échappements automobiles (SNAP0701 au 0705 contribuant à 28 % annuellement) **et aux évaporations des essences** (SNAP 0706 contribuant à 4 %) **est observé**. Selon l'inventaire régional d'Airparif, **environ 90 % des émissions trafic seraient liées aux échappements automobiles tandis que les 10 % restants seraient associés à l'évaporation des essences**. Une telle distribution relative des émissions influe fortement sur les résultats finaux de comparaison. De plus, la connaissance des émissions liées aux échappements automobiles est à ce jour déjà bien aboutie (via des évaluations sur bancs d'essais) alors que celle des émissions associées à l'évaporation des essences (en termes de spéciation, de temporalité et de contribution) reste encore à approfondir.

Nous dénotons également une différence dans les contributions relatives des émissions liées à l'utilisation des solvants entre les observations et l'inventaire régional (estimée à environ 5 % à l'échelle annuelle). Cet écart apparaît comme faible par rapport aux précédentes études comparatives. En effet, **Gaimoz et al. (2011)** avaient souligné **un très fort désaccord en termes de contributions relatives pour cette source entre l'inventaire 2005 et les résultats PMF finaux** (45 % contre 12 % des émissions totales de COV). À l'issue de cette comparaison, la source liée aux émissions de solvants est apparue comme fortement surestimée dans l'inventaire. Ce constat avait également été relevé dans d'autres études européennes (en Allemagne : **Niedojadlo et al., 2007** ou encore en Suisse : **Lanz et al., 2008**). **Cette source solvants est probablement associée à de plus fortes incertitudes, puisqu'elle contient différentes variétés de sources, autres processus et activités industrielles**. Pour notre étude, l'écart est encore existant mais il est de moindre importance. Cette plus faible disproportion est liée aux améliorations méthodologiques qui ont été apportées pour l'inventaire régional 2010. Entre l'inventaire 2005 et l'inventaire 2010, les émissions liées à l'utilisation des

solvants ont baissé de par **l'utilisation de plus faibles facteurs d'émissions et par l'application de facteurs d'abattement**.

Enfin, nous constatons que la contribution relative moyenne de la source modélisée comprenant du gaz naturel et le bruit de fond régional est significativement plus élevée que celle observée par les inventaires. **Notre étude de répartition de sources se limite au fait que la source gaz naturel n'ait pas pu être isolée des influences du bruit de fond atmosphérique**. La comparaison de la contribution relative annuelle de cette source mixte avec les données inventorielles reste délicate, puisque le bruit de fond régional n'est aucunement considéré dans les inventaires.

Finalement, cette analyse comparative nous a permis de souligner que **les améliorations apportées aux inventaires d'émissions (notamment pour la source Solvants) se sont révélées pertinentes** (avec un net changement par rapport aux études préliminaires). Nous constatons que les résultats issus de la modélisation PMF sont relativement semblables aux données inventorielles. Toutefois, la répartition des émissions associées aux échappements automobiles (~ 90 %) et aux évaporations des essences (~ 10 %) pose encore question, puisque nous trouvons des contributions moyennes annuelles assez semblables à partir de nos observations (e.g. 19 % pour F1 et 12 % pour F2). Nous avons suspecté que la matrice de spéciation utilisée (IER-1994) faussait cette répartition, et par conséquent, elle biaisait les résultats finaux. Il serait néanmoins intéressant de voir si cette proportion échappements automobiles/évaporations des essences reste du même ordre de grandeur si nous utilisons la nouvelle matrice de spéciation (qui encore à ce jour reste très peu employée).

Cette étude comparative est d'intérêt, puisque les inventaires d'émissions constituent les données d'entrée du Modèle de Chimie Transport (CTM) Chimère, exploité au sein de la plateforme de modélisation Esmeralda par 6 AASQA françaises (dont Airparif). L'évaluation du CTM Chimère est une tâche importante à réaliser, puisque **ce modèle est utilisé pour la prévision de la qualité de l'air en IDF**. Celle-ci dépendra des résultats obtenus simulés par le modèle. **Il conviendra de comprendre (i) comment le modèle prédit les concentrations par rapport aux observations et de savoir (ii) si les prédictions obtenues s'avèrent correctes**. Nous parlons d'**évaluation opérationnelle** (**Seigneur et al., 2003**). Dans le cadre de cette thèse, des travaux de modélisation ont été menés en collaboration avec Airparif depuis Mars 2016. En dépit du temps que nous avions à disposition, nous n'avons à ce jour aucun résultat valorisable (puisque l'exploitation des données est en cours). Il s'agira ainsi de présenter dans **l'Encadré E4** le contexte de l'étude menée ainsi que les éléments méthodologiques sur lesquels nous travaillons actuellement. Nous évoquerons les enjeux de ce travail dans les perspectives scientifiques de ce manuscrit.

Encadré E4 – Travaux préliminaires dans le cadre de l'évaluation opérationnelle du Modèle de Chimie Transport (CTM) Chimère

Les Modèles de Chimie-Transport (CTM) constituent des outils numériques qui retranscrivent, à l'aide de multiples équations mathématiques, les différents phénomènes qui entrent en jeu au sein du système atmosphérique. Des processus dynamiques (tels que le transport et la diffusion des polluants) et des réactions chimiques, sont mis en équation dans ce modèle. Dans le cadre de cette étude, le modèle de chimie-transport CHIMERE a été utilisé. Développé depuis plus d'une dizaine d'années, le modèle CHIMERE peut être utilisé pour plusieurs applications, dont (i) la prévision et l'analyse de la qualité de l'air au niveau national via la plateforme PREV'AIR (www.prevair.org) et par les AASQA via la plateforme inter-régionale ESMERALDA (www.esmeralda-web.fr), (ii) la compréhension et la prédiction des épisodes de pollution et (iii) la réalisation de scénarii dans le cadre des PRSQA, PPA ou des études d'impacts. Pour ce travail, la première application a été étudiée. Pour que cette prévision soit la plus juste possible, il convient d'évaluer le modèle de chimie-transport utilisé et d'estimer ses principales sources d'incertitudes.

Les travaux de thèse d'**Hervé Petetin (2014)** se placent ainsi dans ce contexte. Ces derniers ont consisté à évaluer et à comparer de manière opérationnelle les quantités de polluants gazeux et particulaires simulés par le modèle Chimère vis-à-vis des observations (i.e. données issues des sites de mesures) en vue de mettre en évidence d'éventuels biais ou erreurs sur une période temporelle et une zone géographique données.

(a) Configuration

Pour cette étude, de nombreuses simulations numériques ont été réalisées pour les trois grands projets PARTICULES, MEGAPOLI et FRANCIPOL (les deux derniers projets faisant partie intégrante de cette thèse) au sein de la plateforme de prévision opérationnelle ESMERALDA (ÉtudeS Multi RégionALes De l'Atmosphère ; www.esmeralda-web.fr). Au moment de l'étude **d'Hervé Petetin (2014)**, la plateforme considérait trois grands domaines imbriqués les uns dans les autres : Domaines et résolutions spatiales : CONT3 (0.5 x 0.5°), GN15 (15 x 15 km), et GN3 (3 x 3 km, la plus fine échelle). À ce jour, nous dénombrons 4 grands domaines d'étude (**Figure E4.1**) : 1 domaine continental (CONT4), un domaine interrégional (ESM) et deux domaines haute-résolution.

.

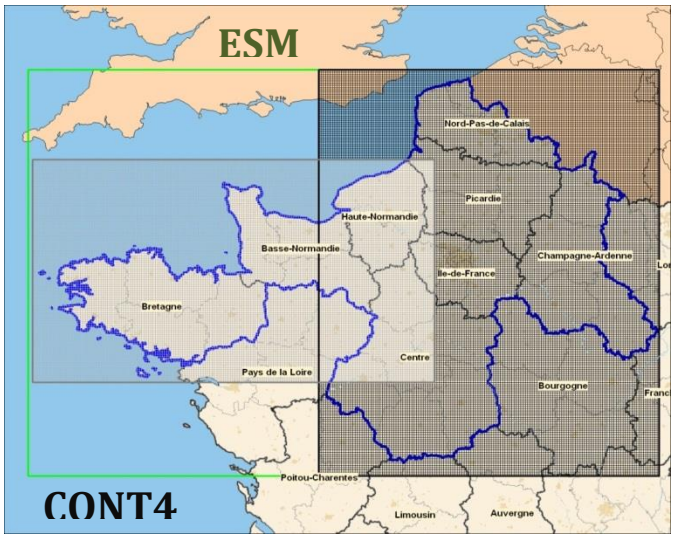


Figure E4.1- Domaines actuels de simulation

(b) Données d'entrées requises

Pour générer de telles simulations, le système de modélisation requiert une multitude de données d'entrées, présentées schématiquement en **Figure E4.2**. Pour son fonctionnement, le modèle a besoin des données météorologiques, des émissions de polluants (e.g. intensité, répartition), des données aux limites du domaine étudié et des conditions initiales (i.e. la qualité de l'air avant la période sur laquelle nous souhaitons effectuer une simulation). Une présentation plus détaillée de ces paramètres est fournie dans **Petetin, 2014.**

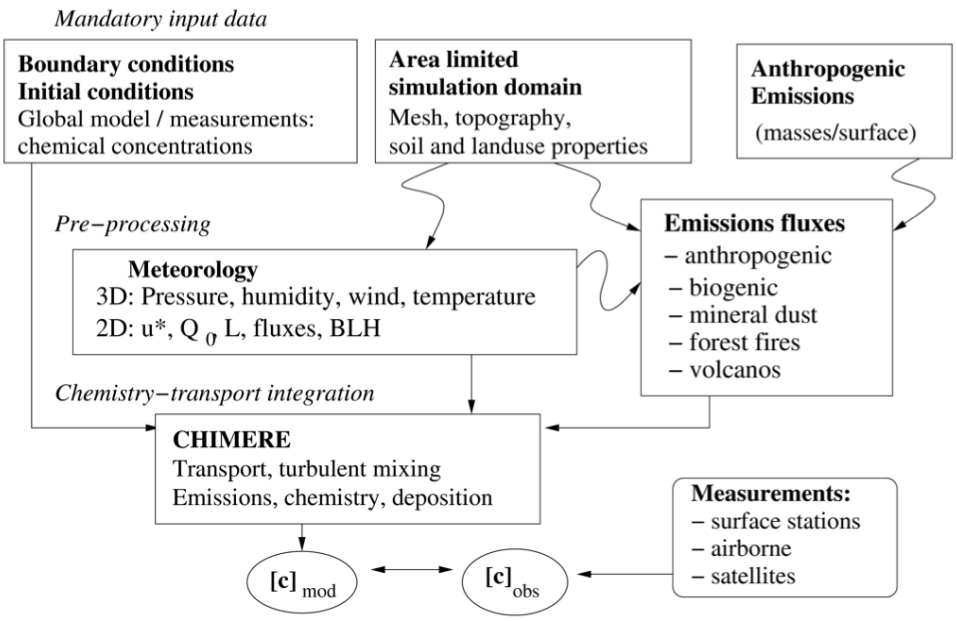


Figure E4.2- Vue schématique du CTM Chimère et des données d'entrées requises **(Menut et al., 2013)**.

Les données d'entrées météorologiques (e.g. vent, pression, humidité, hauteur de couche limite) sont issues de simulations du modèle MM5 (Mesoscale Meteorological Model version 5) (PSU/NCAR) (**Dudhia, 1993**) réalisées sur 4 domaines imbriqués de résolution respective 45 km (Europe), 15 km (France), 5 km (GN5) et 1.67 km (Domaine Agglomération) en utilisant des données GFS (Global Forecast System) du NCEP comme conditions aux limites de données de large échelle.

Les émissions anthropiques proviennent des inventaires d'émissions des différentes régions partenaires présentes au sein du cadastre inter-régional : Nord Pas de Calais, Picardie, Haute-Normandie, Basse-Normandie, Centre, Champagne-Ardenne, Bretagne, Île-de-France, Pays de la Loire et Bourgogne. Les inventaires d'émissions utilisés avaient pour année de référence 2005. Suivant la méthodologie développée dans le cadre du projet européen FP7/HEAVEN, les émissions liées au transport routier en IDF sont calculées à partir de données de trafic, d'une description précise du parc roulant et de facteurs d'émissions issus du modèle COPERT IV (**Airparif, 2013**). Pour les zones non couvertes par le cadastre inter-régional ESMERALDA, les émissions anthropiques proviennent de l'inventaire EMEP (Programme for Monitoring and Evaluation of the long-range transmission of air Pollutants in Europe) de résolution 0.5 x 0.5°.

Les émissions biogéniques (incluant l'isoprène et plusieurs monoterpènes) sont calculées à partir de facteurs d'émissions et des données de densité de feuillage issus du modèle global MEGAN (**Guenther et al., 2006**). Les données de composition des sols proviennent de la base Corine Land Cover (CLC).

Enfin, les conditions initiales et aux limites sont issues des modèles globaux LMDz-INCA2 pour les espèces gazeuses (**Folberth et al., 2006**) et GOCART pour les espèces particulaires (**Chin et al., 2000**).

(c) Résultats issus des simulations

Dans le cadre de la thèse d'**Hervé Petetin (2014)**, le modèle Chimère a été utilisé pour comparer les quantités simulées et observées de divers composés gazeux et particulaires. Cette liste est non-exhaustive : CO, SO_2, HNO_3, NH_3, COV, PM. L'ensemble des résultats est présenté dans la thèse d'**Hervé Petetin (2014)** et dans le rapport FRANCIPOL (**Gros et al., 2013**). D'une manière générale, le modèle de chimie-transport semble avoir bien reproduit les concentrations absolues et les variabilités des principaux composés (avec des écarts raisonnables) (Cas du CO ou du benzène par ex. – **Figure E4.3**). Certains composés modélisés comme les aromatiques+C_8 (incluant le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, les triméthylbenzène et l'ethyltoluène) ont montré d'importants écarts en comparaison aux observations (**Figure E4.3**).

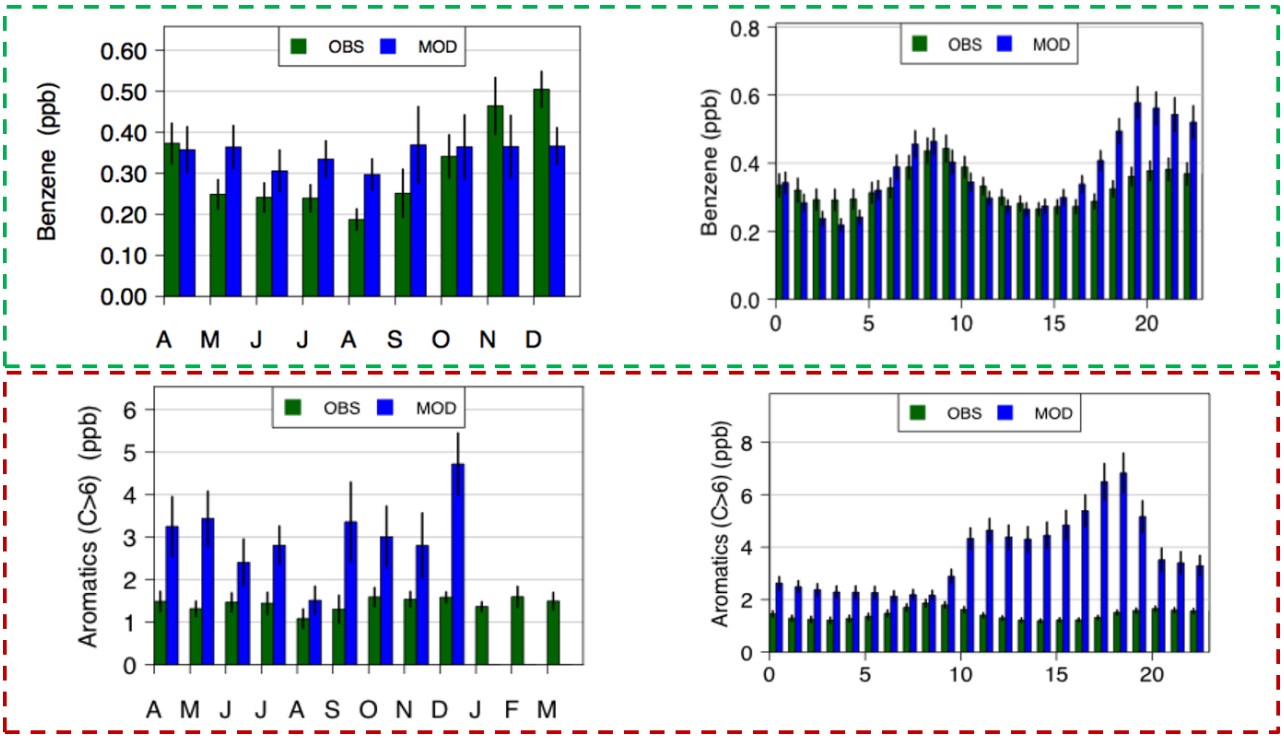


Figure E4.3 – Variations mensuelle (gauche) et journalière (droite) du benzène et des aromatiques + C_8

La confrontation des mesures aux sorties du modèle a permis d'identifier certaines forces et faiblesses et ainsi d'identifier des voies d'amélioration du système. Nous retenons principalement :

(1) **une surestimation des émissions de COV (dont les aromatiques) pour les sources liées à l'utilisation de solvants** (**Gaimoz et al., 2011** pour les observations). Nous suspectons l'influence de la SNAP 06 sur certaines des comparaisons (e.g. pas de contribution de la SNAP06 en Août).

(2) **une surestimation des concentrations des composés aromatiques durant l'hiver liée à une faible distribution verticale des émissions du secteur résidentiel-tertiaire.**

(3) **une surestimation des concentrations de 1.3 butadiène (et isoprène) pour les sources liées aux procédés de production (SNAP04).**

Finalement, **les principales faiblesses identifiées ont été liées à des problèmes de source** (comme présenté ci-dessus : SNAP04 et SNAP06), à des problèmes **de dynamique** (en particulier liés à la variabilité de la couche limite en fin de journée) **et de chimie** (e.g. modèle probablement trop oxydant).

(d) Modélisation d'un nouvel état de référence

À l'issue de ces travaux de modélisation, des **améliorations techniques** ont été réalisées. Elles concernent principalement l'agrandissement des domaines de calcul météorologiques (MM5) et l'intégration de la nouvelle version du modèle CHIMERE. Des **changements méthodologiques** ont également été effectués au niveau des inventaires d'émissions. Nous retenons principalement **la temporalisation et l'abattement des émissions associées à la source solvants** (Cf. **Chapitre II, Partie 3**).

Dans le cadre de cette thèse, il a été décidé d'effectuer des simulations au sein de la plateforme de prévision opérationnelle Esmeralda à l'aide du CTM Chimère, en intégrant toutes les modifications qui ont été faites depuis l'étude d'Hervé Petetin. Ce travail est en collaboration avec Airparif depuis début Mars 2016. Ce travail de modélisation vise à **évaluer la qualité et la pertinence des résultats issus du modèle (tel effectué précédemment en confrontant les observations et les simulations) et d'effectuer un retour critique (positif/négatif) quant aux améliorations qui ont été conduites jusqu'à présent**. Cette évaluation porte principalement sur les COV.

À ce jour, je me suis particulièrement investie à obtenir des sorties de données météorologiques via MM5. Il a fallu comprendre comment le modèle météorologique fonctionnait (e.g. variables, processus de calcul), prendre en main le modèle et lancer toutes les simulations. Pour notre étude, nous avons décidé de modéliser la météo sur 1 mois pour chaque saison. Ce mois sera considéré comme représentatif de chaque saison. Le choix des périodes a été établi en fonction de la complétude des données des polluants mesurés (**Tableau E4.1**).

Saison	Périodes choisies (Nombre de jours associés)
Hiver	15/01 au 16/02 (34 jours)
Printemps	27/05 au 28/06 (34 jours)
Été	06/08 au 02/09 (29 jours)
Automne	17/09 au 17/10 (30 jours)

Tableau E4.1 – Périodes choisies pour les simulations numériques météorologiques.

Les premières simulations Chimère ont été réalisées par Olivier Sanchez et Amandine Rosso (Airparif) en prenant en compte toutes les données d'entrées référencées en sous-section (b) et ce, pour une multitude de composés : CO, NO, PM, O_3 (considérés comme des composés classiques) et des COV (anthropiques et biogéniques). Il est important de noter que **les COV ne sont pas considérés individuellement dans le modèle**, et ce en raison des coûts de calcul informatiques. Ces COV dits *réels* sont agrégés entre eux en fonction de leur structure et de leur réactivité similaires en suivant l'approche de **Middleton et al. (1990).** Le **Tableau E4.2** reprend synthétiquement les différents COVNM *modèles* (agrégés) que nous étudierons.

TOL	Benzène, toluène et autres aromatiques mono-substitués
TMB	Triméthylbenzène et autres aromatiques poly-substitués
C2H6	Ethane
nC4H10	Alcanes les plus longs
C2H4	Ethène
C3H6	Alcènes les plus longs
CH3CHO	Acétaldéhyde et aldéhydes les plus longs
CH3COE	MEK, acétone et cétones les plus longues
CH3OH	Méthanol
C2H5OH	Ethanol et alcools les plus longs
C6H6	Benzène
HCHO	Formaldéhyde
C5H8	Isoprène, 1,3-butadiène (part anthropique)

Tableau E4.2 – Exemple d'espèces modèles utilisées dans cette étude.

La prochaine étape de ce travail est en premier lieu, d'évaluer la cohérence entre les espèces observées dites classiques (e.g. NO, PM, O_3) via une confrontation entre les observations et les données prédites par le modèle. En cas d'accord satisfaisant, ce même travail sera appliqué aux COV. Les scripts d'extraction et d'analyse pour un futur traitement statistique sont en cours de modification.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette dernière partie du manuscrit reporte, en premier lieu, les résultats scientifiques les plus importants obtenus dans le cadre de ce travail de thèse. Elle propose en second lieu d'ouvrir sur différentes perspectives de travail, qui ont pour but d'apporter une vision plus complète à notre étude de caractérisation des COV et de leurs sources d'émissions en région Île-de-France.

En raison de leurs propriétés (COV comme précurseurs d'ozone et d'AOS) et des divers impacts qu'ils engendrent sur la santé, l'environnement et à plus large échelle sur le climat, **les COV sont devenus des composants d'importance majeure en zone mégapole**. La forte concentration des activités anthropiques (industries, transport routier, chauffage au bois) implique des émissions significatives de COV (O_3 et AOS) au sein de l'atmosphère parisienne, contribuant ainsi à de fréquents dépassements des seuils règlementaires. **Bien que la connaissance des COV et de leurs principales sources d'émissions soit engagée, certaines incertitudes demeurent à la fois sur la nature des COV, de leurs sources d'émissions et d'autre part sur la méconnaissance des processus de formation impliqués**.

Ce travail de thèse s'inscrit ainsi dans une démarche de mieux comprendre et de caractériser/appréhender **la synergie entre les émissions de COV (e.g. origines, variabilités), leurs sources d'émissions et les divers paramètres météorologiques à l'échelle urbaine**. Les objectifs de ces travaux de recherche ont été en premier lieu de (1) **déterminer des profils de spéciation caractéristiques de différents types de sources** (trafic routier, feux de cheminée, gaz naturel domestique) ; (2) **déterminer les niveaux de concentrations et les variabilités temporelles d'une sélection de COV à partir d'une année de mesures effectuées dans le centre-ville de Paris en 2010** ; (3) **identifier les facteurs qui régissent les teneurs et les variations des COV** ; (4) **caractériser les sources de COV aux teneurs ambiantes mesurées à l'aide du modèle statistique PMF** ; (5) **quantifier l'importance relative des sources modélisées** ; (6) **évaluer le potentiel de formation d'ozone et d'AOS des sources identifiées** ; (6) **comparer les résultats obtenus avec la littérature et les données d'inventaires**.

Notre étude de caractérisation des COV à Paris et sa région repose sur une **approche expérimentale** (via le déploiement d'instruments analytiques permettant une spéciation fine des COV), illustrée à travers la réalisation de mesures atmosphériques en champ proche (e.g. en point source) et en air ambiant. La richesse des bases de données acquises ouvre la voie à l'utilisation d'un grand nombre de méthodologies et d'outils de traitements de données, qui ont été présentés dans le **Chapitre II** de ce manuscrit.

Cette thèse s'est ainsi articulée en **quatre grands axes** :

Dans un premier temps, des mesures en champ proche (càd. à proximité immédiate des sources d'émissions) ont été conduites dans un tunnel autoroutier, en cheminée et à partir d'un conduit de gaz domestique dans le but de **déterminer des profils de spéciation caractéristiques de 3 sources anthropiques représentatives de la région parisienne : le trafic routier, le chauffage au bois et le gaz naturel**.

Notre première étude en **tunnel autoroutier** (Septembre-Octobre 2012) a montré que le trafic routier était principalement caractérisé en COV par la présence d'*iso*pentane, de toluène, d'alcènes légers (e.g. éthylène, propène), de composés aromatiques (e.g. xylènes, C_8-C_9) et quelques COVO (e.g. acétaldéhyde, méthanol). Il a été démontré que **cette empreinte chimique (i.e. la proportion des COV émis par le trafic) dépendait significativement de plusieurs facteurs**, tels que le type de véhicules et de carburants (**Montero et al., 2010**) ou l'entretien et la maintenance du parc roulant. La composition chimique du trafic routier (telle que présentée par notre profil de spéciation) montre que **ce profil ne considère pas uniquement les émissions liées aux échappements automobiles (associées aux processus de combustion), mais également l'évaporation du carburant des véhicules**. Compte tenu des résultats obtenus, il a été difficile de spécier ces deux sources indépendamment. Des perspectives de travail sont toutefois proposées dans la partie suivante.

Notre seconde étude en **cheminée** (Mars 2013) a montré que la source chauffage au bois était principalement marquée par la présence d'alcènes légers (e.g. éthylène, propène) et d'alcynes (e.g. acétylène) connus pour être des composants typiques de procédés de combustion, avec également du benzène et des COVO (e.g. méthanol). À l'aide des différentes mesures effectuées par PTR-MS, nous avons pu montrer que d'autres composés organiques pouvaient aussi être émis par ce type de source (e.g. naphtalène, phénol, AOS…) en accord avec la littérature très récente (**Bruns et al., 2017**).

Notre troisième étude de source a permis de montrer que la source **gaz naturel** était principalement caractérisée par des alcanes légers (e.g. éthane, propane) en accord avec la littérature, du moins pour que ce qui relève de la spéciation chimique. Nous avons tout de même constaté que les proportions des principaux alcanes pouvaient significativement différer. Cette différence a majoritairement été expliquée par l'origine diverse des gaz importés par la France et par le Royaume-Uni (Cf. **Projet Fume-Bishop**).

Les différents profils de source obtenus ont ainsi été comparés à l'existant/à la littérature et aux inventaires afin de vérifier leur cohérence, leur pertinence et leur représentativité. D'autres hypothèses ont été proposées pour expliquer les différences de contributions des espèces présentes dans chaque profil (notamment les artéfacts de prélèvements et les incertitudes de mesures des méthodes analytiques). Cette étude en champ proche a souligné **l'importance d'établir des profils de source spécifiques à chaque région géographique**, notamment pour les sources trafic routier et gaz naturel.

L'élaboration de tels profils de source est essentielle. En effet, ces différents profils de source ont été utilisés comme **profils de spéciation de "référence"**. Ces derniers nous ont permis d'aider à l'identification des différentes sources d'émissions associées à une étude de répartition de sources par application du modèle statistique *source-récepteur* PMF.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à présenter de manière exhaustive un jeu de données basé sur l'acquisition d'**une année de mesures de COV (combinant HCNM et COVO ; ce qui est inédit pour Paris)** menées au sein de deux sites urbains de fond parisien (LHVP et les Halles). Différentes espèces ont ainsi été mesurées : des COV anthropiques caractéristiques de sources associées au milieu urbain ; des COV biogéniques (e.g. isoprène et ses produits de dégradation) et des COV oxygénés (ayant des sources primaires/secondaires anthropiques et biogéniques). Les composés sélectionnés pour cette étude ont été mesurés à l'aide de Chromatographes en phase Gazeuse équipés d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID pour la mesure des HCNM) et de Spectromètres de masse à transfert de protons (PTR-MS - pour la mesure des composés aromatiques et oxygénés) dans le cadre des programmes de recherche MEGAPOLI et FRANCIPOL. Le protocole opératoire et les performances analytiques associées à ces instruments de mesures ont fait l'objet d'une attention plus particulière au cours de ces deux campagnes intensives phares (Cf. **Chapitre II**).

Ces mesures à haute résolution temporelle ont permis d'une part, de souligner **l'importance des COVO en termes de proportion massique** (représentant plus d'un tiers de la masse COV totale à travers la sélection de 4 composés uniquement) et d'autre part, d'observer la variabilité des COV à diverses échelles de temps (e.g. saisonnière, diurne). La résolution temporelle très fine obtenue permet de mieux appréhender les phénomènes physiques et chimiques, dont sont sujets les composants. L'étude des profils temporels de gaz traces, tels que NO et CO, ont permis une première identification des sources liées aux émissions du trafic routier (maximales à l'automne et aux heures de pointe) et du chauffage au bois (maximales en hiver, le matin et le soir).

Les teneurs en COV dépendent de **3 principaux déterminants : les émissions, la chimie et les dynamiques.** Les concentrations sont généralement plus importantes en hiver, notamment dues à **l'action combinée des sources, des dynamiques atmosphériques et des conditions de réactivité**. Cette étude a été réalisée en associant observations et météorologie (e.g. roses de vents, origines des masses d'air). L'analyse des rétro-trajectoires a permis de mettre en évidence les différents types de sources influençant les mesures d'HCNM et de caractériser les masses d'air qui affectent notre site-récepteur. Cette analyse a montré que **Paris était principalement sous l'influence de masses d'air en provenance de l'Ouest** (e.g. de par l'Océan Atlantique avec des masses d'air propre – **une situation représentative de conditions de pollution locale/régionale associées à l'influence de sources anthropiques à faible portée**).

Il a également été démontré que **la capitale avait été influencée par des masses d'air originaires des secteurs Nord et Nord-Est (NNE) de l'Europe** (une situation représentative de **conditions d'imports continentaux** qui sont caractéristiques de concentrations en espèces oxygénées plus élevées) et ce, principalement au **printemps 2010**.

Dans un troisième temps, une attention particulière a ensuite été portée sur l'identification et l'évaluation des contributions respectives des différentes sources potentielles de COV à l'aide du modèle statistique PMF (pour dissocier les COV en sources d'émissions). **L'analyse statistique constitue l'un des fondements du travail scientifique réalisé dans cette thèse sur la déconvolution des sources de COV**. Six principales sources ont pu être décelées : la source trafic (incluant les échappements automobiles, l'évaporation des essences), une source chauffage au bois, une source biogénique, l'utilisation de solvants et une source mixte combinant du gaz naturel et du bruit de fond atmosphérique. L'identification des facteurs a été validée **en confrontant la spéciation chimique de la source modélisée avec celle issue de nos mesures en champ proche et avec la littérature scientifique.** L'évaluation des profils journaliers, des évolutions temporelles, de la corrélation avec des traceurs indépendants a permis de confirmer l'identification de nos facteurs. De même que le suivi temporel des traceurs externes a permis d'étayer avec un niveau de confiance accru la présence des différentes sources modélisées. Nous avons identifié une source trafic routier (Σ des échappements automobiles et des sources évaporatives), dont **les contributions absolues sont maximales à l'automne**. Cette source est bien corrélée avec les traceurs caractéristiques de ces activités comme le BC_{ff} ou encore le NO. La source chauffage au bois (maximale en hiver (**Aït-Helal, 2013**)) est bien corrélée avec le naphtalène (e.g. autre espèce décrite par **Bruns et al., 2017**) ou encore le BC_{wb}. La source biogénique (source composée de COVO, qui se révèle maximale en été) corrèle bien avec la température ambiante. La source solvants (dont les contributions absolues sont maximales en hiver et à l'été (liées à l'évaporation)) est bien corrélée avec des traceurs indépendants (tels que l'éthanol, le 2-butanone…). La source mixte gaz naturel + bruit de fond représente à la fois **une part locale des émissions** (liées à l'utilisation du gaz naturel à l'automne) et **une part importée** (via la présence de COVO comme espèces ayant une longue durée de vie atmosphérique).

Les émissions liées au trafic routier sont apparues comme la principale source locale/régionale de COV à Paris, en accord avec les études scientifiques précédemment menées côté COV (Gaimoz et al. 2011) / côté particules (Bressi et al., 2014) et en accord avec l'inventaire d'émissions réalisé par l'association de surveillance de qualité de l'air Airparif. Cette étude a également montré **l'impact de la source chauffage au bois en hiver (environ 50 % de la masse totale COV mesurée)**. La source biogénique a également été mise en évidence en raison de **son fort impact durant l'été** (source contribuant à 30 %). Ceci s'explique par la forte proportion de COVO au sein de cette source (e.g. méthanol, acétone, acétaldéhyde – contribuant entre 20 et 60 %). Nous avons également constaté que la source mixte (combinant des émissions liées au gaz naturel et

aux influences du bruit de fond atmosphérique) était fortement **dépendante de l'origine des masses d'air et plus particulièrement au printemps,** où elle représenterait près de 35 % des émissions totales de COV à l'échelle annuelle. Ces émissions sont directement associées à des masses d'air **en provenance des secteurs Nord et Nord-Est,** apportant ainsi de forts niveaux de concentrations des espèces oxygénées. Cette source mixte est également **représentative de conditions locales**, **principalement à l'automne,** où elle contribuerait à près de 23 % (et ce, en raison des plus faibles températures enregistrées induisant à cette période de l'année, l'utilisation d'un moyen de chauffage domestique comme par ex. le gaz naturel). L'origine géographique des polluants et des sources a été déterminée par couplage des données de concentrations/contributions et les données de direction et vitesse de vents.

Finalement, les résultats de cette étude statistique ont été **comparés aux données de l'inventaire d'émissions d'Airparif pour l'année 2010**. D'une manière générale, cette comparaison a montré **un bon accord entre les observations et l'inventaire en termes de contributions relatives associées aux sources trafic routier et chauffage au bois** (30 % et 20 %, respectivement). Nous avons toutefois noté **quelques disproportions** entre ces deux approches. Au sein même de la source trafic, un fort écart dans les contributions relatives de la source échappements automobiles et l'évaporation des essences a été observé. Il faut également noter que les contributions des émissions liées à l'utilisation des solvants ont significativement diminué suite aux conclusions des derniers travaux de comparaison (**Gaimoz et al. 2011**) – bien que l'incertitude de cette source reste importante. L'emploi de plus faibles facteurs d'émissions et la baisse des facteurs d'abattement ont conduit à une telle diminution.

L'utilité de mettre en œuvre/confronter ces deux approches complémentaires permet **une caractérisation plus fine des sources de COV**. Cette évaluation indépendante des inventaires d'émissions est importante, puisque ces derniers sont utilisés comme données d'entrées dans les systèmes de modélisation, et plus particulièrement le modèle de chimie-transport Chimère, exploité au sein de la plateforme de modélisation Esméralda pour la prévision de la qualité de l'air en IDF. À notre connaissance, **peu de travaux ont été menés sur les COV (incluant HCNM + COVO) au centre de Paris ; ce qui rend cette étude inédite**. L'analyse de cette base de données et l'application de divers outils statistiques ont permis de mettre en évidence des informations pertinentes quant à la connaissance des COV et de leurs sources en région parisienne.

PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES

Les conclusions de ce travail conduisent à envisager de nombreuses perspectives de recherche sur les connaissances associées aux COV en région IDF. Suite à cette thèse, des perspectives de travail à court et moyen terme sont présentées dans cette partie.

Perspectives à court terme : évaluation plus approfondie des inventaires d'émissions d'Airparif

L'évaluation indépendante des inventaires d'émissions est importante puisque ces derniers sont aujourd'hui utilisés comme données d'entrées dans les systèmes de modélisation, et plus particulièrement le modèle de chimie-transport Chimère, utilisé pour la prévision de la qualité de l'air en IDF. La réalisation d'exercices de comparaison entre observations et sorties du modèle est nécessaire pour évaluer les forces et les faiblesses du modèle ainsi que ses différentes sources d'incertitudes. Cette évaluation est importante pour **la fiabilisation et la consolidation des outils de modélisation** dans le cadre de la prévision de la qualité de l'air ou encore des travaux de scénarisation (PPA).

À l'issue des travaux de modélisation de FRANCIPOL (Thèse H. **Petetin, 2014**), des **améliorations techniques** (e.g. agrandissement des domaines de calcul, intégration de la nouvelle version du modèle Chimère) **et inventorielles** (liées à la temporalisation et à l'abattement des émissions liées à la SNAP 06 (Solvants), par exemple) ont été prises en compte. Après avoir considéré toutes ces modifications, l'objectif de mon travail (réalisé en collaboration avec Airparif, sous la tutelle de Mr. Olivier Sanchez et Mme Amandine Rosso) consiste à ré-effectuer de nouvelles simulations de référence (telles que réalisées par H. Petetin) au sein de la nouvelle chaîne de modélisation Esmeralda dans le but d'(1) **évaluer la qualité et la pertinence des résultats simulés par le modèle (via un exercice de confrontation observations/modèle)** ; (2) **améliorer la modélisation des COV** de sélection et (3) **effectuer un retour critique sur les améliorations appliquées aux inventaires.**

Après avoir modélisé les paramètres météorologiques et lancé les simulations Chimère sur les périodes *clés* que nous avons sélectionnées, un travail d'extraction, d'analyse et d'interprétation des données prédites par le modèle est à réaliser. Ce travail va être entamé d'ici fin Octobre. Il consistera, en premier lieu, à confronter les données *mesures* des composés dits « habituels » (e.g. CO, NO, PM, O_3) afin d'**évaluer l'aptitude du modèle à bien représenter la réalité** observable. Si les résultats s'avèrent probants, ce travail sera par la suite appliqué aux COV modélisés. Cette analyse visera également à **évaluer le comportement moyen du modèle sur l'année** (ce qui est inédit, puisque les derniers travaux ont été effectués sur la période FRANCIPOL, soit de Mars à Novembre 2010), mais également en fonction des saisons.

Perspectives à moyen terme :

1/ Perspectives liées aux mesures en champ proche

Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué des mesures en champ proche pour déterminer des profils de spéciation caractéristiques des sources liées au trafic routier, au chauffage au bois et au gaz naturel. Pour la source trafic automobile, nous avons pu établir un profil de spéciation représentatif des émissions véhiculaires en région IDF, et ce à partir de mesures réalisées en tunnel. Ce profil de spéciation comprend à la fois les émissions liées aux échappements automobiles et les émissions liées à l'évaporation des essences. Nous avons tenté de déconvoluer les deux profils mais cela n'a pas été une tâche facile. Pour ce faire, nous avions tenté d'effectuer une étude de répartition de source à partir du jeu de données en tunnel et d'y appliquer le modèle *source-récepteur* PMF. Nous pensions être capable de distinguer la proportion respective associée aux échappements automobiles et à l'évaporation des essences, mais également d'évaluer la part des véhicules particuliers roulant au diesel et ceux roulant à l'essence, tout en se basant sur les profils de spéciation déterminés par **Montero et al. (2010).** Si cette analyse avait fonctionné, nous aurions pu quantifier les différentes émissions liées au trafic routier et, pour aller un peu plus loin, contraindre les profils de source présents dans la littérature. Cette piste a ainsi été évoquée et testée, mais malheureusement les résultats (par manque de significativité) n'étaient pas probants. Ces derniers sont issus d'un jeu de données initial qui se trouve être relativement petit (basé sur uniquement 10 jours de mesures) ; ce qui expliquerait le manque de représentativité de nos résultats. Selon les principes de l'outil statistique PMF, il est important d'avoir un jeu de données qui soit relativement long. Il conviendrait ainsi d'**effectuer à nouveau une campagne de mesures en tunnel** et ce, durant au minimum un mois (si les moyens financiers et techniques le permettent). Il faudrait utiliser la **même méthodologie d'analyse** (avec la réalisation d'un profil de spéciation qui confirmerait/réfuterait celui présenté dans ce manuscrit) et tenter une analyse PMF pour essayer d'évaluer les contributions des sources de COV aux teneurs mesurées en tunnel. Avec un tel objectif, il serait ainsi possible de **comparer les contributions des sources échappements automobiles et évaporation des essences avec les données issues de l'inventaire d'émission Airparif** (pour lequel nous avons constaté une forte disproportion entre les deux sources : 90 % échappements et 10 % évaporation). Cette nouvelle approche pourrait résoudre la question que nous nous posons pour les inventaires.

Pour la source chauffage au bois, nous avions pu déterminer un profil de spéciation à partir de mesures qui combinaient deux techniques d'analyse très différentes (*offline* via le prélèvement de quelques flacons et *online* via l'utilisation d'un PTR-MS) ; ce qui illustre un biais dans la représentativité de ce profil. Nous avions pu regrouper les différentes espèces du profil en se basant sur les mesures du benzène (composé à la fois mesuré par le GC-FID de laboratoire et par le PTR-

MS), mais cela avait abouti à la réalisation d'un profil basé sur un jeu de donnés très restreint ; limitant ainsi son utilisation quantitative. Pour pallier à cette limitation, il serait judicieux de **retenter l'expérience en mettant en place un parc instrumental plus développé côté COV *on-line*** (GC-FID et PTR-MS) **et d'autres instruments pour compléter notre connaissance sur les émissions de COV** (par ex. : préleveurs de cartouches pour l'étude des composés nitrés…). De même que les émissions liées au chauffage au bois sont dépendantes des espèces que nous brûlons. Les espèces de bois n'émettent pas les mêmes composés. Il serait donc intéressant d'**effectuer des profils de spéciation de différents types de brûlage** (ou du moins des émissions liées à la combustion des principales espèces de bois que nous utilisons en Île-de-France, et notamment des résineux).

2/ Perspectives liées à l'étude de répartition de sources PMF

Notre étude de répartition de sources a été conduite à partir de mesures horaires de COV (HCNM + COVO) effectuées en plein cœur de Paris. Cette analyse nous a permis de déterminer les principales sources d'émissions qui affectent Paris et sa région. L'approche statistique utilisée a ici fournit à la fois des profils de spéciation (que l'utilisateur/l'opérateur doit identifier au biais de la littérature) et des contributions relatives pour chaque facteur identifié. Selon les principes de l'outil PMF, nous émettons l'hypothèse que les profils de source restent constants pour l'ensemble du jeu de données. Autrement dit, nous considérons que **les contributions des espèces réparties dans un facteur donné restent identiques au cours du temps** ; ce qui est scientifiquement incorrect. À titre d'exemple, les caractéristiques de la source liée aux activités véhiculaires peuvent varier entre l'hiver et l'été et ce, en raison de la teneur de certains COV contenus dans les carburants qui peut différer selon les saisons (Arrêté du 24/01/1994). Dans l'optique de continuer à mieux caractériser la source trafic routier (qui nous le rappelons constitue la source majoritaire de COV en région IDF), **la variabilité saisonnière de ces profils reste une piste à explorer**. Pour ce faire, il serait intéressant de recourir à des acquisitions à plus fine échelle temporelle (i.e. inférieure à l'heure) en vue de mieux identifier le comportement de cette source selon les saisons.

Suite à ce travail, nous proposons également d'**envisager une analyse PMF légèrement plus poussée**, qui viserait à **utiliser les modules de contraintes** (plusieurs options sont proposées par le modèle). Il s'agirait de contraindre les profils de sources issus de nos investigations en champ proche à partir des profils de spéciation modélisés afin d'évaluer les différences significatives entre les deux approches et réévaluer la contribution des sources associées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Académie des sciences, G. Mégie : Ozone et propriété oxydantes de la troposphère, rapport n°30, Editions Tec & Doc Lavoisier, **1993.**

ADEME : Les Composés Organiques Volatils - Réduction des émissions de COV dans l'industrie, DUNOD, **2013.**

Airparif: Origine des particules respirées en Île-de-France, Press Pack, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/synthese_particules_110914.pdf, **2011**.

Airparif: Évolution de la qualité de l'air à Paris entre 2002 et 2012, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/rapport-pdp-130703.pdf, **2013**.

Airparif : Bilan des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre à Paris pour l'année 2010 et historique 2000/2005, http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/Emissions_2010_CG75.pdf , **2013**.

Airparif: Surveillance et information sur la qualité de l'air en Île-de-France en 2015, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/bilan-2015.pdf, **2016**.

Airparif : Inventaire régional des émissions en Île-de-France. Année de référence 2012 – éléments synthétiques – Édition mai 2016, **2016.**

Aït-Helal, W. : Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, variabilité et impact sur l'Aérosol Organique Secondaire, Thèse de doctorat délivré conjointement par Mines Douai et l'Université Lille 1, **2013**.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., **Baudic, A.**, Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., and Chevallier, F.: Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, doi:10.5194/acp-14-12871-2014, **2014**.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Vogel, F., Gros, V., **Baudic, A.**, Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y. and Chevallier, F. : Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris, Atmos. Chem. Phys., 16, 1-12, doi: 10.5194/acp-16-1-2016, **2016.**

Anderson, J. O., Thundiyil, J. G. and Stolbach, A.: Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health, J. Med. Toxicol., 8(2), 166–175, doi: 10.1007/s13181-011-0203-1, **2012**.

Araizaga, A. E., Mancilla, Y., and Mendoza, A.: Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study, Int. J. Environ. Res., 7, 277–292, **2013**.

Ashbaugh, L. L., Malm, W. C. and Sadeh, W. Z.: A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon national park, Atmospheric Environment, 19(8), 1263-1270, doi: 10.1016/0004-6981(85)90256-2, **1985.**

Assan, S., **Baudic, A.**, Guemri, A., Ciais, P., Gros, V., and Vogel, F. R.: Characterisation of interferences to in-situ observations of $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 when using a Cavity Ring Down Spectrometer at industrial sites, Atmos. Meas. Tech. Discuss., doi:10.5194/amt-2016-261, in review, **2017.**

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmos. Environ., 34, 2063–2101, doi: 10.1016/S1352 2310(99)00460-4, **2000**.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chemical Reviews, 103, 4605- 4638, doi: 10.1021/cr0206420, **2003.**

Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self-generating approach, Atmos. Chem. Atmos., 5(9),2497-2517, doi :10.5194/acp-5-2497-2005, **2005.**

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T. and Galloo, J.-C.: An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis, Anal. Bioanal. Chem., 378, 1815-1824, **2004.**

Badol, C. : Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **2005.**

Badol, C., Locoge, N., Leonardis, T., Galloo, J.-C: Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set, Science of the Total Environment, 389, 441-452, **2008a**.

Badol, C., Locoge, N., Galloo, J.-C.: Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part II: Source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model, Science of the Total Environment 389,429-440, **2008b.**

Baklanov, A., Lawrence, M., Pandis, S., Mahura, A., Finardi, S., Moussiopoulos, N., Beekmann, M., Laj, P., Gomes, L., Jaffrezo, J.-L., Borbon, A., Coll, I., Gros, V., Sciare, J., Kukkonen, J., Galmarini, S., Giorgi, F., Grimmond, S., Esau, I., Stohl, A., Denby, B., Wagner, T., Butler, T., Baltensperger, U., Builtjes, P., van der Hout, D., van der Gon, H. D., Collins, B., Schluenzen, H., Kulmala, M., Zilitinkevich, S., Sokhi, R., Friedrich, R., Theloke, J., Hummer, U., Jalkinen, L., Halenka, T., Widensholer, A., Pyle, J., and Rossow, W.B.: MEGAPOLI: concept of multi-scale modeling of megacity impact on air quality and climate, Adv. Sci. Res., 4, 115–120, doi:10.5194/asr-4-115-2010, **2010.**

Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I. J., Khwaja, H. A., Blake, D. R., Rowland, F. S.: Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. Atmospheric Environment, 36, 3429-3443, **2002.**

Barrefors, G. and Petersson, G.: Volatile hydrocarbons from domestic wood burning, Chemosphere, 30, 1551–1556, doi:10.1016/0045-6535(95)00048-D, **1995.**

Barzyk, T. M., Ciesielski, A., Shores, R. C., Thoma, E. D., Seila, R. L., Isakov, V. and Baldauf, R. W.: Near-road multipollutant profiles : associations between organic volatile compounds and a tracer gas surrogate near a busy highway, J. Air Waste Manage Assoc., 62(5), 594-603, **2012.**

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmos. Chem. Phys., doi:10.5194/acp-16-11961-2016, **2016.**

Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S.N., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L.,

Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 15,9577–9591, doi:10.5194/acp-15-9577-2015, **2015.**

Blake, R. S., Monks, P. S., and Ellis, A. M.: Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer, Chem. Rev., 109, 861–896, doi: 10.1021/cr800364q, **2009.**

Blifford, I. H. and Meeker, G. O.: A factor analysis model of large scale pollution, Atmospheric Environment (1967), 1(2), 147–157, doi:10.1016/0004-6981(67)90042-X, **1967.**

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J., and Guillermo, R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, Atmos. Environ., 35, 3749–3760, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00170-4, **2001.**

Borbon, A., Locoge N., Veillerot, M., Gallo, J.C. and Guillermo, R.: Characterization of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, Science of The Total Environment, 292(3),177-191, doi:10.1016/S0048-968501°01106-8, **2002.**

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C.: Developing receptor oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part I: source identification, Atmospheric Environment, 37(29), 4051-4064, doi : 10.1016/S1352-2310(03)00525-9, **2003a.**

Borbon, A., Badol, C. et Locoge, N.: Développement d'une méthodologie sources-récepteurs pour la caractérisation des sources de COV dans l'air ambiant, Pollution atmosphérique, 188, Octobre-Décembre 2005, **2005.**

Bonsang, B. and Lambert, G.: Non methane Hydrocarbons in an Oceanic Atmosphere, J. Atm. Chem., Vol.2, 257-271, **1985.**

Bonsang, B., Kanakidou, M. and Lambert, G.: Non methane hydrocarbons chemistry in the atmosphere of an Equatorial forest: a case of indirect photochemical production of OH radicals, Geophys. Res. Let, 14, 12, 1250-1253, **1987.**

Bouscaren, P. and Leygonie, M.: Le programme Européen CORINAIR, Pollution Atmosphérique, 124, 445-455, **1989.**

Bressi, M.: Les aérosols fins en Île-de-France : chimie, sources et origines géographiques, Thèse de doctorat délivrée par l'Université Saint-Quentin-en-Yvelines, **2012.**

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Bonnaire, N., Nicolas, J. B., Petit, J.-E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N., and Féron, A.: A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol ($PM_{2.5}$) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), Atmos. Chem. Phys., 13, 7825–7844, doi:10.5194/acp-13-7825-2013, **2013.**

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., and Theodosi, C.: Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), Atmos. Chem. Phys., 14, 8813–8839, doi: 10.5194/acp-14-8813-2014, **2014.**

Brinkhoff, T.: The Principal Agglomerations of the World, URL http://www.citypopulation.de/world/Agglomerations.html, **2015**.

Brown, S. G., Frankel, A., and Hafner, H. R.: Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization, Atmos. Environ., 41, 227–237, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.021, **2007.**

Brunekreef, B. and Holgate, S.T.: Air pollution and heath, Lancet, 360, 1233-1242, **2002.**

Bruns, E. A., Slowik, J. G., El Haddad, I., Kilic, D., Klein, F., Dommen, J., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: fresh and aged residential wood combustion emissions, Atmos. Chem. Phys., 17, 705-720, doi:10.5194/acp-17-705-2017, **2017.**

Butler, D.: Megacity project seeks to gauge urban pollution, Nature, 455, 142–143, doi: 10.1038/455142b, **2008.**

Butler, T.M., Lawrence, M.G., Gurjar, B.R., Van Aardenne, J., Schultz, M. and Lelieveld, J.: The representation of emissions from megacities in global emission inventories, Atmospheric Environment, 42(4), 703-719, doi:10.106/j.atmosenv.2007.09.060, **2008.**

Buzcu, B. and Fraser, M. P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, Atmos. Environ., 40, 2385–2400, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.020, **2006.**

Camredon, M. and Aumont, B. : Modélisation de l'ozone et des photo-oxydants troposphériques. I. L'ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques, Pollution Atmosphérique, 193, **2007.**

Carslaw, D.C, Beevers, S.D., Ropkins, K. and Bell, M. C.: Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport, Atmospheric Environment, 40, 28, pp. 5424–5434, **2006.**

Carter, W. P. L.: Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, J. Air Waste Manage. As., 44, 881–899, doi: 10.1080/1073161X.1994.10467290**, 1994.**

Chan, T. L., Ning, Z., Leung, C. W., Cheung, C. S., Hung, W. T. and Dong, G.: On-road remote sensing of petrol vehicle emissions measurements and emission factors estimation in Hong Kong, Atmos. Environ., 38, 2055-2066, **2004.**

Chen, K.S, Lai, C. H. Lai and Ho, Y.T.: Source profiles and ozone formation potentials of volatile organic compounds in three traffic tunnels in Kaohsiung, Taiwan, J. Air Waste Manage Assoc.,53:1, 102-112, doi: 10.1080/10473289.2003.10466114, **2012.**

Chin, M., Rood, R. B., Lin, S.-J., Müller, J.-F., and Thompson, A. M.: Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties, Journal of Geophysical Research, 105, 24 671, **2000.**

CITEPA: Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France, Format SECTEN, Avril 2015, **2015.**

CITEPA : Rapport OMINEA – Organisation et Méthodes des Inventaires Nationaux des Emissions Atmosphériques en France, 13ème édition, Avril 2016**, 2016.**

Cornelissen, G. and Gustafsson, Ö.: Sorption of Phenanthrene to Environmental Black Carbon in Sediment with and without Organic Matter and Native Sorbates, Environ. Sci. Technol., 38, 148–155, doi:10.1021/ES034776m, **2004.**

D'Angiola, A., Von Schneidemesser, E., Granier, C., Law, K. S., Monks, P.: The impact of anthropogenic VOC speciation on the composition of the troposphere. ACCENT-Plus Symposium on Air Quality and Climate Change: Interactions and Feedbacks, Urbino: Italie, **2011.**

Dab, W., Séléga, C., Dor, F., Festy ; B., Lameloise, P., Le Moullec, Y., Le Tertre, A., Medina, S., Quénel, P., Wallaert, B. and Zmirou, D. : Pollution atmosphérique et santé : corrélation ou causalité ? Le cas de la relation entre l'exposition aux particules et la mortalité cardio-pulmonaire, Pollution Atmosphérique, N°170, **2001.**

Davison, A. C. and Hinkley, D. V.: Bootstrap Methods and Their Application, Cambridge University Press, **1997.**

Deguillaume, L., Beekmann, M., and Derognat, C.: Uncertainty evaluation of ozone production and its sensitivity to emission changes over the Île-de-France region during summer periods, J. Geophys.Res.,113,D02304,doi:10.1029/2007JD009081, **2008.**

Delmas, R., Megie, G. et Peuch, V.-H., Physique et chimie de l'atmosphère, Éditions Belin, **2005**.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E, Utembe, S.R., Shallcross, D.E, Murrells, T.P. and Passant, N.R.: Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds, Science of The Total Environment, 408(16), 3374-3381, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.013, **2010.**

Directive 1999/13/CE : Directive européenne n°1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installation**s, 1999.**

Directive 2000/69/EC: Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air, Official Journal of the European Communities, 13 December, **2000.**

Directive 2008/50/EC: Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Communities, 11 June, **2008**.

Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B.: Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, Atmos. Chem. Phys., 12, 9593–9612, doi:10.5194/acp-12-9593-2012, **2012.**

Duché, S.: La pollution de l'air en région parisienne: exposition et perception sur les sites touristiques, Thèse de doctorat délivrée par l'Université Paris Diderot, **2013.**

Dudhia, J.: A Nonhydrostatic Version of the Penn State, ÄìNCAR Mesoscale Model : Validation Tests and Simulation of an Atlantic Cyclone and Cold Front, Monthly Weather Review, 121, 1493–1513, **1993.**

Duffy, B. L., Nelson, P. F., Ye, Y., Weeks, I. A.: Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. Atmos. Environ., 33, 291-307, **1999.**

Eberly, S. I.: EPA PMF 1.1 User's Guide, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, **2005.**

European Environment Agency (EEA), Air quality in Europe – 2015 report, available at: http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015#tab-data-references, last access: October 2016, **2015.**

Efron, B.: 1977 Rietz Lecture - Bootstrap Methods - Another Look at the Jackknife, Ann. Stat., 7(1), 1–26, doi:10.1214/aos/1176344552, **1979.**

Ehhalt, D. H. : On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere, The Science of the Total Environment, 143, 1-15, **1994.**

EPA SPECIATE Data Browser, http://cfpub.epa.gov/si/speciate

Eurostat: available at: http://ec.europa.eu/eurostat/fr, last access: 30 July **2015.**

Evtyugina, M., Alves, C., Calvo, A., Nunes, T., Tarelho, L., Duarte, M., Prozil, S. O., Evtuguin, D. V., and Pio, C.: VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods, Atmos. Environ., 83, 90–98, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.050, **2014.**

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., and Moullec, Y. L.: Characterization and contribution to PM2:5 of semi-volatile aerosols in Paris (France), Atmos. Environ., 41, 7969–7976, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.031, **2007.**

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM2:5 during the winter season in Paris, France, Atmos. Environ., 43, 3640–3644, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, **2009.**

Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N.J.: Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic hydrocarbons and particles, Science, 276, 1045-1052, **1997.**

Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N.J.: Chemistry of the upper and lower atmosphere, theory, experiments and applications, Academic Press, **2000.**

Folberth, G. A., Hauglustaine, D. A., Lathière, J., and Brocheton, F.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 2273–2319, **2006.**

Fontaine, H. and Galloo, J. - C.: Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulation and new data, Technical report, Department of Chemistry and Environment, École des Mines de Douai, Douai, France, Final report PRIMEQUAL-PREDIT, 1999, March **2002.**

Fontelle, J.-P.: Méthodes de quantification des émissions dans l'air, Techniques de l'ingénieur, **2005.**

Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Berk Knighton, W., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Molina, L., and André, M.: Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign, Atmos. Chem. Phys., 9, 467–481, doi:10.5194/acp-9-467-2009, **2009.**

Foster, C., Stohl, A., Wind, P. and Benedictow, A.: Intercontinental air pollution transport, Transboundary Acidification, Euthrophication and ground level ozone in Europe in 2003, EMEP Report 1/2005, Norwegian Meteorological Institute, Norway, 127-153, **2005.**

Frachon, H.: Utilisation des mesures de concentration de COV pour la validation des émissions et l'amélioration de la prévision de l'ozone – phase 2, Rapport de stage professionnel effectué en collaboration avec AIRPARIF, **2009.**

Fraser, M. P., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel, Environ. Sci. Technol. 32, 2051-2060, **1998.**

Fujita, E. M.: Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso Del Norte Ozone study, Science of the Total Environment, 276, 171-184, **2001.**

Gaeggeler, K., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Legreid, G., Reimann, S., and Baltensperger, U.: Residential wood burning in an Alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids, Atmos. Environ., 42, 8278–8287, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.038, **2008.**

Gaimoz, C.: Caractérisation expérimentale des sources de composés Organiques volatils dans deux mégapoles contrastées: Paris et Pékin, Thèse de doctorat délivrée par l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, **2009.**

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using Positive Matrix Factorization, Environ. Chem., 8, 91–103, doi: 10.1071/EN10067, **2011**.

GEMENIS, Base de données – Institute for Energy Economics and rational use of Energy, Université de Stuttgart, **1994.**

GIEC: Résumé à l'intention des décideurs – Changements climatique 2013 : Les éléments scientifiques. Contribution du Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, Tech. Rep. Cambridge, Royaume-Uni et New-York (Etat de New York), USA, available at : http://www.ipcc.ch/pdf/assessmentreport/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL_FRENCH.pdf, **2013**.

Gillham, C., Couling S., Leech, P.K., Eggleston, H.S., & Irwin, J.: UK Emissions of Air Pollutants 1970 – 1991, Warren Spring Laboratory, Report No. LR 961, March **1994.**

Gilman, J. B., Lerner, B. M., Kuster, W. C. and de Gouw, J.A.: Source signature of volatile organic compounds from oil and natural gas operations in Northeastern Colorado, Environ. Sci. Technol., 47(3), 1297-1305, **2013.**

Goldstein, A. H., Fan, S. M., Goulden, M. L., Munger, J. W. and Wofsy, S. C.: Emissions of ethene, propene and 1-butene by a midlatitude forest, J. Geophys. Res., 101, 9149–9157, doi: 10.1029/96jd00334, **1996.**

Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the Earth's Atmosphere, Environ. Sci. Technol., 41(5), 1514-1521, doi: 10.1021/es072476p, **2007.**

GOV.UK, National Statistic - Natural gas: Chapter 4, Digest of United Kingdom Energy Statistics (DUKES), report available at: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/540923/Chapter_4_web.pdf , **2012.**

Grant, A., Yates, E. L., Simmonds, P. G., Derwent, R. G., Manning, A. J., Young, D., O'Doherty, S.: A five year record of high-frequency in situ measurements of non-methane hydrocarbons at Mace Head, Ireland, Atmospheric measurement techniques, 4(5), 955-964. DOI: 10.5194/amt-4955-2011, **2011.**

Greenberg, J. P., Friedli, H., Guenther, A. B., Hanson, D., Harley, P. and Karl, T.: Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation, Atmos. Chem. Phys., 6, 81-91, **2006.**

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74–90, doi: 10.1071/EN10068, **2011.**

Gros, V., Rosso, A., Sanchez, O., Petetin, H., **Baudic, A.** and Sciare, J.: Rapport PRIMEQUAL-2 FRANCIPOL: Impact de la pollution longue distance sur les particules et leurs précurseurs gazeux à Paris et Île-de-France, **2013.**

Guenther, A.B., Monson, R.K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012) *96*, 10799–10808, **1991.**

Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, *98*, 12609–12617, **1993.**

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P. : A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res.-Atmos., 100, 8873-8892, doi: 10.29/94JD02950, **1995.**

Guenther, A.: The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems, Chemosphere, 49, 837–844, doi:10.1016/S0045-.6535(02)00384-3, **2002.**

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3181–3210, **2006.**

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmos Chem Phys, 9(14), 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, **2009.**

Harley, R. A., Hanningan, M. P. and Cass, G.R.: Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere, Environ. Sci. Technol., 26, 2395-2408, **1992.**

Héllen, H., Tykkä, T. and Hakola, H.: Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe, Atmos. Environ., 59(0), 59-66, **2012.**

Henry, R. C.: Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection, Chemometrics and intelligent laboratory systems, 65(2), 179–189, **2003.**

Henry, R. C. and Christensen, E. R.: Selecting an Appropriate Multivariate Source Apportionment Model Result, Environ. Sci. Technol., 44(7), 2474–2481, doi: 10.1021/es9018095, **2010.**

Ho, K. F., Lee, S. C., Ho, W. K., Blake, D. R., Cheng, Y., Li, Y. S., Ho, S. S. H., Fung, K., Louie, P. K. K. and Park, D.: Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong, Atmos. Chem. Phys., 9, 7491-7504, **2009.**

Holzinger, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, H., Schade, G. and Crutzen, P. J.: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acetonitrile and hydrogen cyanide, Geophys. Res. Lett., 26, 1161–1164, doi: 10.1029/1999GL900156, **1999.**

Hopke, P. K.: A guide to Positive Matrix Factorization. EPA Workshop proceedings materials from the workshop on UNMIX and PMF as applied to PM2.5, US-EPA, **2000.**

Hopke, P. K.: Recent developments in receptor modeling, J. of Chemometrics, 17, 255-265, **2003.**

Hwa, M.-Y., Hsieh, C.-C., Wu, T.-C. and Chang, L.-F. W.: Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area, Atmos. Environ., 36, 1993-2002, **2002.**

IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, Press Release no. 221, **2013.**

Ifop: Sondage pour Airparif sur l'étude de perception des Franciliens à l'égard de la qualité de l'air, **Octobre 2014.**

INSEE, Statistiques - données disponibles à partir du lien suivant : https://www.insee.fr/fr/statistiques/2569466?sommaire=2587886, **2017.**

InVS: Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2011, Septembre 2012, **2012.**

Inomata, S., Yamada, H. and Tanimoto, H.: Investigation on VOC emissions from automobile sources by means of online mass spectrometry, Current Pollution Reports, Vol. 2, Issue 3, 188-199, **2016.**

Karl, T., Jobson, T., Kuster, W. C., Williams, E., Stutz, J., Shetter, R., Hall, S. R., Goldan, P., Fehsenfeld, F., and Lindinger, W.: Use of proton-transfer-reaction mass spectrometry to characterize volatile organic compound sources at the La Porte super site during the Texas Air Quality Study 2000, J. Geophys. Res.- Atmos., 235, 4508, doi:10.1029/2002JD003333, **2003.**

Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., Langford, B., Loubet, B., Bonsang, B., Bonnaire, N., Nemitz, E., Genard, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Ormeño, E., Baisnée, D., Reiter, I., and Lathière, J.: Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest, Atmos. Chem. Phys., 14, 10085-10102, doi:10.5194/acp-14-10085-2014, **2014.**

Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An overview on Emission, Physiology and Ecology, Atmos. Chem., 33, 23–88, **1999.**

Kirchsteller, T. W., Singer, B. C., Harley, R. A., Kendall, G. R. and Hesson, J. M.: Impact of California, Reformulated Gasoline on Motor **Vehicle** Emissions.2. Volatile Organic Compound Speciation and Reactivity, Environ. Sci. Technol., 33(2), 329-336, doi: 10.1021/es980374g, **1999.**

Lahiri, S. N.: Resampling Methods for Dependent Data, Springer, **2003.**

Langford, B., Nemitz, E., House, E., Phillips, G. J., Famulari, D., Davison, B., Hopkins, J. R., Lewis, A. C., and Hewitt, C.N.: Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK, Atmos. Chem. Phys., 10, 627–645, doi:10.5194/acp-10-627-2010, **2010.**

Lanz, V. A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., and Reimann, S.: Receptor modeling of C_2–C_7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1999 and 2005–2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 2313–2332, doi: 10.5194/acp-8-2313-2008, **2008.**

Lanz, V. A., Henne, S., Staehelin, J., Hueglin, C., Vollmer, M.K., Steinbacher, M., Buchmann, B., and Reimann, S.: Statistical analysis of anthropogenic non-methane VOC variability at a European background location (Jungfraujoch, Switzerland), Atmos. Chem. Phys., 9, 3445–3459, doi: 10.5194/acp-9-3445-2009, **2009.**

Legreid, G., Reimann, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., Young, D., and Stemmler, K.: Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions, Environ. Sci. Technol., 41, 7060–7066, doi: 10.1021/es062309+, **2007.**

Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D. and Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, Nature, 525, 367–371, doi: 10.1038/nature15371, **2015.**

Leuchner, M., Gubo, S., Schunk, C., Wastl, C., Kirchner, M., Menzel, A., and Plass-Dülmer, C.: Can positive matrix factorization help to understand patterns of organic trace gases at the continental Global Atmosphere Watch site Hohenpeissenberg?, Atmos. Chem. Phys., 15, 1221–1236, doi:10.5194/acp-15-12212015, **2015.**

Lindinger, W., Hansel, A. and Jordan, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical application, food control and environmental research, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 173, 191-241, **1998.**

Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L. and Tang, D.: Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China, Atmos. Environ., 34, 4459-4466, **2000.**

Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D.: Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. Atmospheric Environment 42, 6247– 6260, **2008.**

Lovejoy, T.E, Hannah, L.: Climate change and biodiversity, Yale University Press, **2006.**

Mathé, F.: Evolution de la classification et des critères d'implantation des stations de mesure de la qualité de l'air – Participation à la réactualisation du guide de classification des stations, LCSQA-Mines Douai Report, **2010.**

MEDDE, Statistiques – Chiffres clés de l'énergie – Édition 2013, données disponibles à partir : http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits_editoriaux/Publications/Reperes/2014/reperes-cc-nrj-2013-b.pdf, **2014.**

Menut, L., Bessagnet, B., Colette, A., and Khvorostiyanov, D. : On the impact of the vertical resolution on chemistry-transport modelling, Atmospheric Environment, 67, 370–384, **2013.**

Météo-France: Bulletins Climatologiques Mensuels pour Paris et sa petite couronne de Janvier à Novembre 2010, available at: https://donneespubliques.meteofrance.fr, last access: July **2015.**

Middleton, P., Stockwell, W. R., Carter, W. P. L. : Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling, Atmospheric Environment, 24, 1107-1133, **1990.**

Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie – Pôle National de Coordination des Inventaires Territoriaux : Guide méthodologique pour l'élaboration des inventaires territoriaux des émissions atmosphériques (polluants de l'air et gaz à effet de serre), Novembre **2012.**

Montero, L., Duane, M., Manfredi, U., Astorga, C., Martini, G., Carriero, M., Krasenbrink, A. and Larsen, B.-R.: Hydrocarbon emission fingerprints from contemporary vehicle/engine technologies with conventional and new fuels, Atmos. Environ., 44, 2167–2175, **2010.**

Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y., and Ooki, A.: Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area, J. Geophys. Res., 116, D0211, doi: 10.1029/2010JD014762**, 2011.**

Mouvier, G.: La pollution atmosphérique, Flammarion, **1998.**

Müller, J.-F.: Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. J. Geophys. Res., 97, 3787-3804, **1992.**

Na, K.: Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel, J. Environ. Manag., 81, 392–398, doi:10.1016/j.jenvman.2005.11.004, **2006.**

Nalin, F., Golly, B., Besombes, J.-L., Pelletier, C., Aujay, R., Verlhac, S., Dermigny, A., Fievet, A., Karoski, N., Dubois, P., Collet, S., Favez, O., and Albinet, A.: Fast oxidation processes from 90 emission to ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves, Atmos. Environ., 143, 15–26, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.08.002, **2016.**

Nelson, P. F., Tibbett, A. R. and Day, S. J.: Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles, Atmos. Env., 42(21), 5291-5303, doi: 10.1016 /j.atmosenv.2008.02.049, **2008.**

Niedojadlo, A., Heinz Becker, K., Kurtenbach, R., and Wiesen, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling, Atmos. Environ., 41, 7108–7126, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.056, **2007**.

Norris, G., Duvall, R., Brown, S., and Bai, S.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0: Fundamentals & User Guide, Prepared for the US, Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, by the National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park; Sonoma Technology, Inc., Petaluma, **2014.**

O'Gorman, S., Nuttall, R., and Purchase, A.: An investigation of longitudinal ventilation for short road tunnels with high fire HRR, Report, 6th International Conference "Tunnel Safety and Ventilation", Graz, **2012.**

Olson, D. A., Hammond, D. M., Seila, R. L., Burke, J. M. and Norris, G. A.: Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways, Atmos. Env., 43, 5647 – 5653, **2009.**

OMS: Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. WHO Regional Publications, European Series, N°91, **2000.**

OMS: Communiqué de presse du 25 mars 2014 – Genève, available at : http://www.who.int/ mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/fr/, **2014.**

OMS: Communiqué de presse du 27 Septembre 2016 – Genève, sur les estimations nationales de l'exposition à la pollution de l'air et les effets sur la santé ; available at : http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution-estimates/fr/, **2016.**

ORS IDF: Les composés Organiques volatils (COV) – Etat des lieux: définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé, Décembre 2007, **2007.**

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive Matrix Factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics, 5, 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, **1994.**

Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H. and Ramadan, Z.: Understanding and controlling rotations in factor analytic models, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 60 (1-2), 25, **2002.**

Paatero, P. and Hopke, P. K.: Discarding or downweighting high noise variables in factor analytic models, Anal. Chim. Acta, 490, 277–289, doi: 10.1016/S0003-2670(02)01643-4, **2003.**

Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., and Norris, G. A.: Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, Atmos. Meas. Tech., 7, 781–797, doi:10.5194/amt-7-781-2014, **2014.**

Passant, N. R.: Source inventories and control strategies for VOCs, Volatile Organic Compounds in the atmosphere, Ed. R.E. Hester & R.M Harrison, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 51-58**, 1995.**

Passant, N. R.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, report No.AEAT/ENV/R/0545, **2002.**

Petetin, H.: Aérosol fin dans une mégapole Européenne: simulation des sources, Thèse de doctorat délivrée par l'Université Paris Diderot, **2014.**

Petit, J.-E : Compréhension des sources et des processus de formation de la pollution particulaire en région Île-de-France, Thèse de doctorat délivrée par l'Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, **2014.**

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Mocnik, G., Dupont, J.-C., Haeffelin, M., and Leoz-Garziandia, E.: Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi wavelength Aethalometer, Atmos. Chem. Phys., 15, 2985–3005, doi:10.5194/acp-15-2985-2015, **2015.**

Platt. U. and Heintz, F.: Nitrate radicals in tropospheric chemistry, Israel Journal of Chemistry, 34, 289-300, **1994.**

Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska, 2. Elemental Composition and Sources, J. Geophys. Res.-Atmos., 103, 19045–19057, doi: 10.1029/98JD01212, **1998.**

Politis, D. N. and White, H.: Automatic block-length selection for the dependent bootstrap, Econometrics Reviews, 23, 53–70, doi: 10.1081/ETC-120028836, **2004.**

Purvis, C. R. and McCrillis, R. C.: Fine Particulate Matter (PM) and Organic Speciation of Fireplace Emissions, Environ. Sci. Technol.,34, 1653–1658, doi:10.1021/es981006f, **2000.**

Ras, M.R., Borrull, F. and Marce, R.M.: Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 28, n°3, **2009.**

Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A. and Locoge, N.: Speciation of Non-Methane Hydrocarbons (NMHC) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon, Environ. Sci. Pollut. Res., 21, 10867-10877, doi: 10.1007/S11356-014-2978-5, **2014.**

Sauvage, S.: Origine et comportement des composés Hydrocarbonés Non Méthaniques(HCNM) en zone rurale, Thèse Mines de Douai, **2008**.

Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., and Galloo, J.-C.: Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, Atmos. Environ., 43, 2430–2441, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, **2009.**

Sciare, J., d'Argouges, O., Zhang, Q. J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M., and Sanchez, O.: Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: contribution of regional versus continental emissions, Atmos. Chem. Phys., 10, 11987–12004, doi:10.5194/acp-10-11987-2010, **2010.**

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, J. Geophys. Res.-Atmos., 116, doi: 10.1029/2011JD015756, **2011.**

Seco, R., Peñuelas, J. and Filella, I.: Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks and concentrations, Atmos. Environ., 41, 2477-2499, **2007.**

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, Atmos. Chem. Phys., 13, 4291–4306, doi:10.5194/acp-13-4291-2013, **2013.**

Seigneur, C., Pun, B., Lohman, K., and Wu, S.-Y.: Regional modeling of the atmospheric fate and transport of benzene and diesel particles, Environmental science & technology, 37, 5236– 46, **2003.**

Seinfeld J.H. and Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, **1998.**

Shao, M., Lu, S., Liu, Y., Xie, X., Chang, C., Huang, S., and Chen, Z.: Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation, J. Geophys. Res.-Atmos., 114, D00G06, doi: 10.1029/2008JD010863, **2009.**

Shiraiwa, M. and Seinfeld, J. H.: Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning, Geophysical Research Letters, 39(24), doi:10.1029/2012/GL054008, **2012.**

Sillman, S.: The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, Atmos. Environ., 33, 1821–1845, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00345-8, **1999.**

Simon, V., Dumergues, L., Bouchou, P., Torres, L. and Lopez, A.: Isoprene emission rates and fluxes measured above a Mediterranean oak (Quercus pubescens) forest, Atmos. Res., 74, 49-63, **2005.**

Singh, K.: On the Asymptotic Accuracy of Efron's Bootstrap, Ann. Statist., 9(6), 1187–1195, doi:10.1214/aos/1176345636, **1981.**

Sinha, V., Kumar, V., and Sarkar, C.: Chemical composition of premonsoon air in the Indo-Gangetic Plain measured using a new air quality facility and PTR-MS: high surface ozone and strong influence of biomass burning, Atmos. Chem. Phys., 14, 5921– 5941, doi:10.5194/acp-14-5921-2014, **2014.**

Sirois, A. and Bottenheim, J.W. : Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O_3 ambient air concentrations at Kejimkujik National Park, Nova Scotia. Journal of Geophysical Research 100, doi: 10.1029/94JD02951, issn: 0148-0227, **1995.**

Solomon, S. J., Custer, T., Schade, G., Soares Dias, A. P., and Burrows, J.: Atmospheric methanol measurement using selective catalytic methanol to formaldehyde conversion, Atmos. Chem. Phys., 5, 2787–2796, doi:10.5194/acp-5-2787-2005, **2005.**

Spivakovsky, C. M., Logan, J.A., Montzka, S. A., Balkanski, J.Y., Foreman-Fowler, M., Jones, D. B. A., Horowitz, L.W., Fusco, A.C., Brenninkmeijer, C.A.M., Prather, M.J., Wofsy, S.C. and McElroy, M.B.: Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 105(D7), 8931-8980, **2000.**

Sportisse, B.: Pollution atmosphérique: des processus à la modélisation, Springer, **2008.**

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, B. Am. Meteorol. Soc., 96, 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, **2015.**

Steiner, A. H. and Goldstein, A.L.: Biogenic VOCs, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, 82-128**, 2007.**

Stemmler, K., Bugmann, S., Buchmann, B., Reimann, S. and Staehelin, J.: Large decrease of VOC emissions of Switzerland's car fleet during the past decade: results from a highway tunnel study, Atmos. Environ., 39, 1009-1018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.10.010, **2005.**

Touaty, M.: Développement instrumental de la mesure en continu des hydrocarbures légers par chromatographie en phase gazeuse, Thèse de doctorat délivrée par l'Université Paris VII – Denis Diderot, **1998.**

Touaty, M. and Bonsang, B.: Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmos. Environ., 34, 985–996, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00195-8, **2000.**

Tranchant, J., Gardais, J. F., Gorin, P., Prévôt, A., Serpinet, J. and Untz, G. : Manuel pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse, Paris, Edition Masson, 504 pages, **1982.**

Tsai, P.-J., Shieh, H.-Y., Lee, W.-J., and Lai, S.-O.: Health-risk assessment for workers exposed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry, Sci. Total Environ., 278, 137–150, doi:10.1016/S0048-9697(01)00643-X, **2001.**

Tsai, J. H., Huang, P. H. and Chiang, H.-L.: Characteristics of volatile organic compounds from motorcycle exhaust emission during real-world driving, Atmos. Environ., 99, 215-226, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.09.076, **2014.**

United Nations, World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, United Nations publication, ST/ESA/SER.A/352, available at: http://esa.un.org/unpd/wup/Highlights/WUP2014-Highlights.pdf (last access: October 2015), **2014**.

Vasconcellos, P. C., Carvalho, L. R., F. and Pool, C. S.: Volatile organic compounds inside urban tunnels of Sao Paulo city, Brazil, J. Braz. Chem, Soc., 16, 6A, 1210-1216, **2005.**

Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobinski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neininger, B. and Theloke, J.: Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108(D17), doi: 10.1029/2002JD002797, **2003.**

Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., et al.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, **2008.**

Waked, A., Sauvage, S, Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M.-P., Léonardis, T., and Locoge, N.: Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, Atmos. Environ., 141, 263–275, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.059, **2016**.

Waked, A., Sauvage, S., Gros, V., **Baudic, A.**, Sanchez, O., Rio, C. and Locoge, N.: Source apportionment of NMHCs in French urban sites (Paris and Strasbourg) for a period of 8 years (2005-2013), in preparation for ACP Journal, **2017**.

Wang, B., Shao, M, Lu, S. H., Yuan, B., Zhao, Y., Wang, M, Zhang, S.Q. and Wu, D.: Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008, Atmos. Chem. Phys., 10, 5911-5923, **2010.**

Wang, Y., Ren, X., Ji, D., Zhang, J., Sun, J., Wu, F.: Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007, J. Environ. Sci., 24(1), 95-101, **2012**.

Wang, J., Jin, L., Gao, J., Shi, J., Zhao, Y., Liu, S., Jin, T., Bai, Z. and Wu, C.: Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles, Sci. Total. Environ., 445-446, 110-116**, 2013.**

Wang, H., Lou, S., Huang, C., Qiao, L., Tang, X., Chen, C., Zeng, L., Wang, Q., Zhou, M., Lu, S. and Yu, X: Source Profiles of Volatile Organic Compounds from Biomass Burning in Yangtze River Delta, China, Aerosol and Air Quality Research, 14, 818-828, doi:10.4209/AAQR.2013.05.0174, **2014.**

Wang, H., Wang, Q., Chen, J., Chen, C., Huang, C., Qiao, L., Lou, S. and Lu, J.: Do vehicular emissions dominate the source of C_6-C_8 aromatics in the megacity Shanghai of eastern China, J. Environ. Sci., 27, 290-297, doi: 10.1016/j.jes.2014.05.033, **2015**.

Wennberg, P., Wensley, F., Di Angelantonio, E., Johansson, L., Boman, K., Rumley, A., Lowe, G., Hallmans, G., Danesh, J. and Jansson, J.-H.: Haemostatic and inflammatory markers are independently associated with myocardial infarction in men and women, Thromb. Res., 129(1), 68–73, doi: 10.1016/j.thromres.2011.05.015, **2012.**

Westmoreland, E. J., Carslaw, N, Carslaw, D.C., Gillah, A. and Bates, E.: Analysis of air quality within a street canyon using statistical and dispersion modelling techniques, Atmospheric Environment, 41, 39, pp. 9195–9205, **2007.**

Yurdakul, S., Civan, M., and Gürdal, T.: Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability, Atmos. Res., 120–121, 298–311, doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.015, **2013**.

Zheng, J., Garzon, J. P., Huertas, M. E., Zhang, R., Levy, M., Ma, Y., Huertas, J. I., Jardon, R. T., Ruiz, L. G., Tan, H., and Molina, L. T.: Volatile organic compounds in Tijuana during the Cal-Mex 2010 campaign: Measurements and source apportionment, Atmos. Environ., 70, 521–531, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.030, **2013**.

.

LISTE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Exemples de HCNM représentatifs des différentes familles chimiques évoquées. 35
Figure 2 – Exemples de COVO étudiés dans cette étude 36
Figure 3 – Émissions atmosphériques par secteurs d'activité en France Métropolitaine en kilotonnes (kt).....39
Figure 4 – Dépendance des émissions de quelques COVB à la lumière et à la température.....44
Figure 5 – Schéma d'oxydation d'un COV 48
Figure 6 – Principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique par action des COV ..51
Figure 7 – Diagramme isoplèthe de l'ozone.....52
Figure 8 – Évolution schématique du profil de concentrations d'ozone et des espèces azotées d'une région source (ici zone urbaine) vers une région réceptrice (par ex. : zones périurbaines, rurales).....53
Figure 9 – Schéma de l'évolution temporelle journalière de la CLA.....55
Figure 10 – Forçage radiatif anthropique des principaux constituants de l'atmosphère (GES, aérosols, gaz réactifs) pour la période 1750 – 2011.....58
Figure 11 – Suivi temporel de la concentration moyenne des COVTotaux mesurée entre 2003 et 2014 à Paris 64
Figure 12 – Contributions des principaux secteurs d'activités aux émissions de COVNM en Île-de-France pour l'année 2012 65
Figure 13 – Vue d'ensemble des différentes campagnes de mesures étudiées dans le cadre de ce projet doctoral 73
Figure 14 – Vue d'ensemble du système analytique de laboratoire dédié à la mesure de flacons 76
Figure 15 – Préconcentration à froid des hydrocarbures sur le piège Tenax.....77
Figure 16 – Désorption des hydrocarbures puis injection dans la colonne analytique.....77
Figure 17 – Schéma pneumatique de l'AirmoBTX en mode prélèvement 82
Figure 18 – Schéma pneumatique de l'AirmoBTX en mode injection 82
Figure 19 – Chromatogrammes NPL de référence pour l'identification des COV légers et des COV plus lourds 84
Figure 20 – Représentation schématique du fonctionnement du PTR-MS.....90
Figure 21 – Réponse instrumentale du PTR-MS (en coups normalisés par seconde – blancs) des masses 79.0 (benzène) et 93.0 (toluène) sur l'année 2010.....93
Figure 22 – Degré de connaissance requis pour différents modèles *source-récepteur* existants dans la littérature 97
Figure 23 – Schéma simplifié du principe d'élaboration des inventaires d'émissions.....105
Figure 24 – Évolution des émissions de COV en Île-de-France par secteur entre 2005 (ancienne et nouvelle méthodologie) et 2010.....112
Figure 25 – Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) de l'*iso*pentane.....114
Figure 26 – Polar plot de la source Échappements automobiles identifiée par la méthode statistique PMF.....114
Figure 27 – Localisation du tunnel Guy Môquet.....121
Figure 28 – Vue d'ensemble de l'implantation du parc expérimental déployé lors de la campagne tunnel 123
Figure 29 – (c–f) Évolutions temporelles des concentrations d'une sélection de COV durant la campagne tunnel ; (a) Taux d'occupation des voies ; (b) Vitesse des véhicules.....124
Figure 30 – (g – i) Évolutions temporelles des concentrations de CO_2, CO et NO durant la campagne tunnel ; (j) Densité des véhicules.....124

Figure 31 – Signature chimique de la source trafic à partir des mesures réalisées dans le tunnel Guy Môquet. 127
Figure 32 – Comparaison du profil de spéciation "Transport Routier" (SNAP07) tiré de Passant N.R (2002) (UK) avec le profil de source issu des mesures en tunnel (2012).....131
Figure 33 – Comparaison du profil de spéciation "Transport Routier" (SNAP07) issu des données régionales d'inventaire d'Airparif (2010) avec le profil de source issu des mesures en tunnel autoroutier (2012) 132
Figure 34 – (A) Localisation de l'expérience de chauffage au bois réalisée à l'INERIS ; (B) Photographie de la galerie expérimentale.....138
Figure 35 – Variations temporelles des concentrations de méthanol (*m/z* 33.0), acétonitrile (*m/z* 42.0), acétaldéhyde (*m/z* 45.0) et benzène (*m/z* 79.0) mesurées par PTR-MS au cours de la journée du 05 mars 2013. 140
Figure 36 – Suivi des concentrations des masses protonées *m/z* 42.0 (acétonitrile), *m/z* 83.0 (2-méthylfurane), *m/z* 95.0 (phénols) et *m/z* 129.0 (naphtalène) mesurées par PTR-MS en ppbv au cours de la journée du 05 mars 2013.....141
Figure 37 – Variabilité temporelle de la masse *m/z* 79.0 mesurée par PTR-MS confrontée à celle du benzène mesuré par un GC-FID de laboratoire 142
Figure 38 – Droite de régression linéaire entre les mesures de benzène par PTR-MS et par GC-FID 142
Figure 39 – Composition chimique en COV de la source chauffage au bois domestique.....143
Figure 40 – Comparaison du profil de spéciation "Chauffage au bois domestique" (SNAP0202) tiré de Passant N.R (2002) avec le profil de source issu des mesures en cheminée (2013) 145
Figure 41 – Comparaison du profil de spéciation "Chauffage au bois domestique" (SNAP0202) issu des données d'inventaire (Airparif, 2010) avec le profil de source issu des mesures en cheminée (2013).....147
Figure 42 – (A) Localisation géographique des sites de mesure LHVP* et la Station des Halles ; (B) - Toit terrasse du LHVP* ; (C) – Têtes de prélèvement des instruments installés à la Station Les Halles 165
Figure 43 – Évolutions temporelles des paramètres météorologiques (température, humidité relative, précipitations totales, exposition solaire) mesurés à la Station météorologique Paris Montsouris durant l'année 2010.....168
Figure 44 – Évolution temporelle de la direction (°) et de la vitesse ($m.s^{-1}$) du vent sur l'ensemble de l'année 2010.....169
Figure 45 – Roses de vents de (a) Janvier à (k) Novembre 2010. 171
Figure 46 – Profil journalier moyen de la vitesse du vent ($m.s^{-1}$) mesurée à la station Paris-Montsouris.....172
Figure 47 – Évolution journalière de la hauteur de la Couche Limite Atmosphérique (CLA) par saison.....172
Figure 48 – Détermination du nombre optimal de facteurs/groupes pour le *clustering* des rétro-trajectoires ...174
Figure 49 – Rétro-trajectoires moyennes obtenues après une analyse de *clustering*.....174
Figure 50 – Profils saisonniers et journaliers de NO (A), CO (B) et O_3 (C) 176
Figure 51 – Séries temporelles de l'ozone et du JNO_2 sur 1 semaine au mois de Juillet 2010 177
Figure 52 – Séries temporelles de l'ozone et de la température sur une semaine au mois de Juillet 2010.....177
Figure 53 – Pourcentages moyens représentatifs des familles de COV 182
Figure 54 – Classement des HCNM (par famille) et des COVO suivant la médiane des teneurs ambiantes mesurées 182
Figure 55 – Classement des espèces contribuant le plus significativement aux teneurs moyennes ambiantes et à la formation d'ozone.....185
Figure 56 – Répartition des différentes familles de COV et contribution de chacune d'entre elles à la production d'ozone 185
Figure 57 – Profils saisonniers et diurnes de l'éthane (A), de l'*iso*pentane (B), de l'éthylène (C) et du toluène (D) 191
Figure 58 – Profils saisonniers et diurnes du méthanol (A), de l'acétaldéhyde (B) et de l'acétone (C).....193
Figure 59 – Profils saisonniers et diurnes de l'isoprène (A) et de ses produits de dégradation MVK+MACR+ISOPOOHs (B) 195

Figure 60 – Variabilité des paramètres IS, IM et R^2 en fonction du nombre de facteurs (*p*) simulés par le modèle PMF 207
Figure 61 – Corrélation entre les concentrations totales COV modélisées *versus* observées.....208
Figure 62 – (A) Composition chimique* du profil de source F1 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F1 ; (C) CPF et Polar plot de F1.....213
Figure 63 – Comparaison des profils de spéciation obtenus à partir des mesures réalisées en tunnel autoroutier et à partir du facteur F1 de l'analyse PMF 214
Figure 64 – Évolution hebdomadaire moyenne de la contribution du facteur F1 216
Figure 65 – (A) Composition chimique du profil de source F2 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F2 ; (C) CPF et Polar plot de F2.....217
Figure 66 – Évolution hebdomadaire moyenne de la contribution du facteur F2. 219
Figure 67 – Évaluation des incertitudes (basse – haute) des contributions du facteur F2. 220
Figure 68 – (A) Composition chimique du profil de source F3 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F3 ; (C) CPF et Polar plot de F3.....221
Figure 69 – Évolution temporelle de la contribution du facteur F3 *Chauffage au bois* et du naphtalène (*m/z* 129.0).....222
Figure 70 – Évolution hebdomadaire moyenne de la contribution du facteur F3 223
Figure 71 – (A) Composition chimique du profil de source F4 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F4, (C) CPF et Polar plot de F4.....224
Figure 72 – Mode d'Occupation des Sols (MOS) en région Île-de-France en 2012 226
Figure 73 – (A) Composition chimique du profil de source F5 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F5.....227
Figure 74 – Profil diurne du facteur PMF F5 mis en regard avec les profils journaliers des traceurs indépendants (ici, l'éthanol, le 2-butanone et l'isopropanol) mesurés au cours de la campagne de mesure MEGAPOLI - Hiver 229
Figure 75 – Évolution temporelle de la contribution absolue du facteur PMF F5 et de l'éthanol entre le 16 Janvier et le 15 Février 2010 229
Figure 76 – Évolution hebdomadaire de la contribution du facteur F5. 230
Figure 77 – CPF et Polar Plot du facteur F5.....230
Figure 78 – Répartition de la part des salariés travaillant dans l'industrie en IDF.....231
Figure 79 – (A) Composition chimique du profil de source F6 ; (B) Profils temporels (saisonnier/diurne) de la contribution de F6, (C) CPF et Polar Plot de F6.....234
Figure 80 – Contribution relative moyenne annuelle des sources modélisées par l'outil PMF (en %).....237
Figure 81 – Évolution temporelle des contributions relatives mensuelles des six sources d'émissions modélisées par l'outil PMF 239
Figure 82 – Répartition des contributions moyennes annuelles et saisonnières des sources identifiées par le modèle PMF en fonction de l'origine des masses d'air.....240
Figure 83 – Contribution relative moyenne annuelle de chaque facteur PMF modélisé en termes de réactivité (%) 244
Figure 84 – Contributions relatives annuelle et saisonnière des sources de COV modélisées à la production d'ozone à Paris (exprimées en %) 246
Figure 85 – Contributions relatives annuelle et saisonnière des sources de COV modélisées à la formation d'AOS (exprimées en %).....246
Figure 86 – Contributions relatives moyennes des sept et six sources de COV identifiées en 2007 et en 2010 249
Figure 87 – Profils de spéciation et variabilité saisonnière des facteurs modélisés par l'outil PMF.....252
Figure 88 – Contributions relatives moyennes des facteurs modélisés par l'outil PMF déterminées à partir de l'étude de Waked et al. (2017) et de Baudic et al. (2016) à partir de mesures d'HCNM uniquement. 255
Figure 89 – Contributions relatives moyennes annuelles des sources anthropiques de COV modélisées à l'aide de l'outil PMF et à partir de l'inventaire régional des émissions d'Airparif 2010 257

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Constantes cinétiques ($cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) et durée de vie des principaux COV avec le radical $OH^{\bullet}$ 49
Tableau 2 – Table récapitulative des principales campagnes de mesures (dates, localisations, organismes opérateurs, instrumentation déployée, références bibliographiques associées).....74
Tableau 3 – Concentrations et incertitudes (en ppbv) associées aux espèces hydrocarbonées contenues dans la bouteille étalon NPL.....85
Tableau 4 – Limites de détection ($\mu g.m^{-3}$) et Incertitude analytique (%) des espèces sélection mesurées par GC-FID durant MEGAPOLI (LHVP) et FRANCIPOL (Halles).....89
Tableau 5 – Liste des 8 composés (avec leur masse protonée correspondante) retenus dans cette étude.....92
Tableau 6 – Coefficients de variation moyens calculés à partir de l'étalonnage de Juin 2010 et entre les deux calibrations (Octobre/Juin) pour les composés d'intérêt de cette étude. 94
Tableau 7 – Limites de détection ($\mu g.m^{-3}$) et Incertitude analytique (%) des espèces sélection mesurées par PTR-MS au LHVP durant MEGAPOLI et FRANCIPOL.....95
Tableau 8 – Nomenclature CORINAIR/SNAP (SNAP 97 – version 1.0) 106
Tableau 9 – Résumé des conditions de conduite et de la composition du trafic au sein du tunnel Guy Môquet (Sept.-Oct. 2012) 122
Tableau 10 – Les cinq hydrocarbures majoritairement présents dans les profils transport routier pour différentes études nationales et internationales 130
Tableau 11 – Composition chimique moyenne du gaz naturel à Paris à partir de nos observations (n = 3 échantillons), de l'inventaire des émissions d'Airparif (échelles Paris + Île-de-France) et Passant N.R. (2002) 149
Tableau 12 – Tableau récapitulatif des sites et instrumentation (pour la mesure des COV) mise en place durant les campagnes MEGAPOLI et FRANCIPOL en 2010.....164
Tableau 13 – Teneurs en CO (en ppb), NO et O_3 (en $\mu g.m^{-3}$).....177
Tableau 14 – Taux de représentativité (%) des mesures des différents COV sélectionnés dans cette étude 179
Tableau 15 – Principaux indicateurs statistiques (en $\mu g.m^{-3}$) des COV sélectionnés pour cette étude. 181
Tableau 16 – Comparaison des concentrations moyennes de quelques COV (aromatiques et oxygénés mesurés par PTR-MS) avec des niveaux ambiants observés dans la littérature au sein de différents environnements urbains 187
Tableau 17 – Matrice de corrélation obtenue à partir des composés de sélection (HCNM + COVO) et de quelques traceurs indépendants mesurés sur la période du 15 Janvier au 22 Novembre 2010 (campagnes de mesures MEGAPOLI et FRANCIPOL) 197
Tableau 18 – Résultats de l'étude des corrélations entre les facteurs PMF (R). 211
Tableau 19 – Proportion relative (%) des différentes familles de COV répartis dans chaque profil de source modélisé.....212
Tableau 20 – Contributions absolues des six facteurs modélisés par l'outil PMF par mois et sur l'année.....238

ANNEXES

ANNEXE A1 – Publication scientifique

Baudic, A. et al.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmos. Chem. Phys., doi: 10.5194/acp-16-11961-2016, 2016.

Atmos. Chem. Phys., 16, 11961–11989, 2016
www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/
doi:10.5194/acp-16-11961-2016
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)

Alexia Baudic[1], Valérie Gros[1], Stéphane Sauvage[2], Nadine Locoge[2], Olivier Sanchez[3], Roland Sarda-Estève[1], Cerise Kalogridis[1,a], Jean-Eudes Petit[1,4,b], Nicolas Bonnaire[1], Dominique Baisnée[1], Olivier Favez[4], Alexandre Albinet[4], Jean Sciare[1,c], and Bernard Bonsang[1]

[1]LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ, CEA/Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France
[2]Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), 59508 Douai, France
[3]AIRPARIF, Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air en Île-de-France, 75004 Paris, France
[4]INERIS, Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des risqueS, DRC/CARA/CIME, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France
[a]now at: Institute of Nuclear Technology and Radiation Protection, Environmental Radioactivity Laboratory, National Center of Scientific Research Demokritos, 15310 Ag. Paraskevi, Attiki, Greece
[b]now at: Air Lorraine, 20 rue Pierre Simon de Laplace, 57070 Metz, France
[c]now at: Energy Environment Water Research Center (EEWRC), The Cyprus Institute, Nicosia, Cyprus

Correspondence to: Valérie Gros (valerie.gros@lsce.ipsl.fr)

Received: 2 March 2016 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 7 April 2016
Revised: 31 August 2016 – Accepted: 1 September 2016 – Published: 26 September 2016

Abstract. Within the framework of air quality studies at the megacity scale, highly time-resolved volatile organic compound (C_2–C_8) measurements were performed in downtown Paris (urban background sites) from January to November 2010. This unique dataset included non-methane hydrocarbons (NMHCs) and aromatic/oxygenated species (OVOCs) measured by a GC-FID (gas chromatograph with a flame ionization detector) and a PTR-MS (proton transfer reaction – mass spectrometer), respectively. This study presents the seasonal variability of atmospheric VOCs being monitored in the French megacity and their various associated emission sources. Clear seasonal and diurnal patterns differed from one VOC to another as the result of their different origins and the influence of environmental parameters (solar radiation, temperature). Source apportionment (SA) was comprehensively conducted using a multivariate mathematical receptor modeling. The United States Environmental Protection Agency's positive matrix factorization tool (US EPA, PMF) was used to apportion and quantify ambient VOC concentrations into six different sources. The modeled source profiles were identified from near-field observations (measurements from three distinct emission sources: inside a highway tunnel, at a fireplace and from a domestic gas flue, hence with a specific focus on road traffic, wood-burning activities and natural gas emissions) and hydrocarbon profiles reported in the literature. The reconstructed VOC sources were cross validated using independent tracers such as inorganic gases (NO, NO_2, CO), black carbon (BC) and meteorological data (temperature). The largest contributors to the predicted VOC concentrations were traffic-related activities (including motor vehicle exhaust, 15 % of the total mass on the annual average, and evaporative sources, 10 %), with the remaining emissions from natural gas and background (23 %), solvent use (20 %), wood-burning (18 %) and a biogenic source (15 %). An important finding of this work is the significant contribution from wood-burning, especially in winter, where it could represent up to ∼ 50 % of the total mass of VOCs. Biogenic emissions also surprisingly contributed up to ∼ 30 % in summer (due to the dominating weight of OVOCs in this source). Finally, the mixed natural gas and background source exhibited a high contribution in spring (35 %, when continental air influences were observed) and in autumn (23 %, for home heating consumption).

1 Introduction

More than half of the world's population is now living in urban areas and about 70 % will be city dwellers by 2050 (United Nations, 2014). Many of these urban centers are ever expanding, leading to the gradual growth of megacities. Strong demographic and economic pressures are exerting increasing stress on the natural environment, with impacts at local, regional and global scales. Megacities are hotspots of atmospheric gaseous and particulate pollutants, which are subjects of concern for sanitary, scientific, economic, societal and political reasons. The adverse health effects of outdoor air pollutants are recognized today. Indeed, ambient air pollution has been classified as carcinogenic to humans by the International Agency for Research on Cancer since October 2013 (IARC, 2013). In recent decades, air pollution has become one of the most widespread problems in many megacities and should be more investigated.

The understanding of the pollutants in urban areas remains complex given the diversity of their emission sources (unequally distributed in space and time) as well as their formation and transformation processes. Volatile organic compounds (VOCs) are of a great scientific interest because they play an important role in atmospheric chemistry. In the troposphere, primary VOCs take part in chemical and/or photochemical reactions, thus contributing to the formation of ground-level ozone (O_3) (Logan et al., 1981; Liu et al., 1987; Chameides et al., 1992; Carter, 1994) and secondary organic aerosols (SOAs) (Tsigaridis and Kanakidou, 2003, and references therein; Ng et al., 2007). While some megacities face very poor air quality (such as Beijing; Gurjar, 2014) with pollutant concentrations way above recommended thresholds, European megacities experience stagnant pollution levels at the annual scale. However, pollution episodes related to high O_3 and PM concentrations still regularly occur, leading to detrimental health consequences.

Epidemiological studies revealed that outdoor air pollution, mostly from $PM_{2.5}$ and O_3, could lead to 17 800 premature deaths in France (with 3100 for the Paris megacity) in 2010 and projections for the future are even worse (3800 in 2025 and 4600 in 2050 for Paris) (Lelieved et al., 2015). Paris and its surroundings (also called the Île-de-France region) constitute the second largest European megacity with about 12 million inhabitants, representing 20 % of the French national population distributed over only 2 % of its territory (Eurostat, 2015). Although this region is surrounded by a rural belt, it is considered a large central urban area where a strong pollution signal can be detected. Deguillaume et al. (2008) have shown that the urban area of Paris was frequently associated with a VOC-sensitive chemical regime (also called an NO_x-saturated regime, according to Sillman, 1999), for which VOC anthropogenic emission reductions are more effective in decreasing ozone levels than NO_x anthropogenic emission reductions. Obtaining accurate knowledge on VOC emissions and sources is consequently essential for O_3 and SOA abatement measures.

Qualitative and quantitative assessments of VOC variability and sources have already been conducted within the Paris area during May–June 2007 (Gros et al., 2011; Gaimoz et al., 2011). This study concluded that road traffic activities (traffic exhaust and fuel evaporation) influenced the total VOC fingerprint, with a contribution of ~ 39 %. This finding was considered as being in disagreement with the local emission inventory provided by the air quality monitoring network AIRPARIF (http://www.airparif.asso.fr), for which the main contribution was related to solvent usage (from industries and from residential sectors). However, this work was performed over a short period of time (only few weeks). Although it provided valuable information about ambient VOC emissions and sources during a specific period (spring), it did not show their seasonal variations over longer timescales. More resolved observations are therefore required to check the representativity of these first conclusions.

In this context, the EU-F7 MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) (Butler, 2008) and the French PRIMEQUAL–FRANCIPOL research programs involving several (inter)national partners in the atmospheric chemistry community have been implemented. These MEGAPOLI–FRANCIPOL projects partly consisted in documenting a large number of gaseous and particulate compounds and determining their concentration levels, variabilities, emission sources and geographical origins (local or imported) within the Paris urban area. These experiments therefore go beyond the scope of this paper and a full description of scientific studies conducted under the programme can be found in the special issue MEGAPOLI – Paris 2009/2010 campaign, available in the *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) journal (e.g., Crippa et al., 2013; Skyllakou et al., 2014; Ait-Helal et al., 2014; Beekmann et al., 2015, and references therein).

Here, this work presents near-real-time measurements of VOCs performed at urban background sites in downtown Paris from 15 January to 22 November 2010. Its objectives are to (1) assess ambient levels of a VOC selection, (2) describe their temporal (seasonal and diurnal) variabilities, (3) identify their main emission sources from statistical modeling and (4) quantify and discuss their source contributions on yearly and seasonal bases.

In order to identify and apportion ambient VOC levels to their emission sources, the advanced multivariate receptor modeling technique positive matrix factorization (PMF) was applied. As no prior knowledge of the number or the chemical nature of source profiles is explicitly required (Paatero and Tapper, 1994), the identification of PMF source profile outputs must be made a posteriori. It usually relies on speciation profiles available in the literature. Within this study, near-field additional measurements (at source points inside

a highway tunnel, at a fireplace and from a domestic gas flue) were performed to help strengthen this identification of VOC profiles derived from PMF simulations. This experimental approach is dedicated to provide a specific fingerprint of VOC sources related to road traffic, residential wood-burning activities and domestic natural gas consumption, respectively. The originality of this work stands in using these near-field speciation profiles to refine the identification of apportioned sources.

First, Sect. 2 will describe (i) sampling sites, (ii) analytical techniques conducted and (iii) two combined approaches for identifying and characterizing the main VOC emission sources. Then, Sect. 3 will investigate VOC levels and their seasonal and diurnal patterns from long-term ambient air measurements. An accurate identification of PMF factors to real physical sources will be proposed in the Sect. 3.4. Finally, yearly and seasonal contributions of each modeled source will be discussed in the Sect. 3.5 and compared to previous studies performed in Paris and widely in Europe in Sect. 3.6 and 3.7.

2 Material and methods

2.1 Sampling sites' description

As part of the European EU-F7 MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation (http://www.megapoli.info, 2007–2011)) program, a winter campaign involved measurements of a large amount of atmospheric compounds – with techniques including GC-FID and PTR-MS for VOCs – from 15 January to 16 February 2010 at the Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) (Baklanov et al., 2010; Beekmann et al., 2015). Located in the southern part of Paris center (13th district – 48°82′ N, 02°35′ E – 15 m above ground level, a.g.l.), LHVP dominates a large public garden (called Parc de Choisy) at approximately 400 m from Place d'Italie (grouping a shopping center and main boulevards).

A second measurement campaign involving less instrumentation (only PTR-MS for VOCs) was conducted at the LHVP site from 24 March to 22 November 2010 (as part of the French PRIMEQUAL–FRANCIPOL program, Impact of long-range transport on particles and their gaseous precursors in Paris and its region (http://www.primequal.fr, 2010–2013)). At the same time, hydrocarbon measurements by GC-FID were carried out by the regional air quality monitoring network AIRPARIF at the Les Halles subway station (48°51′ N, 02°20′ E – 2.7 m a.g.l.) located 2 km away from LHVP. The location of these two sampling sites is presented in Fig. 1.

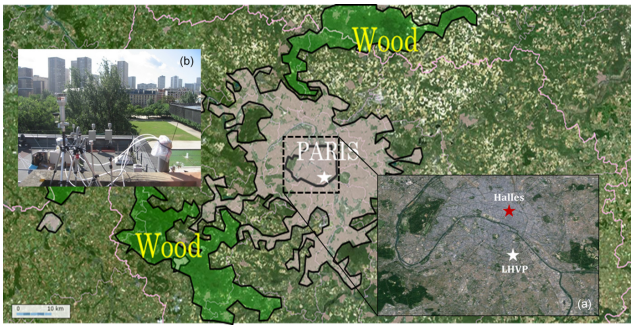


Figure 1. Maps of Paris and Île-de-France region. Panel **(a)** shows the location of the two main sampling sites in downtown Paris. The white and red stars locate the position of the LHVP laboratory and the AIRPARIF site, respectively. Panel **(b)** shows the terrace roof of LHVP.

2.2 Representativeness of sampling sites

Due to the low intensity of the surrounding activities, the LHVP and Les Halles sampling sites were considered as urban background stations by AIRPARIF and by previous scientific studies (Favez et al., 2007; Sciare et al., 2010; Gros et al., 2011). In accordance with the 2008/50/EC European Directive (Directive 2008/50/EC, 2008), this station typology is based on two main criteria: (1) the population density is at least 4000 inhabitants per square kilometer within a 1 km radius of the station and (2) no major traffic road is located within 300 m.

This characterization of site typologies can be confirmed by studying the nitrogen monoxide (NO) to nitrogen dioxide (NO_2) ratio. NO is known to be a vehicle pollution indicator, whereas NO_2 has an important secondary fraction. To consider a station as an urban background site, the ratio R between annual average NO and NO_2 concentrations (NO / NO_2) should be less than 1.5 ppb ppb^{-1}, as indicated in a report (Mathé, 2010) written at the national level for regulatory purposes.

We observed a very close $NO : NO_2$ ratio (expressed as ppb ppb^{-1}) between both sites in 2010: 0.40 (LHVP) vs. 0.38 (Les Halles). The same conclusion can be made for the years 2008 and 2009 (0.45 ± 0.01 for LHVP and 0.48 ± 0.01 ppb ppb^{-1} for Les Halles). With $NO : NO_2$ ratios very similar and less than 1.5, this confirms that these two locations have the same site typology and can be considered as urban background stations.

To prove that it was valid to merge these two specific datasets from different locations, we opted for a comparison of PMF results derived from MEGAPOLI–FRANCIPOL (as performed in the present paper) and FRANCIPOL data files, respectively. PMF modeling simulations were performed using only the FRANCIPOL dataset. A good agreement was found for the majority of the emission sources. The graphs showing the comparison of PMF results between

MEGAPOLI–FRANCIPOL and FRANCIPOL are reported in the Supplement Sect. S1.

2.3 Experimental setup

2.3.1 VOC measurements using a proton transfer reaction – mass spectrometer (PTR-MS)

Within the MEGAPOLI and FRANCIPOL projects, on-line high-sensitivity proton transfer reaction – mass spectrometers (PTR-MS, Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) were used for real-time (O)VOC measurements. As this instrument has widely been described in recent reviews (Blake et al., 2009, and references therein), only a description of analytical conditions relating to ambient air observations is given here.

During these two intensive field experiments, a PTR-MS was installed in a small room located on the roof of the LHVP site (15 m a.g.l.). For the MEGAPOLI winter campaign, PTR-MS measurements performed by the Laboratoire de Chimie Physique (LCP, Marseille, France) have already been described in Dolgorouky et al. (2012). As those performed by the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) during FRANCIPOL have not yet been described elsewhere, more technical details are presented below.

Air samples were drawn up through a Teflon line (0.125 cm inner diameter) fitting into a Dekabon tube in order to protect it from light. A Teflon particle filter (0.45 µm pore diameter) was settled at the inlet to avoid aerosols and other fragments from entering the system. The PTR-MS was operating at standard conditions: a drift tube held at 2.2 mbar pressure, 60 °C temperature with a drift field of 600 V to maintain an E/N ratio of ~ 130 Townsend (Td) (E: electrical field strength [V cm^{-1}]; N: buffer gas number density [molecule cm^{-3}]; 1 Td $= 10^{-17}$ V cm^2). First water cluster ions $H_3O^+H_2O$ (at m/z 37.0) and $H_3O^+H_2O\ H_2O$ (m/z 55.0) were also measured as well as NO^+ and O_2^+ masses to indicate any leak into the system and assess the PTR-MS performances.

(O)VOC measurements performed in a full-scan mode were enabled to browse a large range of masses (m/z 30.0–m/z 150.0). Eight protonated target masses were considered here: methanol ($m/z = 33.0$), acetonitrile ($m/z = 42.0$), acetaldehyde ($m/z = 45.0$), acetone ($m/z = 59.0$), methyl vinyl ketone (MVK) + methacrolein (MACR) + isoprene hydroxy hydroperoxides (ISOPOOHs) ($m/z = 71.0$), benzene ($m/z = 79.0$), toluene ($m/z = 93.0$) and xylenes ($m + p$-, o-) + C_8 aromatics ($m/z = 107.0$). With a dwell time of 5 s per mass, a mass spectrum was obtained every 2 to 10 min for MEGAPOLI and FRANCIPOL campaigns, respectively. Around 80 % of PTR-MS data were validated. Missing data were partly due to background measurement periods and calibrations. The PTR-MS background for each mass was monitored by sampling zero air through a catalytic converter heated to 250 °C to remove chemical species. Daily background values were averaged and subtracted from ambient air measurements.

In order to regularly ensure the analytical stability of the instrument, injections from a standard containing benzene (5.7 ppbv ± 10 %) and toluene (4.1 ppbv ± 10 %) were performed approximately once a month from March to November 2010. These measurements have shown that the analyzer stability remained stable during the year with variations within ±10 %. In addition, two full calibrations were performed before and during the intensive field campaign with a gas calibration unit (GCU, Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria). The standard gas mixture provided by Ionicon contained 17 VOCs at 1 ppmv. These calibration procedures consisted of injecting defined concentrations (in the range from 0 to 10 ppbv) of different chemicals (previously diluted with synthetic air) with a relative humidity at 50 %. Gas calibrations allowed to determine the repeatability of measurements, expressed here as a mean coefficient of variation. This coefficient was less than 5 % for most of the masses. Slightly higher coefficients were observed for m/z 69.0 (isoprene) and m/z 71.0 (crotonaldehyde) with 5.6 and 5.2 %, respectively. Observed differences between both full calibration procedures were from 1.1 % for methanol to 9.8 % for toluene, thus illustrating good analyzer stability over time.

Detection limits (LoDs) were calculated as 3 times the standard deviation of the normalized background counts when measuring from the catalytically converted zero air. For the MEGAPOLI winter campaign, LoDs ranged from 0.020 to 0.317 µg m^{-3} (0.007–0.238 ppb), whereas they were estimated between 0.020 and 0.330 µg m^{-3} (0.007–0.248 ppb) during the FRANCIPOL intensive campaign. The analytical uncertainty on all data was estimated by taking into account errors on standard gas, calibrations, blanks, reproducibility/repeatability, linearity and relative humidity parameters. The measurement uncertainty was estimated at ±20 % in agreement with previous studies (Gros et al., 2011; Dolgorouky et al., 2012).

2.3.2 NMHC on-line measurements by gas chromatography (GC)

Two different automated gas chromatographs equipped with a flame ionization detector (GC-FID) were used in order to continuously measure light (C_2–C_6) VOCs in ambient air. The AirmoVOC C_2–C_6 analyzer (Chromatotec, Saint-Antoine, France), provided by LSCE, was installed near the PTR-MS at the LHVP site from January to February 2010 (e.g., MEGAPOLI period). An in-depth description of the analyzer, sampling setup and technical information (sampling flows, preconcentration, desorption–heating times, types of traps and columns, etc.) can be found in Gros et al. (2011). For each half-hour analysis, more than 20 VOCs were monitored. A certified standard gas mixture (NPL, National Phys-

ical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK) containing on average 4.00 ppbv of major C_2–C_9 NMHCs was used for calibration procedures. The injections of this standard allowed checking compound retention times, testing the repeatability of atmospheric measurements and calculating average response factors to calibrate all the measured ambient hydrocarbons. Detection limits were in the range of 0.013 (*n*-hexane)–0.060 $\mu g\,m^{-3}$ (*iso*-/*n*-pentanes) (0.004–0.020 ppb). The analytical uncertainties on LSCE measurements were estimated from laboratory tests (i.e., memory effects, repeatability, accuracy of the gas standard) to be ±15 % (Gros et al., 2011).

From March to November 2010 (e.g., FRANCIPOL period), a GC-FID coupled to a thermo-desorption unit was in operation at the Les Halles subway station monitored by the regional air quality network AIRPARIF. Air samples were drawn up at 2.7 m a.g.l. A total of 29 hydrocarbons from C_2–C_9 were measured during this experiment. A full calibration was performed once a month with a standard gas mixture containing only propane during 6 h. As the FID response is proportional to the Effective Carbon Number (ECN) in the molecule, calibration coefficients were calculated for each compound and regularly checked so that they drifted no more than ±5 % (tolerance threshold). In addition, a zeroing was carried out every 6 months using a zero air bottle in order to detect any instability or problem with the GC-FID system. LoDs were assessed at 0.024 $\mu g\,m^{-3}$ for all the selected compounds, except for *n*-hexane (0.013 $\mu g\,m^{-3}$) (0.022–0.004 ppb). We were unable to perform a comprehensive calculation of uncertainties due a lack of sufficient information provided to us by AIRPARIF. Nevertheless, based on previous experimental tests, the NMHC measurements were provided by AIRPARIF with an accuracy of ±15 %, which is the same level of uncertainty as we calculated for the LSCE GC-FID data.

2.3.3 Additional data available

Some ancillary pollutants and parameters were also measured and used as independent tracers with the aim of strengthening the identification of VOC emission sources derived from the receptor modeling.

Black carbon (BC) was measured using a seven-wavelength (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm) AE31 Aethalometer (Magee Scientific Corporation, Berkeley, CA, USA) with a time resolution of 5 min. BC data were acquired by this instrument from 15 January to 10 September 2010. Raw data were corrected using the algorithm described in Weingartner et al. (2003) and Sciare et al. (2011). BC concentrations issued from fossil fuel and wood-burning (BC_{ff} and BC_{wb}, respectively) were assessed in accordance with their own absorption coefficients using the Aethalometer model described by Sandradewi et al. (2008).

Carbon monoxide (CO) measurements were performed using an analyzer based on infrared absorption (42i-TL instrument, ThermoFisher Scientific, Franklin, MA, USA) with a time resolution of 5 min. Nitrogen monoxide and dioxide (NO, NO_2) were measured by chemiluminescence using an AC31M analyzer (Environment SA, Poissy, France) and ozone (O_3) was monitored with an automatic ultraviolet absorption analyzer (41M, Environment SA, Poissy, France). NO, NO_2 and O_3 measurements were provided with a 1 min time resolution by the local air quality network AIRPARIF. In addition, gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) measurements were performed to measure C_3–C_7 OVOCs, including aldehydes, ketones, alcohols, ethers and esters during the MEGAPOLI winter campaign. This instrument has been described in detail by Roukos et al. (2009). As the measurement frequency was different for each analyzer, a common average time was defined to get all datasets on a similar time step of 1 h.

Standard meteorological parameters (such as temperature, relative humidity as well as wind speed and direction) were provided by the French national meteorological service Météo-France from continuous measurements recorded at the Paris-Montsouris monitoring station (14th district – 48°49′ N, 02°20′ E), located about 2 km away from the LHVP site.

In order to determine the air masses' origin, 5-day back trajectories were calculated every 3 h from the PC based version of the HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model (Stein et al., 2015) with Global Data Assimilation System (GDAS) meteorological field data. Back trajectories were set to end at Paris coordinates (49°02′ N, 02°53′ E) at 500 m a.g.l.

2.4 Two combined approaches for characterizing VOC emission sources

2.4.1 Bilinear receptor modeling: PMF tool

Developed about 20 years ago, PMF is an advanced multivariate factor analysis tool widely used to identify and quantify the main sources of atmospheric pollutants. Concerning VOCs, PMF studies have been conducted in urban (e.g., Brown et al., 2007 – Los Angeles, California, USA; Lanz et al., 2008 – Zürich, Switzerland; Morino et al., 2011 – Tokyo, Japan; Yurdakul et al., 2013 – Ankara, Turkey) and rural areas (e.g., Sauvage et al., 2009 – France; Lanz et al., 2009 – Jungfraujoch, Switzerland; Leuchner et al., 2015 – Hohenpeissenberg, Germany). For this current study, the PMF 5.0 software developed by the EPA (Environmental Protection Agency) was used in the robust mode from ambient air VOC measurements from January to November 2010. A more detailed description of this PMF analysis is given in Appendix A.

PMF mathematical theory was extensively described in Paatero and Tapper (1994). Briefly, this statistical method consists in decomposing an initial chemically speciated dataset into factor profiles and contributions. Equation (1)

summarizes this principle in its matrix form:

$$X = G\ F\ +\ E, \quad (1)$$

where X is the input chemical dataset matrix, G is the source contribution matrix, F is the source profiles matrix and E is the so-called residual matrix.

The initial chemical database used for this statistical study contains a selection of 19 hydrocarbon species and masses divided into 10 compound families: alkanes (ethane, propane, *iso*-butane, *n*-butane, *iso*-pentane, *n*-pentane and *n*-hexane), alkenes (ethylene and propene), alkyne (acetylene), diene (isoprene), aromatics (benzene, toluene, xylenes plus C_8 species), alcohol (methanol), nitrile (acetonitrile), aldehyde (acetaldehyde), ketone (acetone) and enones (methyl vinyl ketone, methacrolein and isoprene hydroxy hydroperoxides), which have been measured from 15 January to 22 November 2010 ($n = 6445$ with a 1 h time resolution). This combination of hydrocarbon species and masses is similar to that from Gaimoz et al. (2011) except for *iso*-butene. Each missing data point was substituted with the median concentration of the corresponding species over all the measurements and associated with an uncertainty of 4 times the species-specific median, as suggested in Norris et al. (2014). The proportion of missing values ranges from 19 % (especially for compounds measured by PTR-MS) to 41 % (only for isoprene). This high percentage for isoprene can be mainly explained by analytical problems on GC-FID in July. Despite this limitation, it was decided to take into account this compound as isoprene is a key tracer related to biogenic emissions.

The uncertainty matrix was built upon the procedure described by Norris et al. (2014), adapted from Polissar et al. (1998). This matrix requires the method detection limit (MDL, here in $\mu g\,m^{-3}$) and the analytical uncertainty (u, here in percent) for each selected species. MDLs were calculated as 3σ baseline noise and in some cases were homogenized to keep consistency in uncertainty calculations. Species MDLs were ranged from 0.013 to 0.060 $\mu g\,m^{-3}$ (0.004–0.020 ppb) for NMHCs measured by GC-FID and from 0.020 to 0.330 $\mu g\,m^{-3}$ (0.007–0.248 ppb) for VOCs measured by PTR-MS. Their analytical uncertainties were, respectively, estimated at 15 and 20 % and kept constant over the experiments.

Single-species additional uncertainties were also calculated using an equation-based on the signal-to-noise (S/N) ratio. As a first approach, Paatero and Hopke (2003) suggested categorizing a species as "bad" if the S/N ratio was less than 0.2, "weak" if it was between 0.2 and 2 and "strong" if it was greater than 2. Bad variables are excluded from the dataset, weak variables get their uncertainties tripled while uncertainties of strong variables stay unchanged. Here, all species exhibited a S/N ratio greater than 3, except for isoprene which had a ratio of 1.7 due to its 41 % missing values recorded. To address this lack of isoprene data, several empirical tests (e.g., simulating an averaged seasonal/diurnal cycle of isoprene or increasing the analytical uncertainty of raw data from 15 to 30 %) were conducted within PMF simulations with the aim of better modeling the variability of this compound. As a consequence of these tests, no significant improvement on the quality of modeling isoprene was observed. Finally, isoprene is still categorizing as strong here. In addition to isoprene, acetonitrile exhibited a S/N ratio less than 3 (S/N ratio of 2.7). It was the only VOC to be defined as weak because it may be eventually contaminated with local emissions from laboratory exhausts (although visible spikes of acetonitrile were excluded from the initial dataset). Keeping in mind these limitations for isoprene and acetonitrile, it was decided to include these two compounds into the PMF model because they are considered relevant tracers for biogenic and wood-burning activities, respectively. ΣVOC was defined as "total variable" and automatically categorized as weak to lower its influence in the final PMF results. No optional extra modeling uncertainty was applied here.

All the Q values (Q_{true}, Q_{robust}, $Q_{expected}$), scaled residuals, predicted vs. observed concentrations interpretation and the physical meaning of factor profiles were investigated to determine the optimum number of factors. Although some mathematical indicators pointed towards a five-factor solution, a source mixing solvent use activities, natural gas and background emissions was detected. In order to split each emission source individually, the six-factor solution was then investigated and chosen in terms of interpretability and fitting scores. More technical details are reported in Appendix A, Sect. A2.

PMF output uncertainties were estimated using two error estimation methods starting with DISP (dQ-controlled displacement of factor elements) and finally processing to BS (classical bootstrap). The DISP analysis results were considered validated: no error could be detected and no drop of Q was observed. As no swap occurred, the six-factor PMF solution was considered sufficiently robust to be used. Bootstrapping was then carried out, executing 100 iterations, using a random seed, a block size of 874 samples and a minimum Pearson correlation coefficient (R value) of 0.6. All the modeled factors were well reproduced through this bootstrap technique over at least 88 ± 2 % of runs, hence highlighting their robustness. A low rotational ambiguity of the reconstructed factors was found by testing different degrees of rotations of the solution using the F_{peak} parameter ($F_{peak} = 0.1$).

2.4.2 Determination of source profiles from near-field observations

As emphasized in Paatero and Tapper (1994), a PMF analysis does not require a priori knowledge on the chemical nature of factor profiles. To help strengthen the identification of VOC emission sources derived from this statistical tool, near-field additional measurements (at limited source points) were worthwhile. These in situ observations were performed

close to specific local emission sources in real conditions as far as possible. They aim at providing chemical fingerprints (considered as reference speciation profiles) of three significant VOC sources representative within the Paris area: road traffic (i), residential wood-burning (ii) and domestic natural gas consumption (iii). The speciated profiles of these different anthropogenic sources and their representativity are given here. All the technical details of these experiments are reported in Sect. S2 in the Supplement.

Highway tunnel experiment

Road traffic was considered to be one of the most significant sources of primary hydrocarbons in many megacities (Seoul – Na, 2006; Los Angeles – Brown et al., 2007; Zürich – Lanz et al., 2008), including Paris (Gros et al., 2007, 2011; Gaimoz et al., 2011). The accurate characterization of the vehicle fleet footprint is therefore important. Consequently, near-field VOC measurements (within the PRIMEQUAL–PREQUALIF program) were conducted inside a highway tunnel located about 20 km southeast of inner Paris center in autumn 2012.

This first experiment has the advantage of supplying a realistic assessment of the average chemical composition of vehicular emissions, as these in situ measurements were performed under on-road real driving conditions. Most of VOCs emitted from road traffic are representative of local primary emissions (due to their relatively short lifetimes). Photochemical reactions leading to changes in the initial composition of the air and to the formation of secondary products can be considered of minor importance.

VOC levels during traffic jam periods (07:00–09:00 and 17:30–19:00 LT) were considered as the most representative values of vehicular emissions. In order to omit any local background, nighttime values (as suggested in Ammoura et al., 2014) were subtracted from the peak VOC concentrations. The mass contribution of 19 selected compounds was calculated and reported in Fig. 2. Each compound is expressed in terms of weight out of the weight (w/w) of the total VOC (TVOC) mass. The two predominant species measured inside the highway tunnel were toluene (19.4 %, 27.1 µg m^{-3} (7.1 ppb) on average) and *iso*-pentane (18.6 %; 26.0 µg m^{-3} (8.7 ppb)). The next most abundant VOCs were aromatics (benzene, C_8) and oxygenated compounds (acetaldehyde and methanol) accounting for 5.0 to 10.0 % (5–9 µg m^{-3}) (1.1–4.6 ppb). In addition, significant contributions of light alkenes (ethylene, propene, acetylene; 3.3–4.5 %; 4.6–6.2 µg m^{-3}) (4.2–5.4 ppb) and alkanes (such as butanes, *n*-pentane, *n*-hexane, methyl alkanes) were also noticed. These observations were found to be consistent with the literature (Na, 2006; Araizaga et al., 2013, concerning NMHCs and Legreid et al., 2007, for OVOCs measurements) and more importantly with the study from Touaty and Bonsang (2000), for which *iso*-pentane, ethene, acetylene, propene and *n*-butane were considered as the major aliphatic compounds observed in the same highway tunnel in August 1996 (aromatics and OVOCs were not measured during this study).

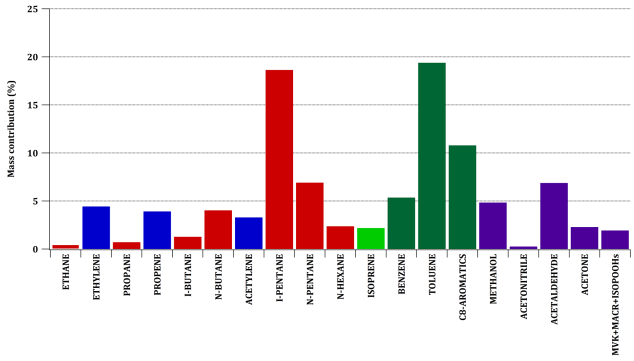


Figure 2. Average highway tunnel profile (in mass contribution, %) assessed from traffic peaks concentrations and subtracted from nighttime values. Red, blue, light/dark green and purple bars correspond to alkanes, alkenes-alkynes, isoprene/aromatics and oxygenated species, respectively.

Fireplace experiment

Residential wood-burning activities have been shown to be a significant source of (O)VOCs to local indoor and outdoor air pollution during winter months in urban areas (Evtyugina et al., 2014). Currently, only a few studies about the characterization of VOCs from wood-burning have been conducted in Europe (Gustafson et al., 2007; Gaeggeler et al., 2008). After being subject to lively debates within the Île-de-France region, an in-depth investigation of this source would therefore appear necessary to better understand its emission specificities and its potential impacts on atmospheric chemistry.

In order to complete the information on wood-burning activities, VOC measurements (within the CORTEA–CHAMPROBOIS program) were performed at a fireplace facility located ∼ 70 km northeast of the inner Paris center in March 2013. On-line (PTR-MS) and off-line (sampling flasks analyzed later on at the laboratory with a GC-FID) measurements were performed. These in situ observations represent a more qualitative (predominant species identification) than quantitative approach as the resulting speciation profile is based on a limited number of data. As illustrated in Fig. 3, 19 VOC species could be detected. C_2 hydrocarbons (ethylene, acetylene), C_6–C_8 aromatics (benzene, xylenes) and oxygenated species (methanol, acetaldehyde and acetone) can be considered as predominant compounds from domestic wood-burning. This finding is still consistent with intensive field studies of wood-burning performed in Europe (Barrefors and Petersson, 1995; Gaeggeler et al., 2008; Evtyugina et al., 2014; Nalin et al., 2016).

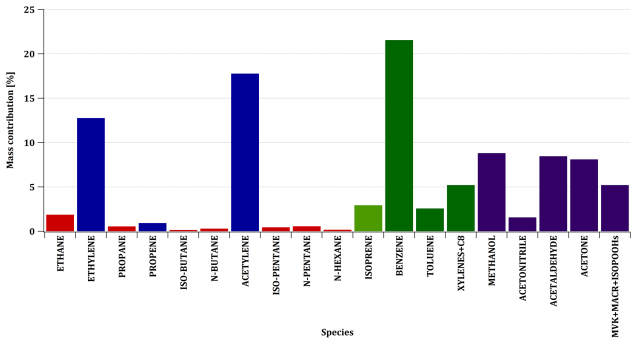


Figure 3. Average VOC fingerprint (in mass contribution, %) from domestic biomass burning obtained during the fireplace experiment. Red, blue, light/dark green and purple bars correspond to alkanes, alkenes-alkynes, isoprene/aromatics and oxygenated species, respectively.

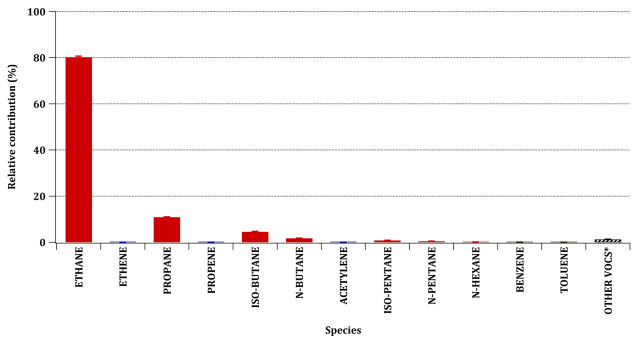
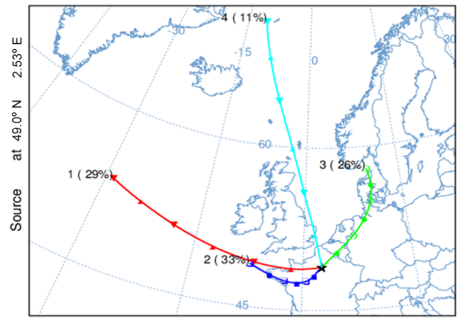


Figure 4. Average chemical composition of natural gas used in Paris. *Other VOCs include heavier alkanes (e.g., cyclopentane/hexane, dimethyl butanes) and butenes in lower proportions. Whiskers correspond to error bars (1σ).

Natural gas experiment

Natural gas is predominately composed of methane (CH_4) accounting for at least 80 % of the total chemical composition. It is also a mixture of other pollutants including lightweight VOCs and lower paraffins (approximately 10 % by volume).

In a first approach to determine the speciation profile from natural gas used in Paris, near-field samplings were performed from a domestic gas flue using three stainless-steel flasks, which have been analyzed by GC-FID at the laboratory. Main results (Fig. 4) show a large dominance of alkanes, such as ethane (∼ 80 %), propane (∼ 11 %) and heavier hydrocarbons (like butanes, pentanes) ranging from 4.5 to 0.4 %. Ethane and propane therefore appear as a significant profile signature of natural gas leakages (Passant, 2002).



Cluster CL no.	Air mass origins	Year (J-N)	Winter	Spring	Summer	Autumn
CL no. 1	LRT (West)	29 %	24 %	25 %	32 %	32 %
CL no. 2	SRT (West)	33 %	29 %	25 %	41 %	33 %
CL no. 3	Continental influences (NE)	26 %	34 %	39 %	19 %	22 %
CL no. 4	North	11 %	13 %	11 %	8 %	12 %

LRT: Long Range Transport
SRT: Short Range Transport

Figure 5. Average trajectories obtained after clustering analysis and the relative proportion of clusters (%) over the year and per season.

3 Results and discussions

3.1 Meteorological conditions and air-mass origins

Meteorological parameters (e.g., temperature, relative humidity, rainfall, sun exposure, boundary layer height, wind speed and direction) are known to be key factors governing seasonal and diurnal variations of air pollutant levels.

Air temperatures observed during the campaign were comparable to standard values determined by the French national meteorological service Météo-France (2015, available at http://meteofrance.com), however with an uncommon cold wintertime (Bressi et al., 2013 – Fig. S1a). Temperatures recorded in January and February 2010 were, respectively, between −2 and −3.5 °C below normal values (see Sect. S3 in the Supplement). Extreme unusual cold-air outbreaks and a few snow flurries affected the Paris region, thus explaining higher temperature anomalies during that period. Levels of hours of sunshine and rainfall were globally consistent with standard values, however with some discrepancies in winter/autumn and spring, respectively (Fig. S3). In addition, atmospheric boundary layers showed seasonal changes with mean heights up to ∼ 800 m in winter and up to 1600 m in spring and summer occurring during the afternoon (see Sect. S4 in the Supplement). These average seasonal heights are expected to play a key role in pollutant dispersion and consequently impact ambient VOC concentrations.

For the year 2010, Paris was mainly influenced by air masses coming from the west (62 %) and usually associated with clean marine air influences from the Atlantic Ocean (see Fig. 5). They are typically representative of local and regional pollution conditions, as already observed in Gros et al. (2011), Gaimoz et al. (2011), Dolgorouky et al. (2012) and Petit et al. (2015). To a lesser extent, Paris can be affected by northeast air masses (26 %) originating from east-

Table 1. Statistical summaries ($\mu g\,m^{-3}$) of selected VOC concentrations measured at urban background sites. Statistics were calculated from hourly mean data, initially obtained every 30 min (ethane > isoprene) and every 5 to 10 min (for aromatics and OVOCs). These measurements were undertaken from 15 January to 22 November 2010 (∼ 10 months). A conversion factor is provided here to convert VOC concentrations ($\mu g\,m^{-3}$) into (ppb) mixing ratios.

	Species	Conversion factor	Minimum	25th percentile	Median	Mean	75th percentile	Maximum	σ
Alkanes	Ethane	1.25	0.83	3.07	4.14	4.56	5.42	26.31	2.26
	Propane	1.83	0.23	1.63	2.44	2.78	3.45	25.64	1.80
	Iso-butane	2.42	0.23	1.12	1.58	1.96	2.30	23.52	1.51
	N-butane	2.42	0.40	1.88	2.69	3.35	3.93	56.10	2.88
	Iso-pentane	3.00	0.25	1.25	1.82	2.24	2.68	25.81	1.65
	N-pentane	3.00	0.10	0.58	0.85	1.04	1.28	12.04	0.76
	N-hexane	3.58	0.06	0.27	0.40	0.49	0.59	4.25	0.34
Alkenes	Ethylene	1.17	0.04	0.81	1.25	1.55	1.92	14.04	1.14
	Propene	1.75	0.09	0.37	0.53	0.64	0.78	5.93	0.44
Alkyne	Acetylene	1.08	0.04	0.29	0.48	0.68	0.81	7.39	0.64
Diene	Isoprene	2.83	0.08	0.13	0.19	0.26	0.31	1.74	0.22
Aromatics	Benzene	3.25	0.04	0.62	0.89	1.05	1.26	7.60	0.66
	Toluene	3.83	0.12	1.79	2.46	3.29	3.68	34.56	2.86
	Xylenes + C_8	4.42	0.26	1.58	2.19	2.76	3.25	21.84	1.97
Alcohol	Methanol	1.33	0.86	3.66	4.83	5.89	6.83	39.29	3.89
Nitrile	Acetonitrile	1.71	0.10	0.30	0.40	0.71	0.67	31.87	1.09
Aldehyde	Acetaldehyde	1.83	0.54	2.02	2.71	3.17	3.71	15.04	1.83
Ketone	Acetone	2.42	0.73	3.05	4.33	4.87	5.79	22.24	2.64
Enone	MVK + MACR	2.92	0.05	0.30	0.48	0.65	0.77	6.27	0.59

ern France, the Benelux area, northern Germany and indicative of continental imports of long-lived pollutants (Gaimoz et al., 2011). Air masses coming from the west are generally observed in summer and autumn (32–41 %), whereas northeast air masses are found to be significant in winter (34 %) and most frequently in spring (ca. 40 %), due to the stagnation of an anticyclone surrounding the British Isles (monthly weather report for Paris and its surroundings during April 2010, Météo-France) during that period.

3.2 VOC concentration levels in ambient air

The main results of descriptive statistics for all the measured VOCs (from both GC-FID and PTR-MS instruments) on the whole sample set were summarized in Table 1. The average composition of VOCs was mainly characterized by oxygenated species (0.7–5.9 $\mu g\,m^{-3}$ (0.4–4.4 ppb); 36.5 % of the TVOC mass), alkanes (0.5–4.6 $\mu g\,m^{-3}$ (0.1–3.7 ppb); 39.1 %) followed by aromatics (1.1–3.3 $\mu g\,m^{-3}$; 16.9 % (0.3–0.9 ppb)) and to a lesser extent by alkenes, alkynes and dienes (0.3–1.6 $\mu g\,m^{-3}$ (0.1–1.3 ppb); 7.5 %). Both alkanes and OVOCs significantly contribute up to 75 % of the TVOC concentrations. With ethane (10.9 %, 4.6 $\mu g\,m^{-3}$ (3.7 ppb) on average) being the main alkane, methanol (14.0 %, 5.9 $\mu g\,m^{-3}$ (4.4 ppb)) and acetone (11.6 %, 4.9 $\mu g\,m^{-3}$ (2.0 ppb)) are considered to be the two major oxygenated compounds measured in this study. This conclusion is in agreement with previous VOC measurements performed in downtown Paris in 2007 (Gros et al., 2011).

The comparison between these average ambient levels and VOC measurements reported in the literature for different urban areas is restricted here to PTR-MS data as they constitute the most original dataset of this study. Most atmospheric studies were indeed conducted in urban metropolitan areas by investigating only NMHC measurements.

Table 2 summarizes PTR-MS data collected during the intensive experiment together with average VOC levels reported in ppb from other cities around the world. For the Paris megacity, a significant decrease in VOC concentrations was observed between spring 2007 and spring 2010 (from −53.8 % for xylenes and C_8 aromatics to −25 % for benzene and MVK + MACR + ISOPOOHs), except for methanol and acetaldehyde (+11.8 %, +35.7 %, respectively). These differences in aromatic concentration levels are consistent with decreasing downward trends of NMHC recorded during springtime in Paris (Waked et al., 2016). We note that the study of Waked et al. (2016) on VOC trends in Paris only concerns NMHC and not oxygenated species. As these OVOCs are significantly impacted by biogenic and secondary sources, it is not surprising to observe a different variation between 2007 and 2010.

Table 2. Comparison of mean concentrations of selected VOCs (measured by PTR-MS) with ambient levels observed in the literature from different urban atmospheres. All average values are reported in parts per billion.

VOCs measured by PTR-MS (m/z)	Paris[a] (*P.*) Jan–Nov (*spring*) 2010	Paris[b] spring 2007	Barcelona[c,1] winter 2009	London[d] (*P.*) Oct 2006 (*2010*)	Mohali[e] (*P.*) May 2012 (*2010*)	Mexico City[f] (*P.*) Mar 2006 (*2010*)	Beijing[g] (*P.*) Aug 2005 (*2010*)	Houston[h] (*P.*) Aug–Sep 2000 (*2010*)
Methanol (*33.0*)	4.5 (*6.6*)	5.9	NA	NA (*3.3*)	38 (*5.3*)	NA (*1.6*)	11.7 (*2.8*)	10.8 (*3.9*)
Acetonitrile (*42.0*)	0.7 (*1.2*)	0.4	0.2–0.5	0.3 (*0.2*)	1.4 (*0.5*)	0.3–1.4 (*0.2*)	NA (*0.3*)	0.5 (*0.5*)
Acetaldehyde (*45.0*)	1.8 (*1.9*)	1.4	0.8–1.7	3.6 (*1.5*)	6.7 (*1.7*)	3.0–12.0 (*1.1*)	3.6 (*1.1*)	3.4 (*1.5*)
Acetone (*59.0*)	2.1 (*2.5*)	3.0	1.1–1.6	1.6 (*2.2*)	5.9 (*2.1*)	NA (*1.7*)	4.4 (*1.6*)	4.0 (*2.1*)
MVK + MACR + ISOPOOHs (*71.0*)	0.2 (*0.2*)	0.3	0.07–0.12	NA (*0.2*)	NA (*0.1*)	NA (*0.1*)	0.3–0.6 (*0.2*)	0.8 (*0.2*)
Benzene (*79.0*)	0.3 (*0.3*)	0.4	0.2–0.6	0.1 (*0.4*)	1.7 (*0.3*)	NA (*0.3*)	NA (*0.2*)	0.6 (*0.3*)
Toluene (*93.0*)	0.9 (*0.9*)	1.4	0.8–2.7	1.9 (*0.9*)	2.7 (*0.8*)	3.0–28.0 (*0.6*)	1.0–4.0 (*0.5*)	0.8 (*0.9*)
Xylenes + C_8 (*107.0*)	0.6 (*0.6*)	1.3	0.9–3.4	0.2 (*0.7*)	2.0 (*0.7*)	NA (*0.4*)	NA (*0.4*)	0.6 (*0.6*)

[a] This study (values in brackets from VOC measurements performed during the same sampling period of the other urban studies are given for comparison). (P.) denotes Paris. [b] Gros et al. (2011). [c] Seco et al. (2013). [d] Langford et al. (2010). [e] Sinha et al. (2014). [f] Fortner et al. (2009) – values estimated from graphs. [g] Shao et al. (2009). [h] Karl et al. (2003). [1] A full comparison was not possible because no data were available between 16 February and 24 March 2010. NA: non-available data.

Among selected species, benzene (as a carcinogenic agent) is one of the few regulated VOCs. According to the directive 2000/69/EC (2000), the annual mean benzene concentration in ambient air should not exceed 5 µg m^{-3} (1.5 ppb). Background levels of benzene were relatively stable in recent years, with an annual average concentration of 1.1 µg m^{-3} (0.3 ppb) (Airparif, 2015).

Average VOC concentrations were also calculated in line with sampling periods of the other European and global studies over different years (see Table 2). In this study, measured VOC levels were in the range of those found within some European cities (Barcelona and London – from 0.1 to 2.1 ppb concentration differences). However, average VOC levels observed in Paris were significantly lower than those measured in Houston (USA – from 0.1 to 6.9 ppb concentration differences) and more particularly in Beijing (China – from 2.5 to 8.9 ppb), in Mexico City (Mexico – from 0.1 to 27.4 ppb) and in Mohali (India – from 0.9 to 32.7 ppb).

3.3 Seasonal and diurnal variations

The variability in VOC concentration levels is controlled by a combination of factors including source strengths (e.g., emissions), dispersion and dilution processes as well as photochemical reaction rates with OH radicals and other oxidants (Filella and Peñuelas, 2006). Variations of selected trace gases (nitrogen / carbon monoxide, NO / CO – Fig. 6) and VOCs illustrating contrasting emission sources and atmospheric lifetimes were analyzed at different timescales. As (O)VOCs measured by PTR-MS constitute the most original data of this study (and represent ∼ 37 % of the TVOC mass); a discussion on their variations (Fig. 7) and their respective sources is given here. For information, an overview of seasonal and diurnal profiles of lighter hydrocarbons (C_2–C_6) measured by GC-FID is reported in Sect. S6 in the Supplement.

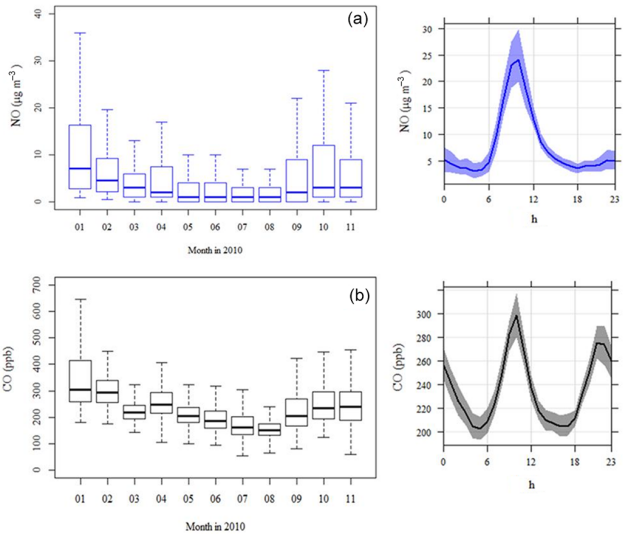


Figure 6. Left: monthly box and whisker plots of NO **(a)** and CO **(b)** expressed in µg m^{-3} and ppb, respectively. Solid lines represent the median concentration and the box shows the interquartile range (IQR). The bottom and top of the box depict the 25th (the first quartile) and the 75th (the third quartile) percentile. The ends of the whiskers correspond to the lowest and highest data still within 1.5 times the IQR of Q1 and Q3, respectively. Right: diurnal variations of NO and CO averaged over the whole sampling period. Time is given as local time. Lines correspond to hourly means and shaded areas indicate the 95 % confidence intervals of the mean.

Known as combustion tracers (traffic / wood-burning), nitrogen monoxide (NO) and carbon monoxide (CO) exhibit higher median concentrations during winter and in late autumn, while lower concentrations appear in summer (Fig. 6a, b). These low levels can be explained by greater photochemical reaction rates (linked to higher solar radiation) combined with a stronger vertical atmospheric mix-

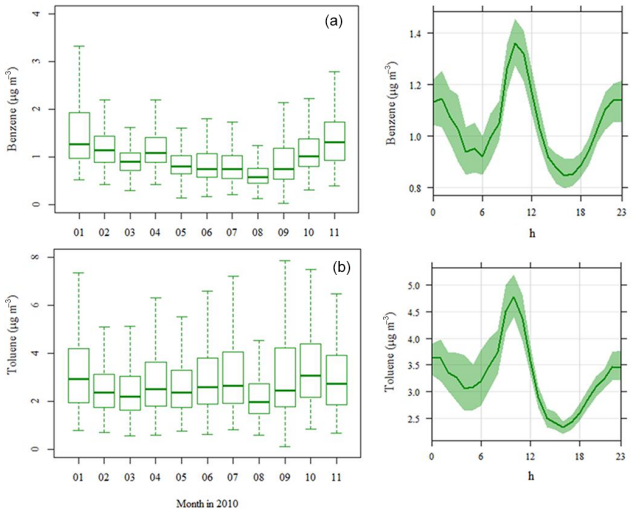


Figure 7.

ing compared to the other seasons. Another explanation of this variability is the increase in NO and CO emissions due to home heating fuels consumed in winter. NO concentrations are significantly enhanced between 06:00 and 12:00 LT (with the maximum around 09:00 LT). Contrary to NO, the diurnal pattern of CO is characterized by a double wave profile with an initial peak at 07:00–10:00 LT (maximum at 09:00 LT) and a second one at the end of the afternoon between 16:00 and 21:00 LT. These increases typically correspond to morning and evening rush-hour traffic periods, as previously observed in Ammoura et al. (2014). The evening peak is smaller in magnitude than the morning one partly due to a higher planetary boundary layer (PBL) height in the afternoon (leading to dispersion and dilution processes) and to more disperse traffic periods. After 21:00 LT, CO levels stay quite high (240–260 ppb) due to several factors: ongoing emissions (traffic and wood-burning activities), lower photochemical reactions and atmospheric dynamics (the shallower boundary layer leads to more accumulation of CO (and other co-emitted species)). The evening event is not observed for NO as during this time ozone (O_3) presents its highest concentrations, leading to the titration of NO.

Good correlations between CO and some alkanes (*iso*-/*n*-pentane, *n*-hexane), alkenes (ethylene, propene), acetylene and aromatics (benzene, toluene and xylenes plus C_8) were found when considering a Pearson's correlation coefficient r greater than 0.6. All these compounds follow a similar seasonal and diurnal pattern, indicating that they share some or almost all common sources related to anthropogenic combustion processes (e.g., road traffic and/or wood-burning). These observations are in agreement with the conclusions from Gros et al. (2011) and Gaimoz et al. (2011).

With atmospheric lifetimes from a few hours to several days, oxygenated species (OVOCs) are emitted from primary sources, mainly of biogenic origins, and significant

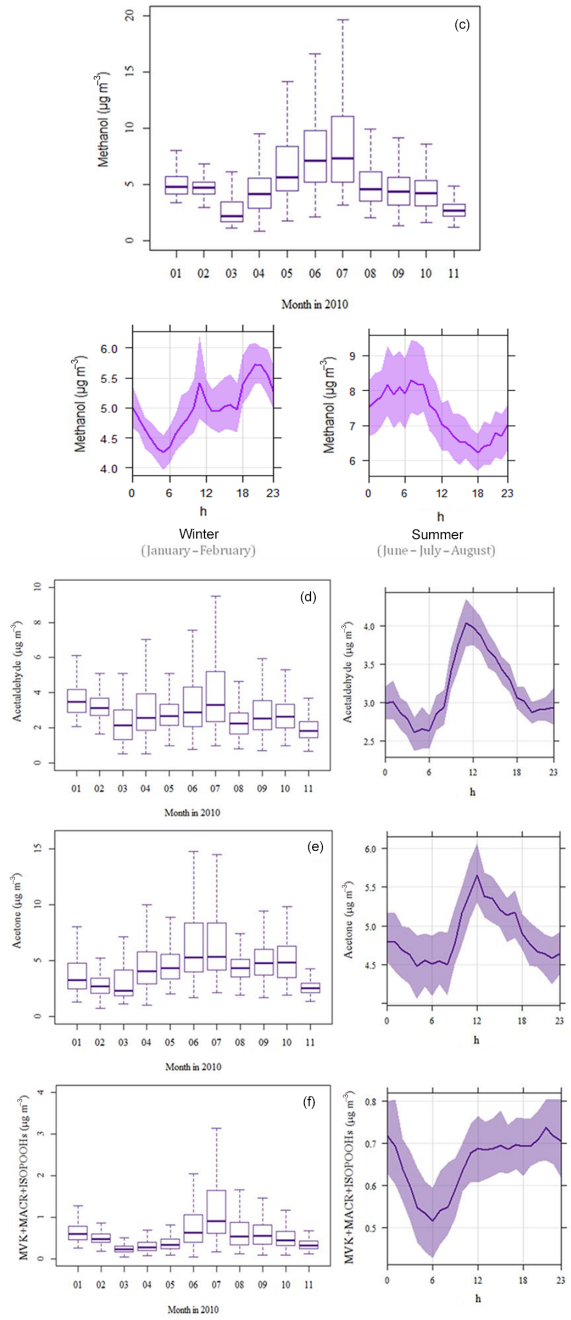


Figure 7. Left: monthly box and whisker plots of benzene **(a)**, toluene **(b)**, methanol **(c)**, acetaldehyde **(d)**, acetone **(e)** and MVK + MACR + ISOPOOHs **(f)** expressed as $\mu g\,m^{-3}$. Solid lines represent the median concentration and the box shows the IQR. The bottom and top of the box depict the 25th (the first quartile) and the 75th (the third quartile) percentile. The ends of the whiskers correspond to the lowest and highest data still within 1.5 times the IQR of Q1 and Q3, respectively. Right: diurnal variations of (O)VOCs averaged over the whole sampling period. Time is given as local time. Lines correspond to hourly means and shaded areas indicate the 95 % confidence intervals of the mean.

secondary sources related to the oxidation of hydrocarbons. High concentration levels of OVOCs (for instance, methanol) and CO were observed during winter months (the season with coldest temperatures and where wood-burning-related activities can play an important role). The low height of the PBL is also a relevant factor to consider as it can lead to the stagnation and the accumulation of VOC species into the troposphere during that season. In addition, significant OVOC levels were observed from April to September. In springtime, elevated baseline levels were measured when the Paris region was mostly influenced by northeast influences (see Fig. 5), suggesting that they partly depended on continental imported and already processed air masses. Biogenic emissions indeed contributed to high OVOC concentrations during this season and in summer.

Methanol is usually released into the atmosphere by vegetation and man-made activities contributing to a relatively high background levels during most of the year. This compound displays a specific diurnal pattern depending on the season and atmospheric dynamics (see Sect. S4 in the Supplement). In winter, methanol shows a double wave profile with two peaks at 10:00–11:00 and 19:00–20:00 LT (see Fig. 7c, bottom left), suggesting the influence of anthropogenic activities (e.g., road traffic, wood-burning sources). A slight delay (1–2 h) is observed for methanol in comparison to other primary species (for instance, aromatics). In summer, methanol is characterized by high concentrations during night hours (00:00–06:00 LT), followed by a significant decrease until the early afternoon and another increase from 18:00 LT to midnight (Fig. 7c, bottom right). This nighttime maximum of methanol has already been observed in urban environments, however, with no clear explanation (Solomon et al., 2005). This diurnal cycle can possibly be interpreted as the accumulation of species concentrations during the night from a local source under a shallow inversion layer, which is decreasing when the PBL is increasing (as dilution and dispersion processes are occurring). However, the corresponding nighttime source has not been yet identified.

With a relatively short lifetime (~ 9 h), acetaldehyde shows a diurnal cycle fairly comparable to acetone (Fig. 7d, e). Lower concentrations were observed during the night and from 18:00 LT. Average levels increase from sunrise to a maximum at noon and slightly decrease in the afternoon. For these two OVOC species, the reduction of concentrations does not occur in the same way. From 12:00–18:00 LT, average acetaldehyde concentrations are linearly decreasing ($\sim 1.0\,\mu g\,m^{-3}$ or 0.5 ppb) while mean acetone levels show a slower decline rate ($\sim 0.5\,\mu g\,m^{-3}$ or 0.25 ppb) with a tiny raise at 17:00 LT. This finding depends on their emission sources and strengths (e.g., biogenic, solvent use), but also on their respective photochemical reaction rates ($1.5 \times 10^{-11}\,cm^3\,molecule^{-1}\,s^{-1}$ for acetaldehyde and $1.8 \times 10^{-13}\,cm^3\,molecule^{-1}\,s^{-1}$ for acetone) (Atkinson et al., 2006). As acetone has a relatively long atmospheric lifetime (~ 68 days), concentration levels are often more homogeneous.

Finally, methyl vinyl ketone, methacrolein and isoprene hydroxy hydroperoxides (MVK + MACR + ISOPOOHs), three secondary products of isoprene photo-oxidation (as good indicators of biogenic activities), exhibit high levels in the late afternoon due to the oxidation of daytime isoprene. The formation of these compounds mostly occurs in summer, but also in winter (Fig. 7f). This fact could eventually be related to anthropogenic activities such as wood-burning (see Sect. 2.4.2, Fig. 3).

3.4 Source apportionment

3.4.1 Motor vehicle exhaust factor

The speciation profile of Factor 1 (see Fig. 8a) exhibits high contributions of alkanes, such as pentanes (*iso-/n-*) and *n*-hexane with on average $\sim 50\,\%$ of their variabilities explained by this factor. Aromatic compounds (toluene, xylenes plus C_8, benzene; $\sim 35\,\%$) and light alkenes (ethylene, propene), which are considered as typical combustion products, are also the predominant species in this factor.

To evaluate the relevance of this factor, a comparison between speciated profiles from tunnel measurements (Fig. 2) and PMF simulations was done and is reported in Fig. 9. Traffic profiles are in general coherent and consistent amongst themselves, thus allowing to label this factor as a motor vehicle exhaust source. Indeed, a good agreement is observed between these two profiles for the major species such as *iso-/n-*pentane, toluene, ethylene and propene. Instead, significant differences in mass contributions for ethane (almost a factor of 10), acetylene (considered as a key combustion compound emitted from traffic not identified in the PMF profile), isoprene (represented by evaporative sources) and oxygenated species were found. These differences can potentially be explained by several reasons. Firstly, the proportion of VOC emitted from traffic may be different depending upon the types of vehicles/engines/fuels (Montero et al., 2010). VOC emissions can also be dependent on the use of vehicles (age, maintenance), driving situations and thermal conditions (hot soak). Secondly, the vehicle fleet composition is different in the center of Paris and in the highway tunnel. Although the proportion of passengers cars and light duty vehicles (LDVs) accounts for 60–90 % of the total composition of the fleet in circulation in both cases, the share of two-wheelers and heavy goods vehicles can be different. Indeed, heavy vehicles are subject to traffic limitations prohibiting their entry in Paris, whereas they are allowed in the highway tunnel (5 %). The proportion of two-wheelers is significant in Paris (10–20 %) (Airparif, 2013) while they represent less than 2 % of the total vehicles in the tunnel. Finally, PMF artefacts cannot be excluded. We suppose that the contribution of ethane in the motor vehicle exhaust factor is overestimated (same as the wood-burning factor) at the expense

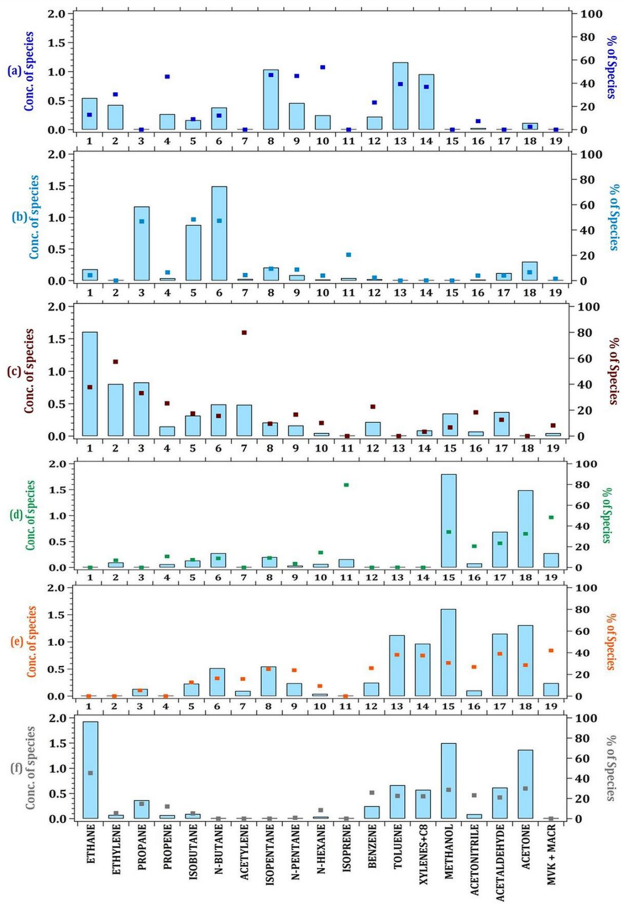


Figure 8. Source composition profiles of the six-factor PMF solution. The concentrations ($\mu g\,m^{-3}$) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a pale blue bar and a color box, respectively. **(a)** F1 – motor vehicle exhaust; **(b)** F2 – evaporative sources; **(c)** F3 – wood-burning; **(d)** F4 – biogenic; **(e)** F5 – solvent use; **(f)** F6 – natural gas and background.

of the mixed natural gas and background source (for which ethane contributions seem to be underestimated).

Factor 1 displays fair correlations with nitrogen monoxide/dioxide (NO / NO_2), carbon monoxide (CO) and black carbon (from its fossil fuel fraction), which are known to be relevant vehicle exhaust markers ($0.53 < r < 0.64$). The average contribution of this factor is rather stable throughout the year ($5.8\,\mu g\,m^{-3}$; see Fig. 10, panel 1 and Sect. S7 in the Supplement). A smaller contribution is found during winter ($3.2\,\mu g\,m^{-3}$), whereas the highest emissions from motor vehicle exhaust occur in autumn ($8.6\,\mu g\,m^{-3}$ on average) with a contribution of up to $10.1\,\mu g\,m^{-3}$ in September. This seasonal cycle has already been observed and described in Bressi et al. (2014) for the road traffic source of fine aerosols in Paris. The diurnal variation of this source is characterized by a double wave profile with an initial increase at 07:00–10:00 LT and a second increase at the end of the afternoon between 16:00 and 19:00 LT. These increases correspond to morning and evening rush-hour traffic periods. After 21:00 LT, the absolute contributions of this factor stay quite high ($7.0–8.0\,\mu g\,m^{-3}$) due to several factors: ongoing emissions (until midnight), lower photochemical reactions and atmospheric dynamics (the shallower boundary layer leads to more accumulation of pollutants at night). Lower contributions are generally displayed during late mornings/early afternoons and at night. This reduction in factor contributions could be mainly explained by dilution and OH oxidation processes of more reactive species, which are not being balanced by additional vehicular emissions. This pronounced cycle has already been reported in previous studies (Gaimoz et al., 2011, and references therein). The temporal source strength variation is usually much more pronounced during weekdays than the weekend.

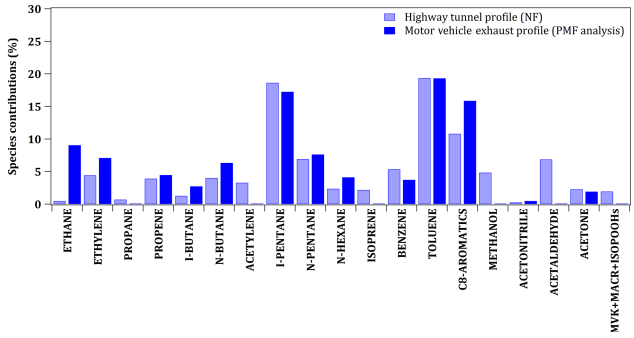
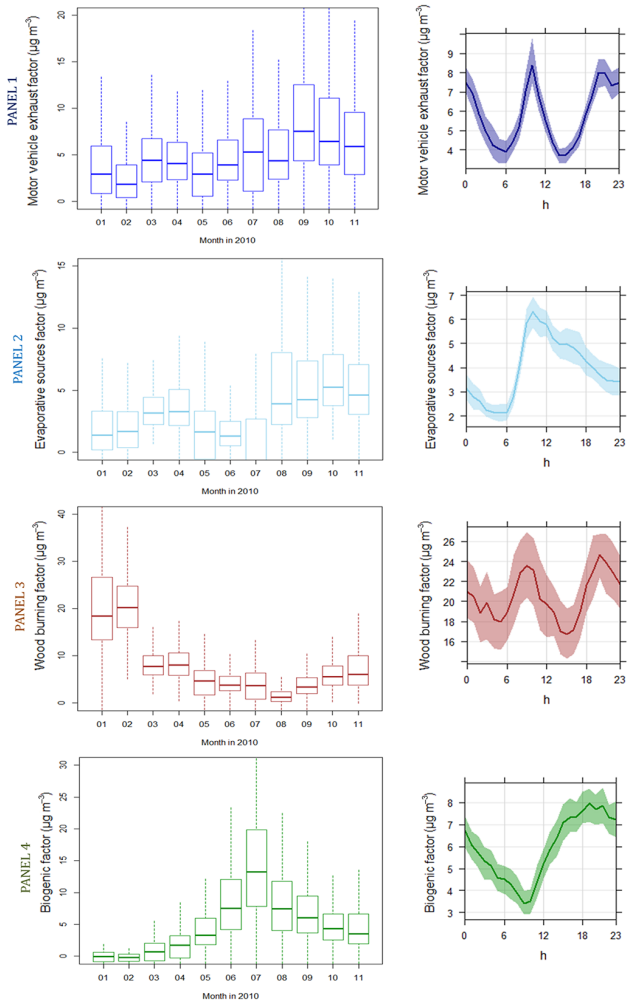


Figure 9. Comparison of speciated profiles issued from the highway tunnel experiment and PMF simulations (F1 – motor vehicle exhaust). The species contributions are expressed in percent. NF = near-field.

3.4.2 Evaporative sources factor

The profile of Factor 2 (see Fig. 8b) exhibits a high contribution from propane and *iso*-/*n*-butanes, with more than 47 % of their variabilities explained by this factor. It was already identified by Gaimoz et al. (2011) and is used here as reference profile from gasoline evaporation emissions (including storage, extraction and distribution of gasoline or liquid petroleum gas (LPG)). The generic term "evaporative sources" is here used to take into account these types of evaporative emissions. Factor 2 also includes a significant proportion of isoprene (20 %). This finding is still consistent with the conclusions of Borbon et al. (2001), which have shown that traffic activities emit a small amount of isoprene. In the same way, oxygenated compounds (acetaldehyde (4 %), acetone (6.6 %)) were found in fugitive evaporative emissions in agreement with what was observed during the highway tunnel experiment (see Fig. 2).

Among independent tracers used, only NO displays a fair agreement with this factor ($r = 0.35$). A correlation between F2 and F1 can also be noted ($r = 0.36$), thus indicating that these two factors are related to a common source (e.g., road



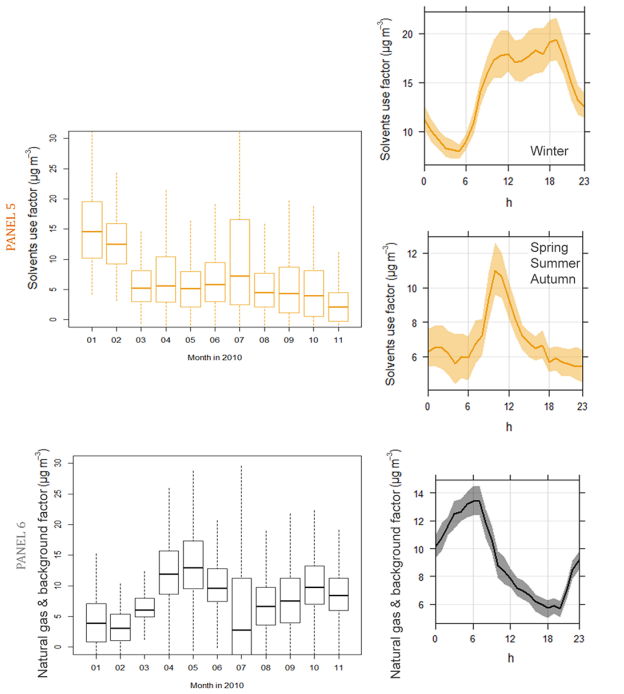


Figure 10. Left: monthly box and whisker plots of modeled sources from the six-factor solution. Concentration levels are expressed in $\mu g\,m^{-3}$. Solid lines represent the median concentrations and the box shows the IQR. The bottom and top of the box depict the 25th (the first quartile) and the 75th (the third quartile) percentile. The ends of the whiskers correspond to the lowest and highest data still within 1.5 times the IQR of Q1 and Q3, respectively. Right: diurnal variations of the resolved PMF factors. Time is given in local time. Lines correspond to hourly means and shaded areas indicate the 95 % confidence intervals of the mean.

Figure 10.

traffic). This source is in the range of $\sim 3.9\,\mu g\,m^{-3}$ over the whole studied period (see Fig. 10, panel 2). The annual trend of F2 seems to be consistent with the motor vehicle exhaust factor (F1), even though its monthly change remains ambiguous. Indeed, lower evaporative contributions are recorded both in winter and in early summer with minimum average contributions in June and July ($1.7\,\mu g\,m^{-3}$). This finding was already identified by Frachon (2009). However, this value in June is somewhat puzzling as road traffic emissions are usually significant ($4.9\,\mu g\,m^{-3}$). In July, propane and butanes (*iso*-/*n*-) values were missing due to analytical problems on the operating GC-FID. Consequently, these compounds were simulated by the PMF model (e.g., missing values were virtually substituted by median values) which may underestimate the contribution of this factor during this specific period of time. However, high contributions of this source occur in August ($6.6\,\mu g\,m^{-3}$). Although exhaust emissions are not particularly important, this observation could be eventually explained by gasoline storage and distribution sources, which may have increased with higher temperatures during that month. Maxima temperatures have generally been in the range of 16 to 32 °C. The source contribution is on average higher in autumn ($6.1\,\mu g\,m^{-3}$) with a contribution of up to $6.3\,\mu g\,m^{-3}$ in October.

The diurnal variation of this factor contribution is characterized by a nighttime minimum, an increase from 07:00 to 10:00 LT (consistent with the motor vehicle exhaust factor, F1) and a much slower decrease in emissions during the afternoon than those observed for the vehicle combustion profile. This second factor therefore represents the emissions of less reactive species (OVOCs, propane, butanes), for which concentrations cannot be expected to be consumed photochemically in short transport times. The temporal source strength variation is less pronounced on weekends than weekdays, which is typical of mobile source activity patterns.

According to the Copert IV (European Environment Agency, EEA) program for the calculation of air pollutant emissions from road transport, gasoline evaporation emissions can be explained by the evaporation of VOCs due to temperature, vehicle refueling, running losses, diurnal and

hot soak reactions (when a hot engine is switched off). It was speculated that hot engines would emit more in the morning than in the evening, considering typical conditions of active inhabitants going to and from their workplace. Fugitive gasoline emissions from the loading of tank trucks, transportation and unloading from tank trucks at service stations and distributions depots can also be likely sources of this factor. In summary, this source depends on several parameters (related to road traffic conditions, the vehicle fleet composition, economic activities and meteorological observations), which can make the interpretation of its seasonal variability difficult.

3.4.3 Wood-burning factor

In Paris, domestic wood-burning represents a non-negligible part (about 5 %) of the energy consumption by fuel used for home heating (Airparif, 2011). The chemical profile of this source (Factor 3), shown in Fig. 8c, is mainly dominated by acetylene with approximately 80 % of its variability explained by this factor. It also includes ethylene (57.4 %), benzene (22.7 %) and oxygenated compounds, such as acetonitrile, acetaldehyde and methanol (with 18.3, 12.6 and 8.2 %, respectively). Acetonitrile is a hydrocarbon commonly used as a marker of biomass burning (Holzinger et al., 1999). All these chemical species typically reflect an anthropogenic source related to wood combustion processes (Lanz et al., 2008; Leuchner et al., 2015) in agreement with the fireplace emission profile (see Sect. 2.4.2, Fig. 3). No full comparison between both speciation profiles was possible as the fireplace profile was based on a limited number of data. With this mind, only a qualitative approach allowed to identify predominant species emitted from this source and confirm the term "wood-burning" assigned to this factor.

Biomass burning emissions are well correlated with black carbon originating from residential wood-burning (BC_{wb}) and carbon monoxide, a long-lived compound especially emitted from combustion reactions ($0.6 < r < 0.7$). In addition, they co-vary well with naphthalene (m/z 129.0 measured by PTR-MS), a known polyaromatic hydrocarbon emitted from combustion processes (industry, tailpipe emissions) including wood-burning (Purvis and McCrillis, 2000). As expected, wood-burning contributions display a distinct cycle with a winter maximum (20.5 $\mu g\,m^{-3}$ on average) and a summer minimum (3.3 $\mu g\,m^{-3}$). Average contributions of this factor are rather stable in both spring and fall (6.9 and 5.9 $\mu g\,m^{-3}$, respectively).

Wood-burning emissions linked to home/building heating are obviously highly dependent on meteorological conditions and particularly on cold temperatures. A clear negative relationship between the wood-burning factor and temperature is found ($r = -0.56$). The diurnal variation of this source exhibits a double wave profile. Average contributions increase from sunrise to a maximum in midmorning and decrease until 16:00–17:00 LT. At the end of the day, a second increase is observed with another maximum contribution at 19:00–21:00 LT. This diel cycle can be explained by domestic behaviors. An important finding is that the diurnal pattern of this source is fairly comparable to that of the motor vehicle exhaust factor. However, the wood-burning factor does not display any distinct weekly variation. High contributions are observed all week (without any distinction between weekdays and weekends) compared to motor exhausts, for which vehicular emissions are less pronounced on weekends than weekdays. In addition, it exhibits poor correlations with NO, NO_2 and BC_{ff} ($r = 0.30$, 0.29 and 0.19, respectively), thus indicating that the wood-burning factor is completely independent of the motor vehicle exhaust source.

3.4.4 Biogenic factor

The profile of Factor 4 (see Fig. 8d) exhibits a high contribution from isoprene, a known chemical marker of biogenic emissions, with more than 79 % of its variability explained by this factor. In addition, this factor profile includes isoprene's oxidation products (methyl vinyl ketone (MVK), methacrolein (MACR) and isoprene hydroxy hydroperoxides (ISOPOOHs)), methanol and acetone. These oxygenated compounds have a large contribution from biogenic emissions (Kesselmeier and Staudt, 1999; Guenther, 2002). It also accounts a significant contribution of some light alkenes (e.g., ethylene and propene), which can be evenly emitted by plants (Goldstein et al., 1996). Consequently, this factor F4 is termed "biogenic factor". Amounts of light alkanes (butanes, *iso*-pentane, *n*-hexane) and acetonitrile were also found in this profile and could be attributed to a mixing with other temperature-related sources or artefacts from the PMF model (Leuchner et al., 2015).

Biogenic emissions are directly related to solar radiation (Steiner and Goldstein, 2007) and ambient temperature ($r > 0.7$). For that reason, the highest biogenic factor contributions occur in summer (10.5 $\mu g\,m^{-3}$ on average) with a contribution of up to 14.3 $\mu g\,m^{-3}$ in July. Daily mean contributions gradually increase from 09:00 LT. A slight delay is observed in comparison with diurnal temperature/solar radiations variations (for which values increase from sunrise at 06:00 LT). We assume that chemistry affects this factor as it takes part in the formation of secondary species (MVK + MACR + ISOPOOHs, for instance) from the oxidation of primarily emitted compounds (isoprene, OVOC). Diurnal contributions reach their maximum at the end of the day (at 19:00 LT). Highest nighttime contributions of this source can be explained by the presence of oxygenated species (long-lived compounds already present in the atmosphere and/or secondarily formed from the oxidation of isoprene) in the profile combined with lower photochemical reactions and atmospheric dynamics (a low PBL height) at night.

3.4.5 Solvent use factor

The profile of Factor 5, shown in Fig. 8e, is associated with a large contribution of selected OVOCs (acetaldehyde, methanol and acetone) with on average ∼ 33 % of their variabilities explained by this factor. Significant contributions from aromatic compounds (toluene, xylenes plus C_8 and benzene) and some alkanes (pentanes, butanes, propane and *n*-hexane) are also observed. Toluene, in addition to road traffic, is a good marker for solvents originating from an industrial source (Buzcu and Fraser, 2006). Benzene, due to its toxic and carcinogen nature, was regulated in recent years and was strongly limited in solvent formulations. Current standards establish limits in benzene concentrations at 0.1 % in cleaning products. However, PMF results point out the presence of benzene in this factor, suggesting that this compound might potentially still be in use by some manufacturers. Finally, the presence of these aforementioned species illustrates that this profile could be linked to industrial emissions, although a mixing of different sources cannot be excluded.

This factor co-varies well with ethanol, butan-2-one (also called methyl ethyl ketone – MEK), isopropyl alcohol or even ethyl acetate ($0.68 > r > 0.52$, respectively) – four organic compounds that were measured by GC-MS during the MEGAPOLI campaign (January–February 2010). These species are often used as solvents, diluents or cleaning fluids in industrial processes (Zheng et al., 2013). Some manufactories can consume fossil fuels for their activities, which may explain the fairly good correlation between this factor and black carbon originating from fossil fuels (BC_{ff}, $r = 0.50$). Indeed, these fossil fuels could be used by industries as diverse as paints, paintings inks and lacquers (Tsai et al., 2001; Cornelissen and Gustafsson, 2004).

The highest contribution of this factor is observed during winter (14.2 µg m^{-3}) with a contribution of up to 15.5 µg m^{-3} in January. In winter, factor contributions increase at 06:00 and reach their maximum between 11:00 and 19:00 LT (15–20 µg m^{-3}) before a long and gradual decline in the evening (see Fig. 10, panel 5 – top right). Higher contributions in winter can be explained by lower photochemical reactions (combined with weaker OH concentrations/UV radiations) and atmospheric dynamics. Indeed, a shallower PBL (and consequently, less intense vertical dynamics) leads to more accumulation of pollutants and thus to higher source contributions. The daily wintertime variability of this source is in agreement with the diel cycle of independent tracers (ethanol, butan-2-one).

Reconstructed contributions associated with this factor are also significant in summer (12.6 µg m^{-3} in July), which could be mainly explained by the evaporation of solvent inks, paints and other applications during that month due to higher temperatures. In spring/summer/autumn, factor contributions also increase at sunrise, but reach their maximum between 08:00 and 10:00 LT (typical of anthropogenic activities). They progressively decrease during the afternoon (see Fig. 10, panel 5 – bottom right). This gradual decline (not earlier observed in winter) is influenced by greater photochemical reactions and more intense vertical dynamics during these three seasons, leading to dispersion and dilution processes (and consequently, lower source contributions during the afternoon).

The temporal source strength variation is much more pronounced during weekdays than the weekend, except on Saturday morning. These diel and weekly patterns seem to be consistent with industrial source activities.

3.4.6 Natural gas and background factor

The profile of Factor 6, shown in Fig. 8f, is mainly dominated by ethane with around 45 % of its variability explained by this factor. It also contains propane (14.7 %) and light alkanes (butanes), which are key long-lived compounds known to be associated with natural gas leakages. Such species have already been identified in the natural gas experiment (see Sect. 2.4.2, Fig. 4), thus allowing to confirm the identification of this profile. The diel pattern of this factor is mainly based on the diurnal variation of ethane, which is characterized by a nighttime maximum and a midafternoon minimum. Mainly due to its low reactivity, the behavior of ethane can be interpreted as homogeneous species levels during the night under a shallow inversion layer, then followed by concentration reductions caused by the increase of the PBL and vertical mixing – leading to dispersion and dilution processes. Average contributions of this factor were significantly higher when the PBL was low (∼ 11.0–14.0 µg m^{-3}) and lower when the PBL was high (∼ 6.0 µg m^{-3}).

This F6 profile is also characterized by the presence of oxidized pollutants (OVOCs including acetone and methanol) and aromatic compounds (like benzene), which have relatively long atmospheric residence times of respectively 53, 12 and 9 days (assuming $OH = 2.0 \times 10^6$ molecules cm^{-3}) (Atkinson, 2000). Because of their low reactivity, all the species of this factor tend to accumulate in the atmosphere and show significant background levels, especially in the Northern Hemisphere. The resulting emissions can be considered as a partly aged background air, implying a possible regional background and/or a long-range (intercontinental) transport.

The average contribution of this mixed source (combining both natural gas and background emissions) is in the range of 9.2 µg m^{-3} during the whole studied period. Lowest source contributions were observed in winter, which does not fit with those reported in the literature. As mentioned in the motor vehicle exhaust and wood-burning sections (Sect. 3.4.1 and 3.4.3, respectively), PMF artefacts cannot be ruled out. Indeed, a problem with the distribution of ethane (considered as the key species of the mixed source) within PMF factors was raised. We assumed that higher ethane contributions were partly assigned to the motor vehicle exhaust and

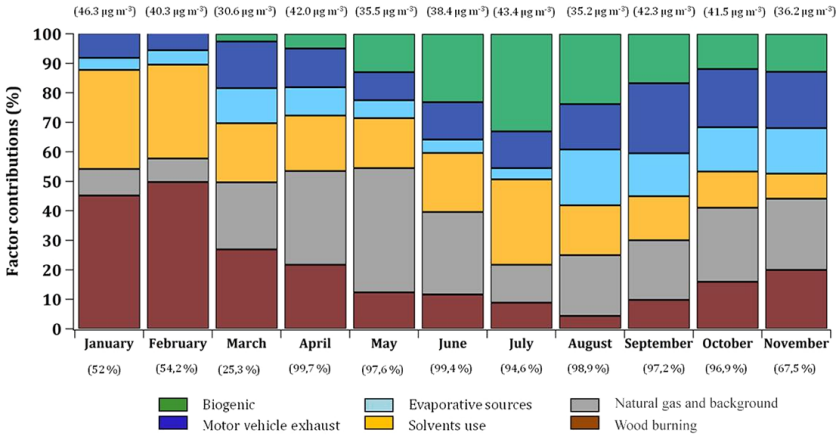


Figure 11. Variations of monthly averaged contributions of the six modeled VOC sources (expressed in percent); (top) average predicted VOC concentration levels per month (µg m^{-3}); (bottom) completeness of the data per month (%).

wood-burning factors. Consequently, we supposed that the natural gas and background factor contributions were underestimated (especially in winter) for the benefits of the wood-burning factor (another source significantly contributing during this season).

The highest contributions occur in spring (13.3 µg m^{-3}) when the Paris region is mostly influenced by prevailing air masses originating from the north and the northeast parts of Europe passing over Germany and the Benelux area (see Fig. 5). These continental imports constitute background events, which significantly impact baseline levels of ethane and oxygenated species. Slightly lower reconstructed mass contributions of this factor F6 were also observed in autumn. This fact can be explained by the consumption of natural gas (for home heating) during this season as average temperatures are progressively going down. No significant continental influences occur during the fall period as main air masses are coming from the west, south and southeast sectors, thus illustrating the importance of local pollution emissions during this season.

3.5 VOC source contributions

PMF simulations revealed the significant contribution of six VOC emission sources (e.g., five specific factor profiles and a mixed one, for which the natural gas source could not be isolated from background emissions). This source apportionment (SA) analysis concluded that the predominant sources at the receptor site were road traffic-related activities (including motor vehicle exhaust, with 15 % of the TVOC mass on the annual average, and evaporative sources, with 10 %), with the remaining sources from natural gas and background (23 %), solvent use (20 %), wood-burning (17 %) and biogenic activities (15 %). Each modeled factor exhibits distinct patterns due to the variations of the different source emissions and meteorological conditions. Monthly averaged contributions (expressed in percent) of these factors to TVOC mass are reported in Fig. 11. Seasonal variations of the individual sources have already been discussed in the previous sections. Therefore, only the most important features are reported here.

Road traffic emissions were identified by PMF simulations to be the main source of VOCs in Paris. The sum of motor vehicle exhaust and evaporative source contributions accounted for a quarter of the TVOC mass. It showed higher contributions at the end of the year (21 and 15 %, respectively), which is still consistent with the study from Bressi et al. (2014) and with long-term black carbon measurements (Petit et al., 2015) linked to enhanced traffic during autumn in Paris. Most importantly, it was observed that the wood-burning source exhibited a significant contribution in winter months (almost 50 % in January and February), which is still in agreement with wood-burning-related particle emissions (Favez et al., 2009). The biogenic source also displayed a significant contribution (∼ 30 %) in summer (mainly due to the weight of oxygenated species in the factor profile). The solvent use source displayed high contributions during winter months (∼ 33 %, due to a lower PBL height and slower photochemical reactions during that period) and in July (due to the evaporation of solvents controlled by temperature). The source mixing natural gas and background showed a higher proportion in springtime (∼ 34 %) and lower proportions during autumn (∼ 25 %). This conclusion can be explained by pollution events that are both related to air masses imported from continental Europe (see Fig. 5) and/or specific meteorological conditions (low temperatures involving the use of home heating), respectively.

The reactivity of each modeled factor has also been investigated by considering the factor concentration of each species with their OH rate constant (k_{OH}) (Atkinson and Arey, 2003) and is reported in relative (and absolute) contributions in Fig. 12. Among all the emission sources identified by PMF, solvent use and motor vehicle exhaust factors

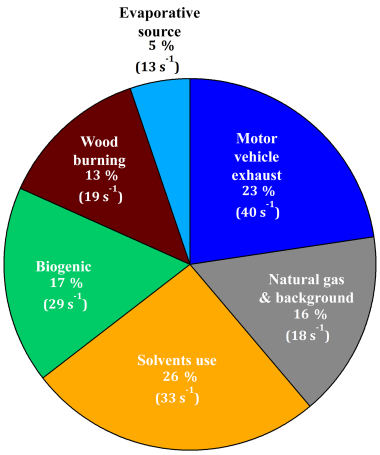


Figure 12. Relative and absolute contributions of reactivity of each PMF factors (percent and per second, respectively).

appear as the main reactive sources (26 % (33 s^{-1}) and 23 % (40 s^{-1}), respectively). This can be explained by high constant rates of aromatics and alkenes mainly associated with these two emission sources. The contribution of the biogenic source is surprisingly weak (17 %). Although isoprene is an extremely reactive species, this factor exhibits a high weight of OVOCs for which constant rates can be low. Instead, the relative contribution of the mixed source natural gas and background is surprisingly high (16 %) due to the presence of aromatics (toluene and xylenes) in the factor profile. The lower contribution of reactivity is represented by the evaporative sources factor (5 % (13 s^{-1})) which contains more stable gases (propane, butanes).

3.6 Comparison with previous SA studies performed in Paris

Based on 1-year daily $PM_{2.5}$ measurements (September 2009–September 2010), Bressi et al. (2014) also conducted an SA analysis using the PMF method (EPA PMF 3.0) with the aim of identifying and characterizing major fine aerosols emission sources within the Paris area. Seven factors, namely ammonium sulfate (A.S.)-rich, ammonium nitrate (A.N.)-rich factors, heavy oil combustion, road traffic, biomass burning, marine aerosols and metal industry were identified. Special attention is paid here to common modeled factor categories.

Primarily of local origin, the road traffic source (resulting from exhaust and non-exhaust processes) constitutes approximately 14 % of $PM_{2.5}$ mass ($\sim$2.1 µg m^{-3}, on average) over the whole sampling period. Its annual contribution was considered as significant but surprisingly low given the high traffic density in Paris and its surroundings. It exhibits stable averaged contributions throughout the year, with a smaller proportion in winter (6 %, 1.3 µg m^{-3}) and higher in autumn (19 %, 2.5 µg m^{-3}). This temporal source variation is still in agreement with the seasonal cycle of the road traffic source (combining motor vehicle exhaust and evaporative running losses) issued from our VOC PMF analysis (see Sect. 3.4.1 and 3.4.2). The second common wood-burning source is estimated for the first time over long periods and contributes to around 12 % (1.8 µg m^{-3}) of the total $PM_{2.5}$ mass. As expected, higher contributions were significantly observed during winter (22 %, 4.7 µg m^{-3}) and in autumn (18 %, 2.4 µg m^{-3}). This finding is still consistent with the seasonal pattern of the wood-burning VOC source. Because of the daily time resolution of filter sampling, no diurnal variation of modeled sources was reported in Bressi et al. (2014), thus limiting any additional comparison with this study.

Based on 1-month VOC measurements (25 May–14 June 2007) performed at the LHVP site, Gaimoz et al. (2011) also conducted a PMF analysis with the aim of identifying and apportioning major VOC sources in Paris. Seven factors, namely vehicle exhaust, fuel evaporation, remote industrial sources, natural gas and background, local sources, biogenic and fuel evaporation and wood-burning, were found. For an appropriate comparison between this study and our work, special attention is paid here to the modeled speciation profiles and source contributions.

Chemical profiles from Gaimoz et al. (2011) revealed consistent findings with this study. The fuel evaporation factor is mainly composed of butanes, propane and ethane, whereas the vehicle exhaust factor includes *iso*-pentane, benzene, toluene, C_8 and C_9 aromatics and in lower proportions ethylene, propene and acetylene. These observations are consistent with modeled evaporative sources and motor vehicle exhaust profiles obtained in this work. A biogenic and fuel evaporation source is also identified and essentially made of isoprene, methanol, acetone and a high proportion of *iso*-pentane, suggesting that this factor is mixing up biotic emissions and road traffic activities. Highly dependent on (continental) air-mass origins, a remote industrial factor (related to industrial activities and long-range transport of secondary VOCs) is found to exhibit high contributions of OVOCs (methanol, acetone), aromatic species (toluene, C_8–C_9 aromatics) and some light alkanes. Our PMF study emphasized a solvent use source, for which these aforementioned compounds were observed, in addition to benzene. The wood-burning source includes only a high contribution of acetonitrile although ethylene, acetylene and benzene are significantly emitted, in accordance with findings from the fireplace experiment (see Sect. 2.4.2, Fig. 3). The mixed natural gas and background source is especially driven by ethane, methanol and acetone. No aromatic species appear in this factor profile. Finally, the local source (LPG – liquefied petroleum gas) including propane and pentanes seems to be associated with fuel evaporation sources. These kinds of emissions have been included in the evaporative sources factor.

During May–June 2007, Gaimoz et al. (2011) concluded that the major VOC sources were related to road traffic emis-

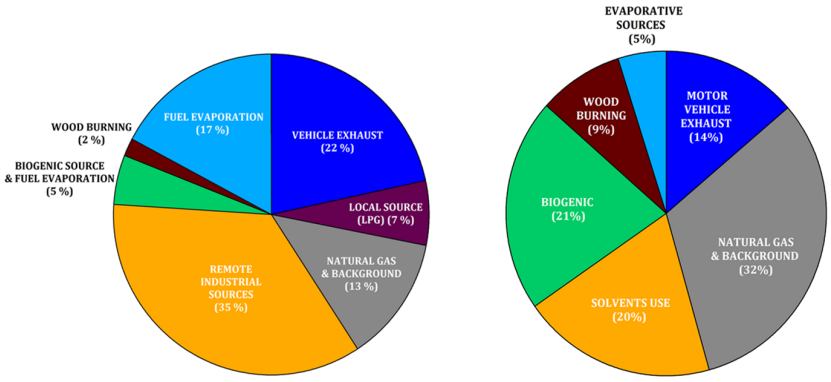


Figure 13. Relative contributions to the TVOC mass of seven and six PMF sources identified from 25 May to 14 June 2007 (Gaimoz et al., 2011 – left pie chart) and 2010 (this study – right pie chart), respectively.

sions (∼ 39 % of the TVOC mass), with the remaining emissions from wood-burning (2 %), biogenic and fuel evaporation (5 %), remote industrial sources (35 %), natural gas and background (13 %) and local sources (7 %) during the whole studied period (Fig. 13, left pie chart). To accurately compare VOC sources proportions between 2007 and 2010 (for a similar combination of hydrocarbons and masses), the contribution of each main factor was recalculated for the specific time period May–June 2010 (Fig. 13, right pie chart).

Significant differences between biogenic and wood-burning source contributions could eventually be both explained by the weight of major OVOCs into speciation profiles (relative proportions of methanol, acetaldehyde, acetone in these factors are higher than those of the comparative study) and the differences in temperatures affecting the Paris region. The temperatures recorded in May–June 2007 and 2010 were 20 and 16 °C, respectively. This would partially explain a higher home heating consumption and consequently, a higher contribution of the wood-burning factor in 2010 (9 % vs. 2 % for the previous work). Regarding solvent use source contributions, differences can also be explained by ambient temperatures (as they constitute a relevant indicator in solvent emissions) and by the amount of solvents used in manufactories due to recent regulatory frameworks in place (20 % in 2010 vs. 35 % in 2007). The difference of natural gas and background source contributions can be due to the importance of air masses coming from the north and northeast parts of Europe between 25 May and 14 June 2010. These air-mass origins were also observed in 2007 and could have affected remote industrial-related emissions and not the mixed source. Slight differences of the motor vehicle exhaust source between 2007 and 2010 (22 % vs. 14 %) could be explained by densification strategies and technological innovations for reducing car use and emissions. Finally, observed differences for the evaporative sources factor (5 % for 2010 and 17 % in 2007) are related to emissions and high temperatures observed in 2007.

3.7 Comparison with some European SA studies

Yearly average contributions of the modeled VOC sources (see Sect. 3.5) were also compared with other SA studies performed within urban areas in Europe and in the world. From the different European SA studies available, only one is based on a long VOC time series, which is strengthening the novelty and the originality of the current study.

Based on 2-year hourly measurements of C_2–C_7 NMHCs, Lanz et al. (2008) permitted the identification and characterization of between eight and six emission sources at an urban background site in Zürich (Switzerland) in the years 1993–1994 and 2005–2006. Only measurements from 2005 to 2006 are compared here as they are the most recent observations we have available. Six factors, namely gasoline evaporation, solvents, propane, ethane, wood-burning and fuel combustion were determined using the PMF method. This SA study highlighted the importance of vehicular, solvent use, wood-burning and gas leakages emissions. The road traffic-related source included both gasoline evaporation and fuel combustion (motor exhaust) factors. While the first factor is mainly dominated by butanes (*iso*-/*n*-) and *iso*-pentane, the second one is essentially driven by ethane, ethene, propene, benzene and toluene. These two speciation profiles are still consistent with those obtained from this PMF analysis, except for *iso*-pentane. Considered as a key species of evaporative processes, *iso*-pentane mostly contributed to the motor vehicle exhaust source (Fig. 8a). It was also identified as one of the main compounds emitted in the highway tunnel experiment (Fig. 2), where measured hydrocarbons were representative of fresh emissions (e.g., fuel combustion). This modeled road traffic source contributed to 26 % of the TVOC mass (13 % for gasoline evaporation and 13 % for fuel combustion factors), which is in the same order of magnitude as that of our vehicle-related source (25 %). The solvent use factor is characterized by pentanes, S-isohexanes (including 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane) and toluene, in agreement with our solvent

use VOC profile which also included oxygenated species (not measured in Lanz et al., 2008). This industrial factor accounted for 20 % of the TVOC mass. This source contribution is comparable to what we obtained from January to November 2010 (20 %). The wood-burning factor is mainly dominated by ethylene, acetylene, ethane, benzene and contributed to 16 % of the TVOC mass for the 2005–2006 sampling period. This finding is fairly in agreement with our annual wood-burning contribution. Finally, a natural gas source was also identified and consisted of the combination of two separated factors (ethane with propane). Its annual contribution is evaluated at 35 % of the TVOC mass, whereas our mixed natural gas and background source accounted for 23 %. No biogenic source was detected for this comparative study. To sum up, average contributions of the road traffic, solvent use and wood-burning sources matched well between this SA study and our modeled results although the input chemical matrix and sampling dates are different.

The importance of these three anthropogenic sources was often reported in other existing urban SA studies from short-term measurements performed in Europe. For instance, Niedojadlo et al. (2007) (Wuppertal, Germany) paid particular attention to solvent use and road traffic source contributions using the chemical mass balance (CMB) modeling technique. Main results showed that the road traffic source dominated total VOC emissions (more than 50 % of the total mass). In addition, it was considered that the proportion of solvent emissions to TVOC concentrations fell in the range of $\sim$ 20 % in German cities, which is significantly consistent with Lanz et al. (2008) and with this SA study in Paris.

The consistency in VOC contributions in European urban areas raises the question of their representativity at a larger scale. There are currently many other urban SA studies described in the literature (e.g., Jorquera and Rappenglück, 2004 – Santiago, Chile; Buzcu et al., 2006 – Houston, Texas, USA; Brown et al., 2007 – Los Angeles, California, USA; Cai et al., 2010 – Shanghai, China; Morino et al., 2011 – Tokyo, Japan; Yurdakul et al., 2013 – Ankara, Turkey; Zheng et al., 2013 – Mexico). Results of these studies are not detailed here but one common feature for European and global scales is the importance of the road traffic source (between 30 and 50 %). One difference concerns the industrial sector which plays (in the investigated European cities) a lower role than in studied urban areas from other continents.

Governmental regulations and standards to control pollutants emissions and economic developments may differ between European countries and the rest of the world. The location of sampling points (or distances from main sources) and meteorological conditions can strongly affect VOC concentrations and their respective emission sources in the considered urban environments.

4 Conclusions

Within the framework of the EU-F7 MEGAPOLI and PRIMEQUAL–FRANCIPOL research programs, a selection of VOCs were continuously measured in real time at two background urban sites located in downtown Paris (France) from 15 January to 22 November 2010. Assessed hydrocarbons included alkanes, alkenes-alkynes, isoprene, aromatics and OVOCs. The current study allowed evaluating VOC concentration levels in ambient air and describing their temporal (seasonal and diurnal) time courses over a long period of time in the French megacity. It also showed an innovative methodology to identify, quantify and understand the main VOC emission sources in Paris by combining field experiments (near-field and ambient air measurements) with source–receptor statistical modeling. The modeled factor profiles were interpreted with respect to those obtained from literature and from three near-field experiments (inside a highway tunnel, at a fireplace and from a domestic gas flue) performed within the Paris area. These additional measurements helped better characterizing and/or confirming traffic, wood-burning and natural-gas-related sources among the existing different source profiles, which can be directly derived from a PMF modeling analysis. These source profile studies therefore allowed to check the representativity and the robustness of our conclusions. This PMF analysis successfully reconstructed at least 88 ± 2 % of the measured total VOC mass.

Among the six identified PMF factors, road traffic activities appeared to be the main VOC source in Paris accounting for 25 % of the TVOC mass at the annual scale. This source both included motor vehicle exhaust (15 %) and evaporative sources (10 %). For the first time, it was also shown that the residential wood-burning source exhibited an important contribution in winter (almost 50 %) due to cold temperatures during that season (leading to home heating consumption). The biogenic source also displayed a significant contribution ($\sim$ 30 %) in summer mainly due to the weight of oxygenated species in the factor profile. A solvent source was identified and annually contributed to 20 % of the total VOC mass. Finally, it was also revealed that a source mixing natural gas and background (23 %) could be highly dependent on air-mass origins (especially during continental-influenced periods) and meteorological conditions (temperatures). It exhibited a higher proportion in springtime (34 %, explained by intercontinental imports) and in autumn (25 %, partly for home heating consumption reasons).

From this initial source apportionment study, natural gas could not be isolated from background emissions by the PMF method, thus leading to a limitation of this analysis. A further work will aim at constraining the reference speciation profile (obtained from domestic gas flue measurements) in order to evaluate the relative contribution of natural gas emissions. Lastly, the quantitative assessment of the contributions from different modeled sources presented in this study will pro-

vide an independent evaluation of the quality and the relevance of the corresponding emission inventories. In particular, the comparison will be very valuable with the updated local emission inventory (provided by the regional air quality network AIRPARIF) as some discrepancies had been pointed out with its previous version.

5 Data availability

All the data presented in this paper are available upon request. Please contact Valérie Gros (valerie.gros@lsce.ipsl.fr) for further information.

Appendix A: Application of the PMF approach in source apportionment of VOCs in Paris

A1 Data preparation

Initially, the EPA PMF 5.0 model requires two input datasets: one with the chemical species atmospheric concentrations for each observation point and another with either uncertainties values or parameters for calculating the associated uncertainty.

The initial chemical dataset contains a selection of 19 hydrocarbon species and masses (for a detailed overview, see list of compounds in the Sect. 2.4.1) measured from 15 January to 22 November 2010. NMHCs and OVOCs were, respectively, monitored with GC-FID and PTR-MS instruments belonging to different partners involved during the MEGAPOLI and FRANCIPOL intensive field campaigns. Unfortunately, no intercomparison between these instruments was possible because there was approximately a 1-month delay between both experiments. However, preliminary PMF modeling simulations were performed using only the FRANCIPOL dataset (24 March–22 November). The results have shown similar source profiles (see Sect. S1), as those already described in this paper. Consequently, two datasets (corresponding to MEGAPOLI and FRANCIPOL ones, respectively) were considered to form a single one and use it as an input unified database for the final PMF analysis.

The uncertainty dataset was built upon the equation-based method described by Norris et al. (2014). It requires both MDL (here in $\mu g\,m^{-3}$) and the analytical uncertainty (u, here in percent) for each considered species. Two sets of MDLs were used, one for each measurement campaign. Slight differences among species MDLs were found for n-hexane, aromatics, acetaldehyde and MVK + MACR + ISOPOOHs between both experiments. Of these VOCs, MDLs from the FRANCIPOL campaign were chosen for representativity reasons (as the corresponding dataset represents $\sim 88\,\%$ of the total data matrix) to keep consistency in uncertainty calculations. The analytical uncertainties were, respectively, estimated at 15 and 20 % and kept constant over the experiments.

The PMF uncertainty (σ) is therefore calculated as follows.

$$\text{If } X_{ij} \leq \text{MDL},\ \forall j;\ X_{ij} = \frac{\text{MDL}}{2} \text{ and}$$
$$\sigma_{ij} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad \text{(A1)}$$
$$\text{If } X_{ij} \geq \text{MDL},\ \forall j;\ X_{ij} \text{ does not change and}$$
$$\sigma_{ij} = \sqrt{(\text{Error Fraction } u \times\ X_{ij})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad \text{(A2)}$$

MDLs and analytical uncertainties (u) for each VOC are reported in Table A1.

A2 Estimation of the number of PMF factors (p)

The accurate number of PMF factors (p values) in models must be ultimately estimated by the user using several exploratory means. Specific parameters were used to determine the appropriate p value such as the assessment of Q values, scaled residuals, predicted vs. observed concentrations interpretation and the physical meaning of factor profiles.

Eight different modeling conditions were examined with p values ranging from 3 to 10, each simulation being randomly conducted 20 times. The reviewing of the IS (the maximum individual standard deviation) parameter highlighted a slope failure for $p = 5$, whereas the IM (the maximum individual column mean) indicator reported another slope failure for $p = 6$. Choosing less factors, $p < 6$, concatenated three source profiles (attributed to solvent use, natural gas and background emissions, respectively) into a factor, whereas choosing $p = 6$ allowed splitting one of them. Opting for $p > 6$ did not provide any supplemental physical meaningfulness to existing profiles. The investigation of r^2 from 10 modeled solutions also reported a slope failure for $p = 6$. In addition, only $Q_{\text{true}}/Q_{\text{expected}}$ value for $p = 6$ was closer than 1.0 (e.g., 0.94 in comparison with 1.12 for $p = 5$ and 0.8 for $p = 7$), thus suggesting that the six-factor configuration is supposed to be the most optimum solution for this PMF analysis. Finally, this configuration was investigated over all the details. Usually, PMF identifies the best solution by the lowest Q_{robust} value (e.g., the minimum Q). Within this analysis, its corresponding PMF solution was not considered due to a lack of physical significance for one factor profile (e.g., solvents). Therefore, another PMF solution closest to the selected Q_{robust} value was subsequently examined and chosen in terms of interpretability and fitting scores.

A3 Robustness of PMF results

Further technical and mathematical indicators regarding the six-factor configuration are reported here to assess the robustness and the quality of the final PMF solution. Firstly, the ratio between Q_{robust} and Q_{true} reached around 1.0, thus indicating that the modeled results were not biased by peak events. Almost 100 % of the scaled residuals were within $\pm 3\sigma$ and were normally distributed for all species. In addition, the Kolmogorov–Smirnov (KS) test granted a KS p value very close to zero, thus illustrating a statistically significant test with a α risk of 5 %. The correlation between total VOC reconstructed concentrations from all the factors with total VOC observed concentrations is depicted in Fig. A1. With R^2 very close to 0.9, almost all variance in the total concentration of the 19 VOCs can be explained by the PMF model.

Almost all the chemical species also displayed good determination coefficients (r^2 higher than 0.6 for 15 compounds) between predicted and observed concentrations, with the exception of propane and n-hexane showing a fairly reasonable

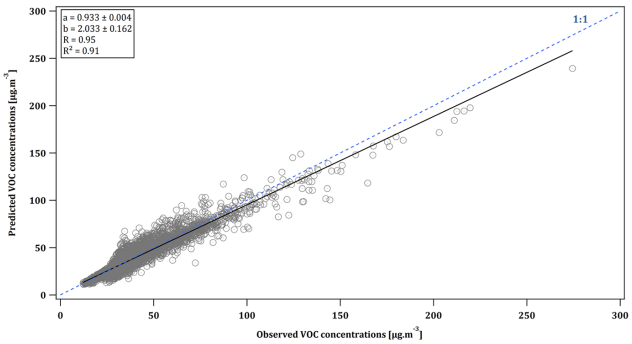


Figure A1. Agreement between total predicted and observed VOC concentrations based on the six-factor PMF solution.

coefficient between 0.5 and 0.6 (due to their 31 and 36 % missing values, respectively). Isoprene and acetonitrile exhibited bad r^2 values (0.29 and 0.06, respectively) due to either a relatively high number of missing values or a weak additional error, for which sample uncertainties were tripled. Slopes were close to 1.0 for most species (higher than 0.6 for 17 VOCs), except for isoprene (0.5) and acetonitrile (0.02). The limitations of the PMF model to simulate isoprene and acetonitrile have therefore been kept in mind within the reconstructed results description and discussions.

A4 Estimation of model prediction uncertainties

PMF output uncertainties can be estimated using the error estimation options starting with DISP (dQ-controlled displacement of factor elements) and processing to BS (classical bootstrap). These two uncertainty methods are designed to provide key information on the stability and the precision of the chosen PMF solution (Paatero et al., 2014).

The DISP (base model displacement error estimation) assesses the rotational ambiguity of the PMF solution by exploring intervals (minimum and maximum) of source profile values. During the DISP, a minimum Q value is newly calculated (based on the adjustment up and down in factor profile values) and compared with the unadjusted solution Q value. The difference between the initial Q value and the modified Q value (the so-called dQ) should be lower than dQ max value, for which four levels (values of 4, 8, 15 and 25) were taken into account. For each dQ max value, 120 intervals were estimated. The DISP analysis results were considered validated: no error could be detected and no drop of Q was observed. As no swap occurred, the PMF solution was considered sufficiently robust to be used.

The BS (base model bootstrap error estimation) is also used to evaluate the reproducibility of the PMF solution, with a specific focus on the original submatrix **F**. A further description on the bootstrapping technique is presented in Norris et al. (2014) and in Paatero et al. (2014). A base model bootstrap method was then carried out, executing 100 iterations, using a random seed, a block size of 874 samples (calculated according to the methodology of Politis and White, 2004) and a minimum Pearson correlation coefficient (R value) of 0.6. All factors were well reproduced through this technique over at least 88 % of runs, thus indicating that BS uncertainties can be interpreted and the number of factors may be appropriate. Consequently, 12 % of runs were redistributed into the different existing factors. No runs were unmapped. Finally, around 91 % of species with the base run profile value were identified within the interquartile range (IQR, e.g., 25th–75th percentile of bootstrap runs) for all factors considered.

Finally, the rotational ambiguity of this six-factor PMF configuration was also investigated using the F_{peak} parameter. Different F_{peak} values from −5 to 5 were used to generate a more realistic PMF solution. The results from the nonzero F_{peak} values were generally consistent with the runs associated with the zero F_{peak} value (e.g., base model run), thus illustrating a low rotational ambiguity of the final PMF solution.

Table A1. MDLs and analytical uncertainties (u) for each species used in PMF modeling simulations.

Species	MDL–MEGAPOLI $\mu g\,m^{-3}$ (ppb)	MDL–FRANCIPOL $\mu g\,m^{-3}$ (ppb)	u (%)
Ethane[a]	0.025 (0.020)	0.024 (0.019)	15
Ethylene[a]	0.023 (0.020)	0.024 (0.021)	15
Propane[a]	0.037 (0.020)	0.024 (0.013)	15
Propene[a]	0.035 (0.020)	0.024 (0.014)	15
Iso-butane[a]	0.048 (0.020)	0.024 (0.010)	15
N-butane[a]	0.048 (0.020)	0.024 (0.010)	15
Acetylene[a]	0.022 (0.020)	0.024 (0.022)	15
Iso-pentane[a]	0.060 (0.020)	0.024 (0.008)	15
N-pentane[a]	0.060 (0.020)	0.024 (0.008)	15
N-hexane[a]	0.013 (0.004)	0.013 (0.004)	15
Isoprene[a]	0.024 (0.008)	0.024 (0.008)	20
Benzene[b]	0.071 (0.022)	0.071 (0.022)	20
Toluene[b]	0.240 (0.063)	0.240 (0.063)	20
Xylenes + C_8[b]	0.259 (0.059)	0.259 (0.059)	20
Methanol[b]	0.317 (0.238)	0.330 (0.248)	20
Acetonitrile[b]	0.068 (0.040)	0.084 (0.049)	20
Acetaldehyde[b]	0.167 (0.091)	0.167 (0.091)	20
Acetone[b]	0.092 (0.038)	0.118 (0.049)	20
MVK[1] + MACR[2] + ISOPOOHs[3b]	0.020 (0.007)	0.020 (0.007)	20
Σ VOC	1.629 (0.749)	1.542 (0.723)	20

[1] MVK = methyl vinyl ketone. [2] MACR = methacrolein. [3] ISOPOOHs = isoprene hydroxy hydroperoxides (Rivera-Rios et al., 2014) [a] Hydrocarbons measured using a GC-FID by LSCE (MEGAPOLI, LHVP) and AIRPARIF (FRANCIPOL, Les Halles subway station). [b] Masses measured using a PTR-MS by LCP (MEGAPOLI, LHVP) and LSCE (FRANCIPOL, LHVP).

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-16-11961-2016-supplement.

Acknowledgements. The authors would like to thank B. Temime-Roussel and N. Marchand from the Laboratoire Chimie Provence (LCP, University of Provence, Marseille, France) for PTR-MS measurements performed at the LHVP site during the MEGAPOLI winter campaign. We would like to thank also M. Beekmann for the coordination of the EU-F7 MEGAPOLI project. We gratefully acknowledge M. M. Squinazzi and Y. Le Moullec for having hosted MEGAPOLI and FRANCIPOL intensive campaigns as well as all colleagues involved in the monitoring process of ambient air measurements, especially Hanitriniala Ravelomanantsoa, Thomas Chaigneau (LHVP) and Laurent Martinon (Laboratoire d'Etude des Particules Inhalées, LEPI). T. Le Priol and J.-F. Petit from the Centre d'Etudes et d'expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement (CEREMA) are also acknowledged for the logistical assistance in the road tunnel experiment. This work was supported by the CEA, CNRS, IPSL, ADEME, Île-de-France region funds, the EU-PF7 ANR MEGAPOLI and the French PRIMEQUAL–FRANCIPOL, PREQUALIF and CORTEA–CHAMPROBOIS projects. We are thankful to Sabina Assan for helping with the English version of the manuscript.

Edited by: C. Reeves
Reviewed by: two anonymous referees

References

Airparif: Origine des particules respirées en Île-de-France, Press Pack, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/synthese_particules_110914.pdf (last access: September 2016), 2011.

Airparif: Evolution de la qualité de l'air à Paris entre 2002 et 2012, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/rapport-pdp-130703.pdf (last access: September 2016), 2013.

Airparif: Surveillance et information sur la qualité de l'air en Île-de-France en 2014, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/bilan-2014.pdf (last access: September 2016), 2015.

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A. S. H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N.: Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation, Atmos. Chem. Phys., 14, 10439–10464, doi:10.5194/acp-14-10439-2014, 2014.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., and Chevallier, F.: Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, doi:10.5194/acp-14-12871-2014, 2014.

Araizaga, A. E., Mancilla, Y., and Mendoza, A.: Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study, Int. J. Environ. Res., 7, 277–292, 2013.

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, Atmos. Environ., 34, 2063–2101, doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4, 2000.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev., 103, 4605–4638, doi:10.1021/cr0206420, 2003.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, Atmos. Chem. Phys., 6, 3625–4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006, 2006.

Baklanov, A., Lawrence, M., Pandis, S., Mahura, A., Finardi, S., Moussiopoulos, N., Beekmann, M., Laj, P., Gomes, L., Jaffrezo, J.- L., Borbon, A., Coll, I., Gros, V., Sciare, J., Kukkonen, J., Galmarini, S., Giorgi, F., Grimmond, S., Esau, I., Stohl, A., Denby, B., Wagner, T., Butler, T., Baltensperger, U., Builtjes, P., van der Hout, D., van der Gon, H. D., Collins, B., Schluenzen, H., Kulmala, M., Zilitinkevich, S., Sokhi, R., Friedrich, R., Theloke, J., Hummer, U., Jalkinen, L., Halenka, T., Widensholer, A., Pyle, J., and Rossow, W. B.: MEGAPOLI: concept of multi-scale modeling of megacity impact on air quality and climate, Adv. Sci. Res., 4, 115–120, doi:10.5194/asr-4-115-2010, 2010.

Barrefors, G. and Petersson, G.: Volatile hydrocarbons from domestic wood burning, Chemosphere, 30, 1551–1556, doi:10.1016/0045-6535(95)00048-D, 1995.

Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 15, 9577–9591, doi:10.5194/acp-15-9577-2015, 2015.

Blake, R. S., Monks, P. S., and Ellis, A. M.: Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer, Chem. Rev., 109, 861–896, doi:10.1021/cr800364q, 2009.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J., and Guillermo, R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, Atmos. Environ., 35, 3749–3760, doi:10.1016/S1352-2310(01)00170-4, 2001.

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Bonnaire, N., Nicolas, J. B., Petit, J.-E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N., and Féron, A.: A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol ($PM_{2.5}$) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), Atmos. Chem. Phys., 13, 7825–7844, doi:10.5194/acp-13-7825-2013, 2013.

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., and Theodosi, C.: Sources and geographical ori-

gins of fine aerosols in Paris (France), Atmos. Chem. Phys., 14, 8813–8839, doi:10.5194/acp-14-8813-2014, 2014.

Brown, S. G., Frankel, A., and Hafner, H. R.: Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization, Atmos. Environ., 41, 227–237, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.021, 2007.

Butler, D.: Megacity project seeks to gauge urban pollution, Nature, 455, 142–143, doi:10.1038/455142b, 2008.

Buzcu, B. and Fraser, M. P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, Atmos. Environ., 40, 2385–2400, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.020, 2006.

Cai, C., Genz, F., Tie, X., Yu, Q., and An, J.: Characteristics and source apportionment of VOC measured in Shanghai, China, Atmos. Environ., 44, 5005–5014, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.059, 2010.

Carter, W. P. L.: Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, J. Air Waste Manage. As., 44, 881–899, doi:10.1080/1073161X.1994.10467290, 1994.

Chameides, W. L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M. O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D. R., Rasmussen, R. A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P. and Wang, T.: Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere, J. Geophys. Res.-Atmos., 97, 6037–6055, doi:10.1029/91JD03014, 1992.

Cornelissen, G. and Gustafsson, Ö.: Sorption of Phenanthrene to Environmental Black Carbon in Sediment with and without Organic Matter and Native Sorbates, Environ. Sci. Technol., 38, 148–155, doi:10.1021/ES034776m, 2004.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, Atmos. Chem. Phys., 13, 961–981, doi:10.5194/acp-13-961-2013, 2013.

Deguillaume, L., Beekmann, M., and Derognat, C.: Uncertainty evaluation of ozone production and its sensitivity to emission changes over the Île-de-France region during summer periods, J. Geophys. Res., 113, D02304, doi:10.1029/2007JD009081, 2008.

Directive 2000/69/EC: Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air, Official Journal of the European Communities, 13 December 2000.

Directive 2008/50/EC: Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Communities, 11 June 2008.

Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B.: Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, Atmos. Chem. Phys., 12, 9593–9612, doi:10.5194/acp-12-9593-2012, 2012.

Eurostat: available at: http://ec.europa.eu/eurostat/fr, last access: 30 July 2015.

Evtyugina, M., Alves, C., Calvo, A., Nunes, T., Tarelho, L., Duarte, M., Prozil, S. O., Evtuguin, D. V., and Pio, C.: VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods, Atmos. Environ., 83, 90–98, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.050, 2014.

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., and Moullec, Y. L.: Characterization and contribution to $PM_{2.5}$ of semi-volatile aerosols in Paris (France), Atmos. Environ., 41, 7969–7976, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.031, 2007.

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France, Atmos. Environ., 43, 3640–3644, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, 2009.

Filella, I. and Peñuelas, J.: Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, Atmos. Environ., 40, 7752–7769, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.002, 2006.

Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Berk Knighton, W., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Molina, L., and André, M.: Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign, Atmos. Chem. Phys., 9, 467–481, doi:10.5194/acp-9-467-2009, 2009.

Frachon, H.: Utilisation des mesures de concentration de COV pour la validation des émissions et l'amélioration de la prévision de l'ozone – phase 2, Rapport de stage professionnel effectué en collaboration avec AIRPARIF, 2009.

Gaeggeler, K., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Legreid, G., Reimann, S., and Baltensperger, U.: Residential wood burning in an Alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids, Atmos. Environ., 42, 8278–8287, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.038, 2008.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using Positive Matrix Factorization, Environ. Chem., 8, 91–103, doi:10.1071/EN10067, 2011.

Goldstein, A. H., Fan, S. M., Goulden, M. L., Munger, J. W., and Wofsy, S. C.: Emissions of ethene, propene and 1-butene by a midlatitude forest, J. Geophys. Res., 101, 9149–9157, doi:10.1029/96jd00334, 1996.

Gros, V., Sciare, J., and Yu, T.: Air-quality measurements in megacities: focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing, C.R. Geosci., 339, 764–774, doi:10.1016/j.crte.2007.08.007, 2007.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74–90, doi:10.1071/EN10068, 2011.

Guenther, A.: The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems, Chemosphere, 49, 837–844, doi:10.1016/S0045-6535(02)00384-3, 2002.

Gurjar, B.: Air quality in megacities, available at: http://www.eoearth.org/view/article/51cbece17896bb431f68e326 (last access: September 2016), 2014.

Gustafson, P., Barregard, L., Strandberg, B., and Sallsten, G.: The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1.3-butadiene, benzene, formaldehyde and acetaldehyde, J. Environ. Monitor., 9, 23–32, doi:10.1039/B614142K, 2007.

Holzinger, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, H., Schade, G., and Crutzen, P. J.: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acetonitrile and hydrogen cyanide, Geophys. Res. Lett., 26, 1161–1164, doi:10.1029/1999GL900156, 1999.

IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, Press Release no. 221, 2013.

Jorquera, H. and Rappenglück, B.: Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile, Atmos. Environ., 38, 4243–4263, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.030, 2004.

Karl, T., Jobson, T., Kuster, W. C., Williams, E., Stutz, J., Shetter, R., Hall, S. R., Goldan, P., Fehsenfeld, F., and Lindinger, W.: Use of proton-transfer-reaction mass spectrometry to characterize volatile organic compound sources at the La Porte super site during the Texas Air Quality Study 2000, J. Geophys. Res.-Atmos., 235, 4508, doi:10.1029/2002JD003333, 2003.

Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An overview on Emission, Physiology and Ecology, Atmos. Chem., 33, 23–88, 1999.

Langford, B., Nemitz, E., House, E., Phillips, G. J., Famulari, D., Davison, B., Hopkins, J. R., Lewis, A. C., and Hewitt, C. N.: Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK, Atmos. Chem. Phys., 10, 627–645, doi:10.5194/acp-10-627-2010, 2010.

Lanz, V. A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., and Reimann, S.: Receptor modeling of C_2–C_7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 2313–2332, doi:10.5194/acp-8-2313-2008, 2008.

Lanz, V. A., Henne, S., Staehelin, J., Hueglin, C., Vollmer, M. K., Steinbacher, M., Buchmann, B., and Reimann, S.: Statistical analysis of anthropogenic non-methane VOC variability at a European background location (Jungfraujoch, Switzerland), Atmos. Chem. Phys., 9, 3445–3459, doi:10.5194/acp-9-3445-2009, 2009.

Legreid, G., Reimann, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., Young, D., and Stemmler, K.: Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions, Environ. Sci. Technol., 41, 7060–7066, doi:10.1021/es062309+, 2007.

Lelieved, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., and Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, Nature, 525, 367–371, doi:10.1038/nature15371, 2015.

Leuchner, M., Gubo, S., Schunk, C., Wastl, C., Kirchner, M., Menzel, A., and Plass-Dülmer, C.: Can positive matrix factorization help to understand patterns of organic trace gases at the continental Global Atmosphere Watch site Hohenpeissenberg?, Atmos. Chem. Phys., 15, 1221–1236, doi:10.5194/acp-15-1221-2015, 2015.

Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hübler, G., and Murphy, P. C.: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, J. Geophys. Res.-Atmos., 92, 4191–4207, doi:10.1029/JD092Id04P04191, 1987.

Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B.: Tropospheric chemistry: A global perspective, J. Geophys. Res., 86, 7210–7254, doi:10.1029/JC086Ic08P07210, 1981.

Mathé, F.: Evolution de la classification et des critères d'implantation des stations de mesure de la qualité de l'air – Participation à la réactualisation du guide de classification des stations, LCSQA-Mines Douai Report, 2010.

Météo-France: Bulletins Climatologiques Mensuels pour Paris et sa petite couronne de Janvier à Novembre 2010, available at: https://donneespubliques.meteofrance.fr, last access: July 2015.

Montero, L., Duane, M.,Manfredi, U., Astorga, C., Martini, G., Carriero, M., Krasenbrink, A., and Larsen, B.-R.: Hydrocarbon emission fingerprints from contemporary vehicle/engine technologies with conventional and new fuels, Atmos. Environ., 44, 2167–2175, 2010.

Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y., and Ooki, A.: Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area, J. Geophys. Res., 116, D0211, doi:10.1029/2010JD014762, 2011.

Na, K.: Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel, J. Environ. Manage., 81, 392–398, doi:10.1016/j.jenvman.2005.11.004, 2006.

Nalin, F., Golly, B., Besombes, J.-L., Pelletier, C., Aujay, R., Verlhac, S., Dermigny, A., Fievet, A., Karoski, N., Dubois, P., Collet, S., Favez, O., and Albinet, A.: Fast oxidation processes from 90 emission to ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves, Atmos. Environ., 143, 15–26, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.08.002, 2016.

Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, Atmos. Chem. Phys., 7, 3909–3922, doi:10.5194/acp-7-3909-2007, 2007.

Niedojadlo, A., Heinz Becker, K., Kurtenbach, R., and Wiesen, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling, Atmos. Environ., 41, 7108–7126, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.056, 2007.

Norris, G., Duvall, R., Brown, S., and Bai, S.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0: Fundamentals & User Guide, Prepared for the US, Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, by the National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park; Sonoma Technology, Inc., Petaluma, 2014.

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive Matrix Factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics, 5, 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.

Paatero, P. and Hopke, P. K.: Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, Anal. Chim. Acta, 490, 277–289, doi:10.1016/S0003-2670(02)01643-4, 2003.

Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., and Norris, G. A.: Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, Atmos. Meas. Tech., 7, 781–797, doi:10.5194/amt-7-781-2014, 2014.

Passant, N. R.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, report No. AEAT/ENV/R/0545, 2002.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Mocnik, G., Dupont, J.-C., Haeffelin, M., and Leoz-Garziandia, E.: Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, Atmos. Chem. Phys., 15, 2985–3005, doi:10.5194/acp-15-2985-2015, 2015.

Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska, 2. Elemental Composition and Sources, J. Geophys. Res.-Atmos., 103, 19045–19057, doi:10.1029/98JD01212, 1998.

Politis, D. N. and White, H.: Automatic block-length selection for the dependent bootstrap, Econometrics Reviews, 23, 53–70, doi:10.1081/ETC-120028836, 2004.

Purvis, C. R. and McCrillis, R. C.: Fine Particulate Matter (PM) and Organic Speciation of Fireplace Emissions, Environ. Sci. Technol., 34, 1653–1658, doi:10.1021/es981006f, 2000.

Rivera-Rios, J. C., Nguyen, T. B., Crounse, J. D., Jud, W., St. Clair, J. M., Mikoviny, T., Gilman, J. B., Lerner, B. M., Kaiser, J. B., de Gouw, J., Wisthaler, A., Hansel, A., Wennberg, P. O., Seinfeld, J. H., and Keutsch, F. N.: Conversion of hydroperoxides to carbonyls in field and laboratory instrumentation: Observational biais in diagnosing pristine versus anthropogenically controlled atmospheric chemistry, Geophys. Res. Lett., 41, 8645–8651, doi:10.1002/2014GL061919, 2014.

Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M., and Locoge, N.: Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air, J. Chromatogr. A., 1216, 8642–8651, doi:10.1016/j.chroma.2009.10.018, 2009.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributors to particulate matter, Environ. Sci. Technol., 42, 3316–3323, doi:10.1021/es702253m, 2008.

Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., and Galloo, J.-C.: Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, Atmos. Environ., 43, 2430–2441, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, 2009.

Sciare, J., d'Argouges, O., Zhang, Q. J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M., and Sanchez, O.: Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: contribution of regional versus continental emissions, Atmos. Chem. Phys., 10, 11987–12004, doi:10.5194/acp-10-11987-2010, 2010.

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, J. Geophys. Res.-Atmos., 116, doi:10.1029/2011JD015756, 2011.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, Atmos. Chem. Phys., 13, 4291–4306, doi:10.5194/acp-13-4291-2013, 2013.

Shao, M., Lu, S., Liu, Y., Xie, X., Chang, C., Huang, S., and Chen, Z.: Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation, J. Geophys. Res.-Atmos., 114, D00G06, doi:10.1029/2008JD010863, 2009.

Sillman, S.: The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, Atmos. Environ., 33, 1821–1845, doi:10.1016/S1352-2310(98)00345-8, 1999.

Sinha, V., Kumar, V., and Sarkar, C.: Chemical composition of pre-monsoon air in the Indo-Gangetic Plain measured using a new air quality facility and PTR-MS: high surface ozone and strong influence of biomass burning, Atmos. Chem. Phys., 14, 5921–5941, doi:10.5194/acp-14-5921-2014, 2014.

Skyllakou, K., Murphy, B. N., Megaritis, A. G., Fountoukis, C., and Pandis, S. N.: Contributions of local and regional sources to fine PM in the megacity of Paris, Atmos. Chem. Phys., 14, 2343–2352, doi:10.5194/acp-14-2343-2014, 2014.

Solomon, S. J., Custer, T., Schade, G., Soares Dias, A. P., and Burrows, J.: Atmospheric methanol measurement using selective catalytic methanol to formaldehyde conversion, Atmos. Chem. Phys., 5, 2787–2796, doi:10.5194/acp-5-2787-2005, 2005.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, B. Am. Meteorol. Soc., 96, 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.

Steiner, A. H. and Goldstein, A. L.: Biogenic VOCs, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Blackwell Publishing, 82–128, 2007.

Touaty, M. and Bonsang, B.: Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmos. Environ., 34, 985–996, doi:10.1016/S1352-2310(99)00195-8, 2000.

Tsai, P.-J., Shieh, H.-Y., Lee, W.-J., and Lai, S.-O.: Health-risk assessment for workers exposed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry, Sci. Total Environ., 278, 137–150, doi:10.1016/S0048-9697(01)00643-X, 2001.

Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis, Atmos. Chem. Phys., 3, 1849–1869, doi:10.5194/acp-3-1849-2003, 2003.

United Nations, World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, United Nations publication, ST/ESA/SER.A/352, available at: http://esa.un.org/unpd/wup/Highlights/WUP2014-Highlights.pdf (last access: October 2015), 2014.

Waked, A., Sauvage, S, Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M.-P., Léonardis, T., and Locoge, N.: Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, Atmos. Environ., 141, 263–275, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.059, 2016.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, J. Aerosol Sci., 34, 1445–1463, doi:10.1016/S0021-8502(03)00359-8, 2003.

Yurdakul, S., Civan, M., and Gürdal, T.: Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability, Atmos. Res., 120–121, 298–311, doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.015, 2013.

Zheng, J., Garzon, J. P., Huertas, M. E., Zhang, R., Levy, M., Ma, Y., Huertas, J. I., Jardon, R. T., Ruiz, L. G., Tan, H., and Molina, L. T.: Volatile organic compounds in Tijuana during the Cal-Mex 2010 campaign: Measurements and source apportionment, Atmos. Environ., 70, 521–531, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.030, 2013.

Corrigendum to Atmos. Chem. Phys., 16, 11961–11989, 2016
www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/
doi:10.5194/acp-16-11961-2016-corrigendum
© Author(s) 2017. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access
EGU

Corrigendum to "Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)" published in Atmos. Chem. Phys., 16, 11961–11989, 2016

Alexia Baudic[1], Valérie Gros[1], Stéphane Sauvage[2], Nadine Locoge[2], Olivier Sanchez[3], Roland Sarda-Estève[1], Cerise Kalogridis[1,a], Jean-Eudes Petit[1,4,b], Nicolas Bonnaire[1], Dominique Baisnée[1], Olivier Favez[4], Alexandre Albinet[4], Jean Sciare[1,c], and Bernard Bonsang[1]

[1]LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ, CEA/Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France
[2]Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), 59508 Douai, France
[3]AIRPARIF, Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air en Île-de-France, 75004 Paris, France
[4]INERIS, Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des risqueS, DRC/CARA/CIME, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France
[a]now at: Institute of Nuclear Technology and Radiation Protection, Environmental Radioactivity Laboratory, National Center of Scientific Research Demokritos, 15310 Ag. Paraskevi, Attiki, Greece
[b]now at: Air Lorraine, 20 rue Pierre Simon de Laplace, 57070 Metz, France
[c]now at: Energy Environment Water Research Center (EEWRC), The Cyprus Institute, Nicosia, Cyprus

Correspondence to: Valérie Gros (valerie.gros@lsce.ipsl.fr)

Published: 2 March 2017

After publication, we discovered two errors in the paper. Despite these, it should be noted that the interpretation of the results remains unchanged. The first error concerns the caption of Table 1. It should be "A conversion factor is provided here to convert VOC mixing ratios (ppb) into $\mu g\,m^{-3}$" instead of "A conversion factor is provided here to convert VOC concentrations ($\mu g\,m^{-3}$) into (ppb) mixing ratios".

The second error was discovered in Fig. 12 (see Sect. 3.5). Absolute and relative contributions of the reactivity of each PMF factor were recalculated. The corrected figure is added on the next page.

The reactivity of each modeled factor has been investigated by considering the factor concentration of each species (previously converted in molecule cm^{-3}) with their OH rate constant (kOH) (Atkinson and Arey, 2003) and is reported in relative (and absolute) contributions in Fig. 12. Among all the emission sources identified by PMF, solvent use appears to be the main reactive source (23 % ($0.48\,s^{-1}$)), mainly due to acetaldehyde and aromatics contributions. Acetaldehyde explains about 50 % of this source reactivity due to (1) the important weight of this compound into Factor 5 (15 %) and (2) its high OH rate constant ($1.5 \times 10^{-11}\,cm^3\,molecule^{-1}\,s^{-1}$). Aromatics contribute a quarter of the factor reactivity.

The biogenic factor is also a reactive source (20 % ($0.43\,s^{-1}$)) due to the presence of isoprene (a very reactive species) and acetaldehyde – accounting for a third of the factor reactivity. Some OVOC (including the secondary products of isoprene photo-oxidation) can also significantly contribute to this reactivity. Relative contributions of the "motor vehicle exhaust" and "wood burning" sources were estimated at 18 % ($0.37\,s^{-1}$) and 17 % ($0.36\,s^{-1}$), respectively. Alkenes (especially ethylene and propene) contribute 50 % of the sources' reactivity, whereas aromatic compounds explain between 20 and 30 % of the PMF factors' reactivity. The lowest contributions of reactivity are represented by the mixed-source "natural gas and background" and the "evaporative sources" factor (14 % ($0.29\,s^{-1}$) and 8 % ($0.16\,s^{-1}$), respectively), which contain more stable gases (ethane, propane, butanes).

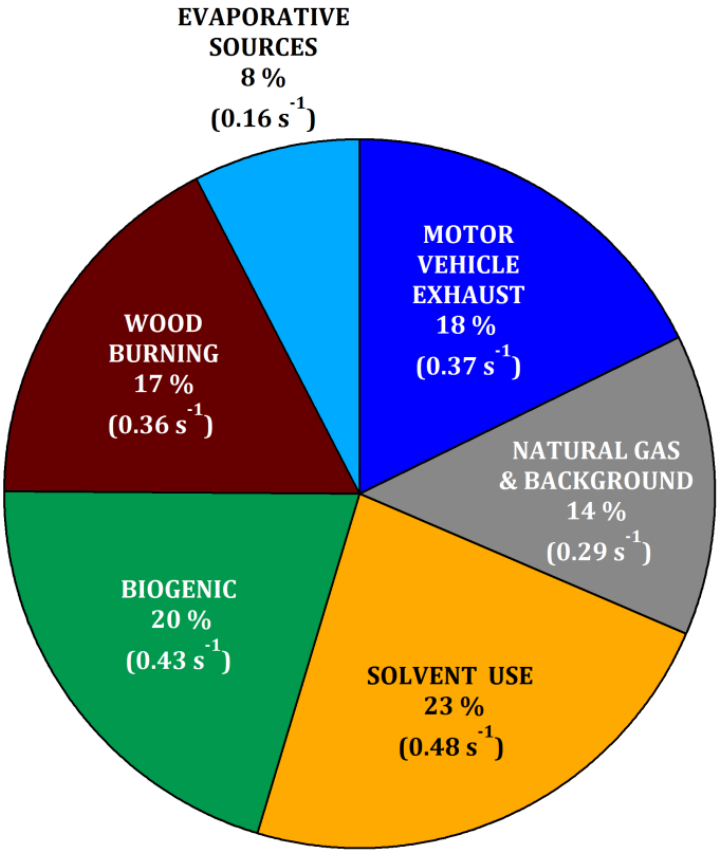


Figure 12. Relative (percent) and absolute (s^{-1}) contributions of the reactivity of each PMF factor.

References

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev., 103, 4605–4638, doi:10.1021/cr0206420, 2003.

Supplement of Atmos. Chem. Phys., 16, 11961–11989, 2016
http://www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/
doi:10.5194/acp-16-11961-2016-supplement
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Supplement of

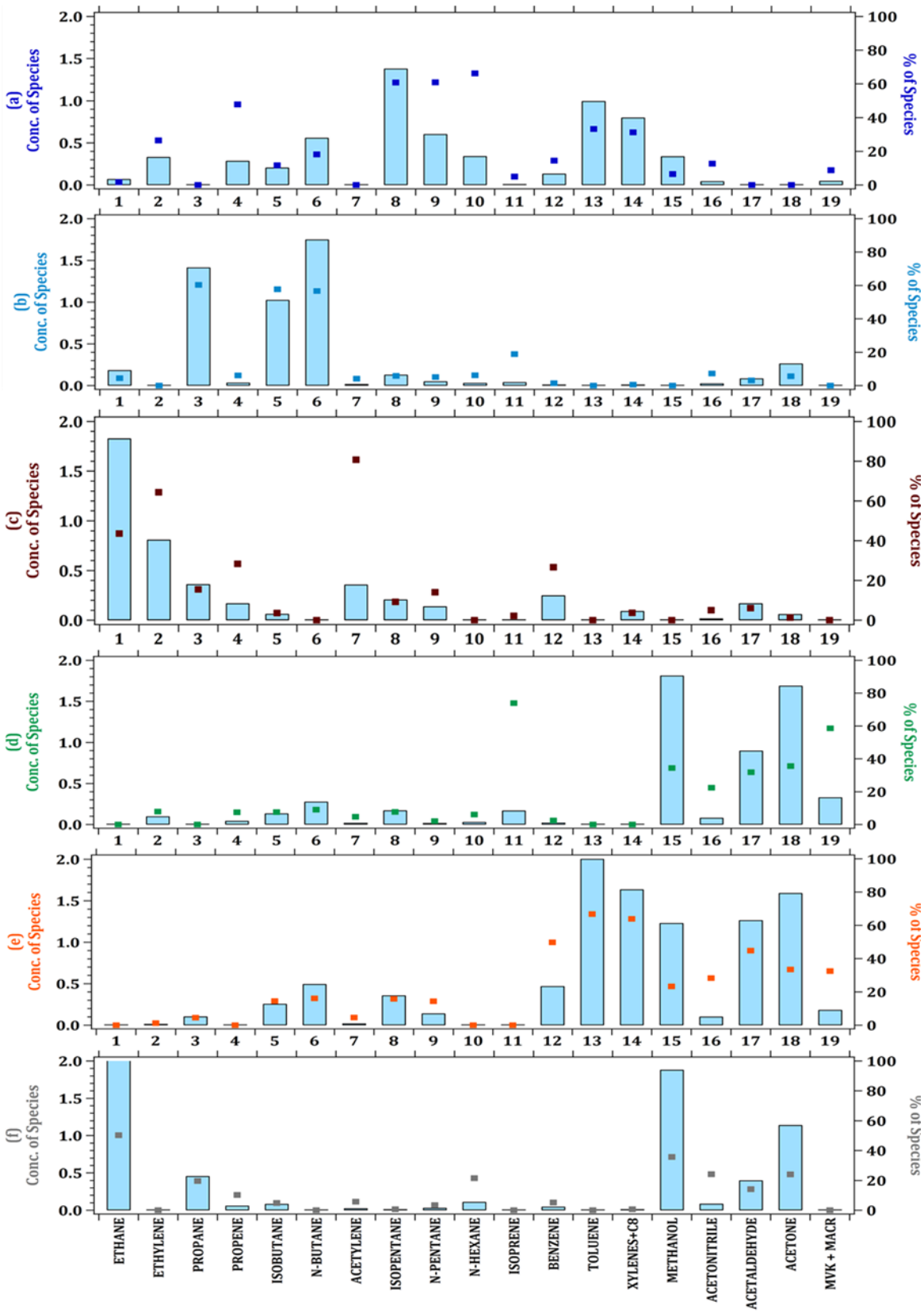
Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)

Alexia Baudic et al.

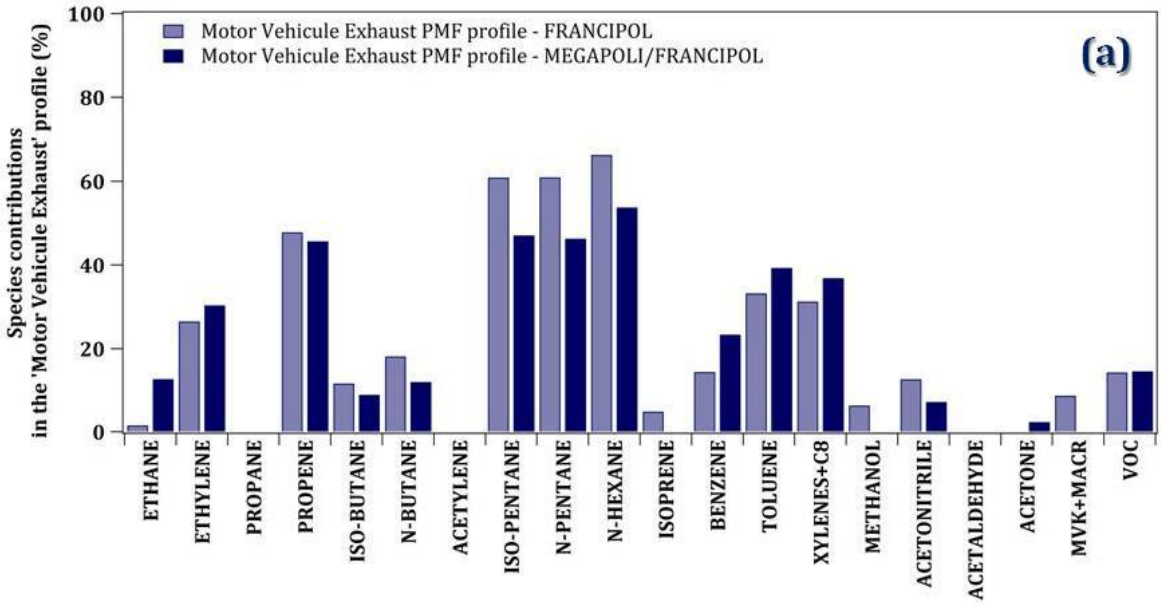
Correspondence to: Valérie Gros (valerie.gros@lsce.ipsl.fr)

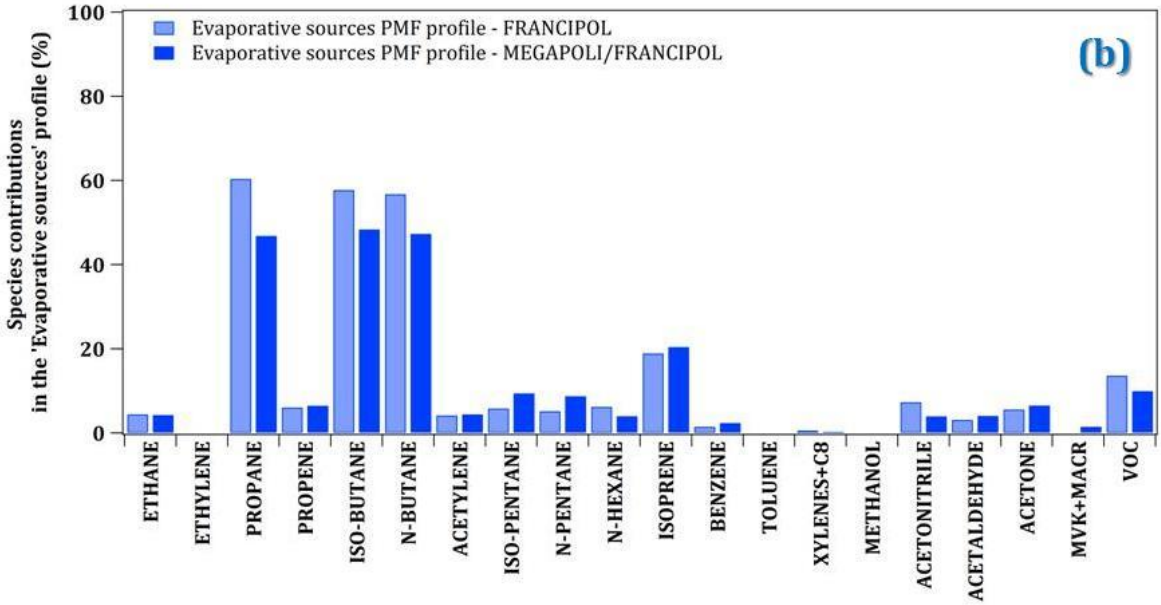
The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC-BY 3.0 licence.

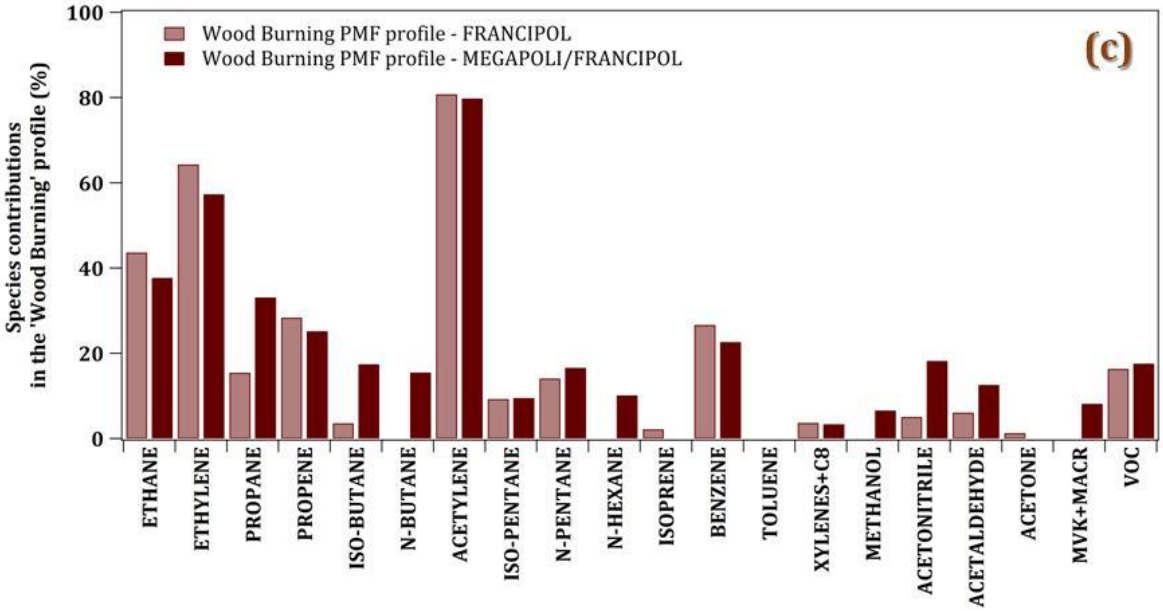
Section S1.1 – Source composition profiles of the 6-factor PMF solution derived from the FRANCIPOL dataset (March-November 2010). The concentrations (in µg.m^{-3}) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a pale blue bar and a color box, respectively. **(a)** F1 – Motor Vehicle Exhaust; **(b)** F2 - Evaporative sources; **(c)** F3 - Wood Burning; **(d)** F4 - Biogenic; **(e)** F5 – Solvents use source; **(f)** F6 - Natural Gas and Background.

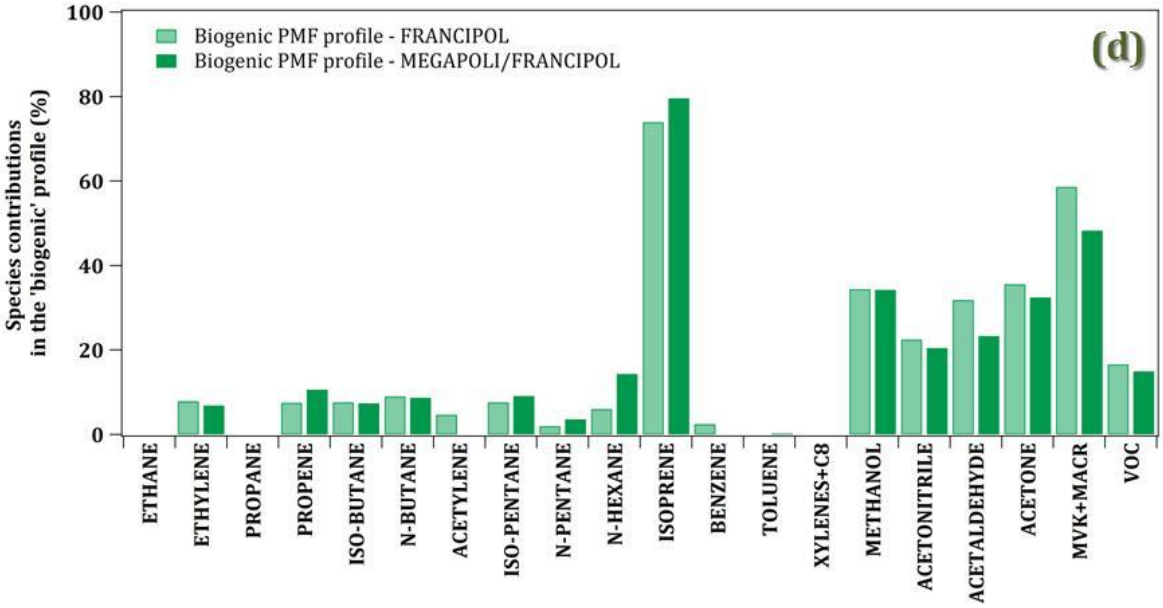


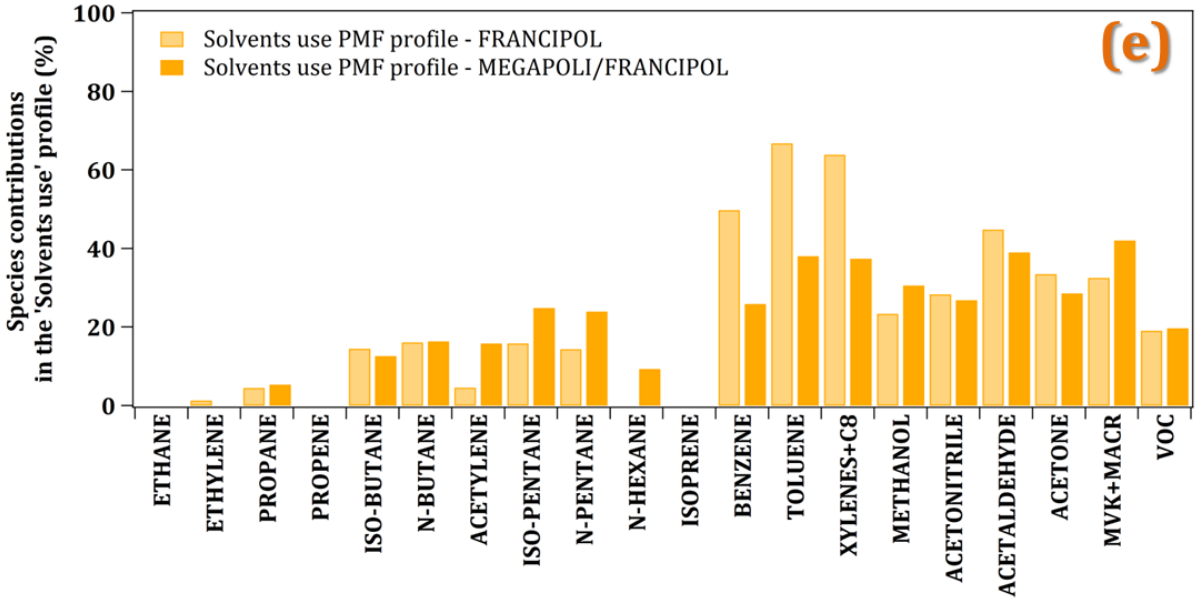
Section S1.2 – Comparison of speciated PMF profiles issued from both FRANCIPOL and MEGAPOLI/FRANCIPOL datasets. The contributions of species in the PMF profile are expressed in %. **(a)** F1 – Motor Vehicle Exhaust; **(b)** F2 - Evaporative sources; **(c)** F3 - Wood Burning; **(d)** F4 - Biogenic; **(e)** F5 – Solvents use source; **(f)** F6 - Natural Gas and Background.

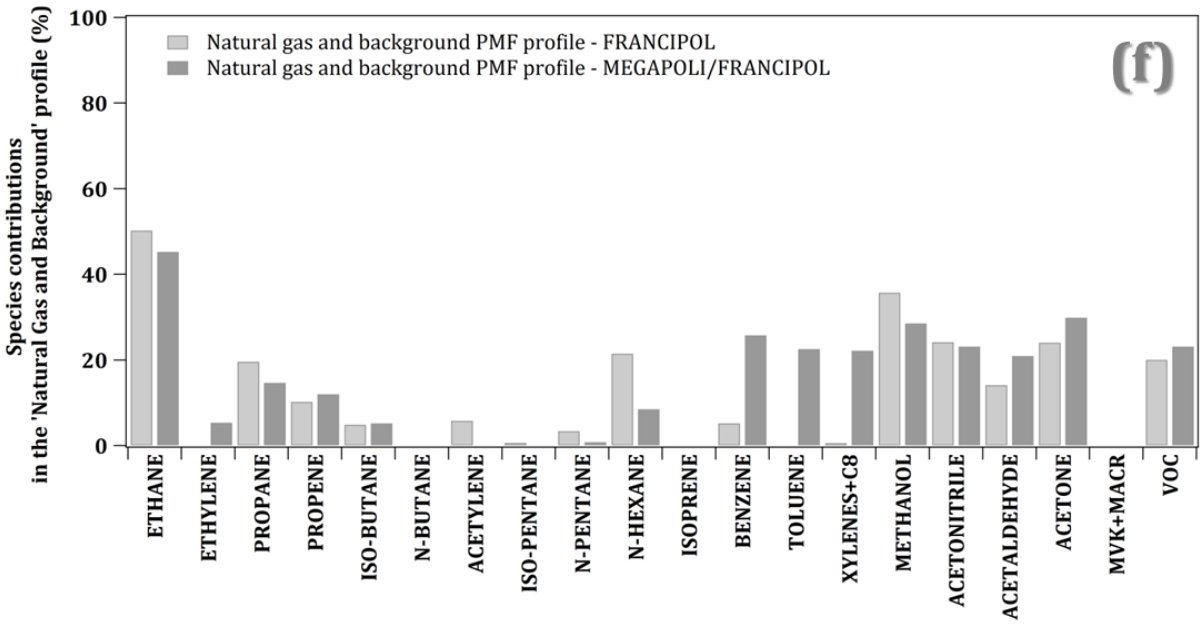





(c)
Wood Burning PMF profile - FRANCIPOL
Wood Burning PMF profile - MEGAPOLI/FRANCIPOL
Species contributions in the 'Wood Burning' profile (%)
0
20
40
60
80
100
ETHANE
ETHYLENE
PROPANE
PROPENE
ISO-BUTANE
N-BUTANE
ACETYLENE
ISO-PENTANE
N-PENTANE
N-HEXANE
ISOPRENE
BENZENE
TOLUENE
XYLENES+C8
METHANOL
ACETONITRILE
ACETALDEHYDE
ACETONE
MVK+MACR
VOC


(d)
Biogenic PMF profile - FRANCIPOL
Biogenic PMF profile - MEGAPOLI/FRANCIPOL
Species contributions in the 'biogenic' profile (%)
0
20
40
60
80
100
ETHANE
ETHYLENE
PROPANE
PROPENE
ISO-BUTANE
N-BUTANE
ACETYLENE
ISO-PENTANE
N-PENTANE
N-HEXANE
ISOPRENE
BENZENE
TOLUENE
XYLENES+C8
METHANOL
ACETONITRILE
ACETALDEHYDE
ACETONE
MVK+MACR
VOC


(e)
Solvents use PMF profile - FRANCIPOL
Solvents use PMF profile - MEGAPOLI/FRANCIPOL
Species contributions
in the 'Solvents use' profile (%)
100
80
60
40
20
0
ETHANE
ETHYLENE
PROPANE
PROPENE
ISO-BUTANE
N-BUTANE
ACETYLENE
ISO-PENTANE
N-PENTANE
N-HEXANE
ISOPRENE
BENZENE
TOLUENE
XYLENES+C8
METHANOL
ACETONITRILE
ACETALDEHYDE
ACETONE
MVK+MACR
VOC


(f)
Natural gas and background PMF profile - FRANCIPOL
Natural gas and background PMF profile - MEGAPOLI/FRANCIPOL
Species contributions
in the 'Natural Gas and Background' profile (%)
100
80
60
40
20
0
ETHANE
ETHYLENE
PROPANE
PROPENE
ISO-BUTANE
N-BUTANE
ACETYLENE
ISO-PENTANE
N-PENTANE
N-HEXANE
ISOPRENE
BENZENE
TOLUENE
XYLENES+C8
METHANOL
ACETONITRILE
ACETALDEHYDE
ACETONE
MVK+MACR
VOC

Section S2 – Characterization of road-traffic, residential wood-burning and domestic natural gas consumption sources from near-field measurements performed within the Paris region.

S2.1 – Highway tunnel experiment (2012).

Within the framework of the 'PRIMEQUAL/PREQUALIF' program, measurements of gas-phase and particulate-phase pollutants were conducted at the Guy Môquet tunnel (coordinates: 48°77'N, 02°39'E); a motorway (A86) tunnel which is located in Thiais (94, Val-de-Marne dept), about 20 kilometers southeast of inner Paris centre. A further description on the tunnel and the traffic situation is also available in Touaty and Bonsang (2000) and Ammoura et al. (2014).

Atmospheric measurements were performed within the longitudinal ventilation system located inside the tunnel. Contained in a galvanized steel duct (situated inside this vent outlet), the sampling lines were connected to the analyzers, which were installed in a rolltainer located on the roof of the tunnel. Air samplings were continuously measured from 28 September to 6 October 2012, representing 6 working days and 3 weekend days. A few VOC measurements outside the tunnel were also carried out on 2 October 2012. The analytical equipment has been previously described in Ammoura et al. (2014) and is therefore briefly mentioned only for VOCs.

Air samples extracted in-situ were continuously measured using two automated GCs-FID in order to quantify both light (C_2-C_6) and heavier (C_6-C_{12}) NMHCs emitted from vehicular emissions. An in-depth description of the instruments, sampling set up and technical information (sampling flows, preconcentration, desorption-heating times, types of traps and columns…) can be found in Gros et al. (2011). Around 42 hydrocarbons (including alkanes, alkenes, alkynes, dienes and aromatics) were measured with a time resolution of 30 minutes. One calibration was performed during the campaign (1 October 2012) and consisted of three injections of a NPL gas mixture. In addition, a PTR-MS was also installed near GCs-FID using the same main inlet line. Protonated masses from *m/z* 31.0 to 280.0 were measured with a resolution time of 5 minutes. The five selected masses for this study were *m/z* 33.0 (methanol), 42.0 (acetonitrile), 45.0 (acetaldehyde), 59.0 (acetone) and 71.0 (MVK+MACR+ISOPOOHs). The instrumental background was subtracted from the measured atmospheric signal and calibrations were performed with the GCU unit during the measurement campaign. The acquired atmospheric data were respectively delivered with ± 15 % (for GCs) and ± 20 % (for PTR-MS) uncertainties.

S2.2 – Wood combustion experiments (2013).

Within the framework of the ADEME (French Environment and Energy Management Agency) – 'CORTEA-CHAMPROBOIS' research project, wood combustion experiments were performed at INERIS in March 2013 using two kinds of Residential log Wood Stoves (RWS): old and modern technologies (primary *vs.* primary + secondary air inlets). Wood species used for combustion tests included pine (from pallet) and beech (logs, 12 % moisture).

Several fireplace experiments under combustion conditions (nominal and reduced outputs) were carried out for each wood species and each combustion device. For each combustion experiment, an undetermined amount of wood from pellet and about 4 kilograms of beech (2 logs) were burned. Measurements were performed in "controlled real" conditions in close field at about 20 metres from emission exhaust of the RWS (dilution factor about 500). Combustion stoves were installed in the bottom vertical part of the INERIS' fire gallery, used as a dilution tunnel for this purpose. The fire gallery (size of about 3 x 3.5 x 50 m) has a controlled ventilation system that allows the extraction of combustion gases used for measurements. The system simulates dilution effects of the combustion emissions with the ambient air under constant operating conditions. Actual dilution ratios can be easily adjusted and determined using CO, CO_2 and air flow measurements. Samplings of diluted emissions allowed obtaining an average mixture of the exhausted gases for each combustion cycle. Each experiment lasted a couple of hours per day. Before each wood combustion test, the fire's gallery was ventilated with ambient air for about 2 hours. Details about these experiments can be found elsewhere (Albinet et al., 2015; Nalin et al., 2016).

For several experiments, an on-line PTR-MS was used for the measurement of VOC emissions at the close field sampling location. Isoprene (*m/z* 69.0), aromatics (*m/z* 79.0, 93.0 and 107.0) and oxygenated compounds (*m/z* 33.0, 42.0, 45.0, 59.0 and 71.0) were sequentially measured with a 1-min time resolution between 27th February and 06th March 2013. The instrumental background was subtracted from the measured atmospheric signal and calibrations were performed with the GCU unit after the measurement campaign.

Unfortunately, no on-line GC-FID instrument was available at the time of these measurements. For that reason, NMHC measurements have only been performed through the sampling of eight stainless-steel flasks (which have previously been evacuated and instantaneously filled in on site). Subsequently, they were analyzed using a Chrompack Varian 3400 GC-FID at the laboratory. An aliquot of air stored in the canister was analyzed by a two-step pre-concentration technique described in Bonsang and Kanakidou. (2001). Air samples were regularly calibrated by injecting 50 microliters (µl) of a standard mixture containing

approximately 100 ± 1.8 ppmv of major C_2-C_5 hydrocarbons. The injections of this certified gas mixture allowed verifying the reproducibility of the measurement (± 4 % on average) and calculating average response factors used to calibrate NMHCs.

S2.3 – Natural gas experiment (2015).

As a first approach to determine the NMHC composition of natural gas in Paris, near-field samplings were performed from a domestic gas flue using 3 stainless-steel flasks. They were analyzed during March 2015 with the laboratory GC-FID at LSCE.

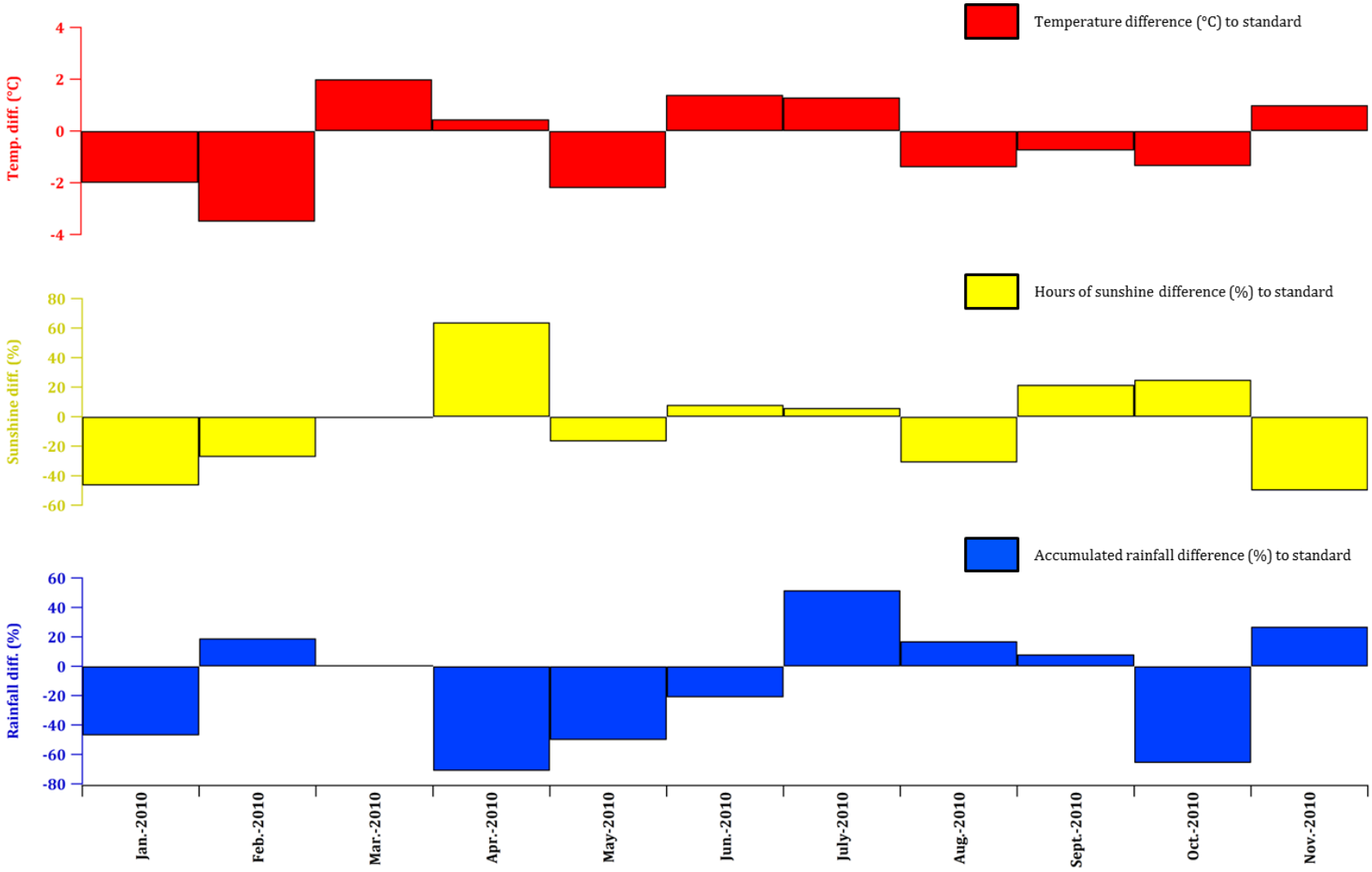
Prior to analysis, these samples were diluted in order to obtain measurable concentrations within the linearity of the instrument. Typically, 0.5 ml of the gas stored in each canister was extracted with a syringe and diluted in 50 ml of ultra-pure helium. The final sample was then injected into the chromatographic system and analyzed under the standard operating conditions. 100 µl of the certified standard gas mixture were also used to calibrate these air samples.

All aforementioned studies presented in this paper are summarized in **Table S2**.

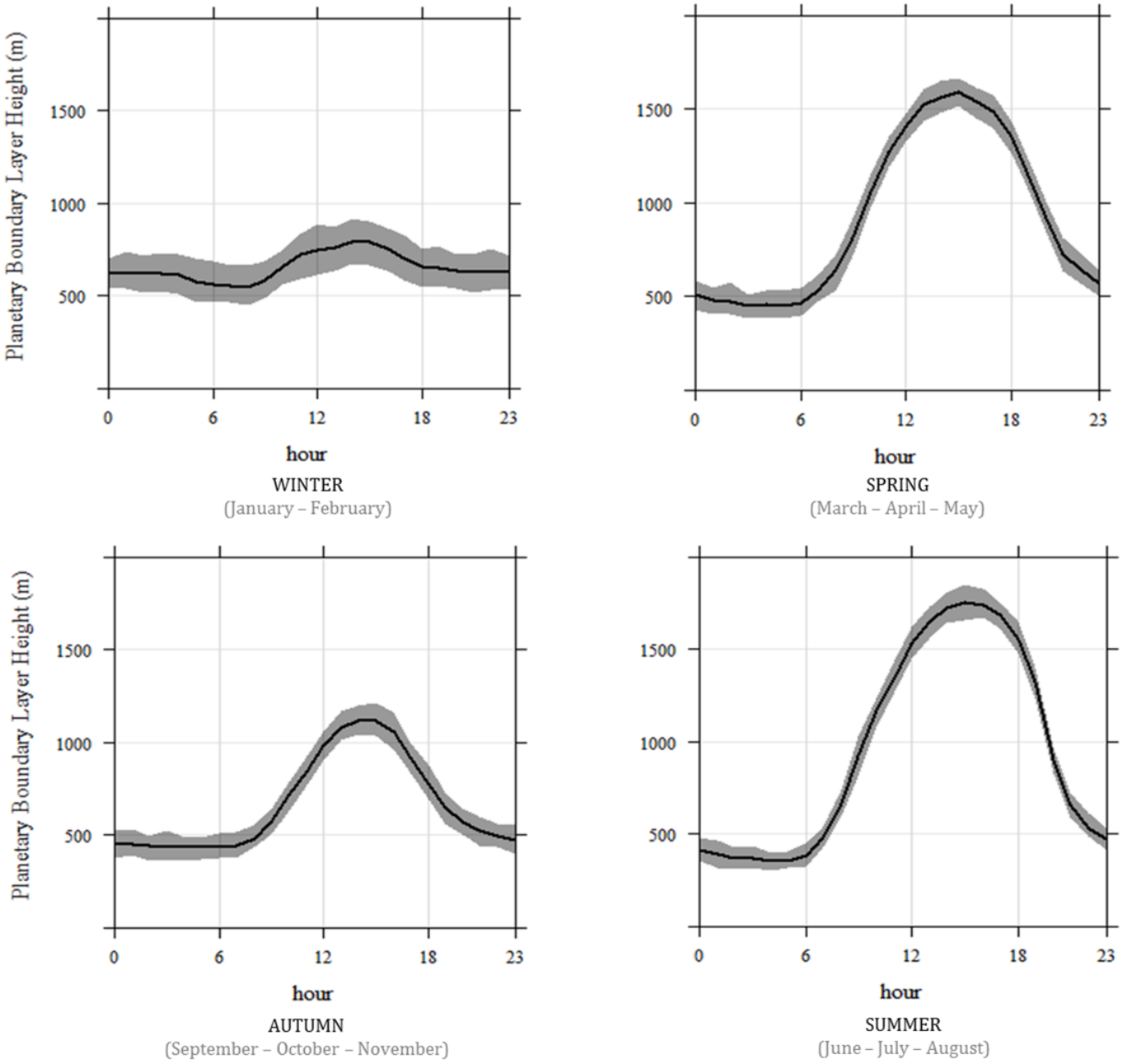
Field Campaigns	Dates	Locations	Operating organism	On-line PTR-MS	On-line GC-FID	Off-line GC-FID	Additional data	References
Ambient EU-FP7 MEGAPOLI	January 15th – February 16th, 2010	LHVP	LCP LSCE	X	X		X	Dolgorouky et al. (2012)
Ambient PRIMEQUAL FRANCIPOL	March 24th – November 22nd, 2010	LHVP (on-line PTR-MS) 'Les Halles' station (on-line GC-FID)	LSCE AIRPARIF	X	X		X	
PRIMEQUAL PREQUALIF (Highway Tunnel)	September 28th – October 6th, 2012	Guy Môquet tunnel (Thiais)	LSCE	X	X		X	Ammoura et al. (2014)
ADEME – CORTEA CHAMPROBOIS (Fireplace)	March 5th – 6th, 2013	INERIS facility (Verneuil-en-Halatte)	LSCE INERIS	X		X	X	
Natural gas experiment	March 5th – 6th, 2015	Paris	LSCE			X		

Table S2 – Summary table restating the different field experiments presented in this study

Section S3 – Comparison between observed temperature, hours of sunshine, rainfall and standard meteorological parameters determined by Meteo-France. Standard values are calculated from a 30-year period (1981-2010) (Arguez and Vose, 2011).



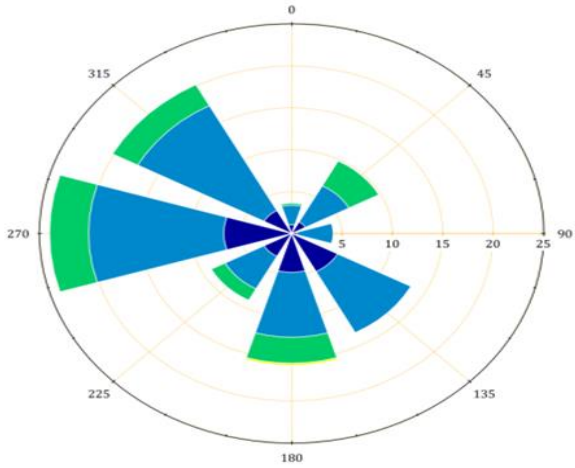
Section S4 – Diurnal variations of the Planetary Boundary Layer (PBL) height per season. Solid lines correspond to hourly means and shaded areas indicate the 95 % confidence intervals of the mean.



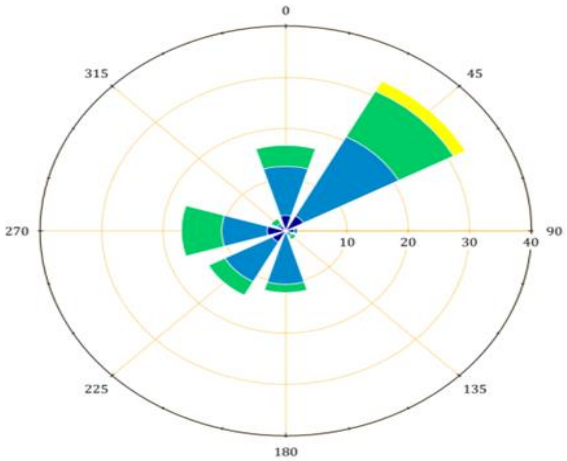
Section S5 – Average wind roses from January (a) to November (k) 2010.

Headings 0 (or 360), 45, 90, 135, 180, 225, 270 and 315 expressed as degrees (°) correspond to main cardinal directions and their intermediate points (N,NE, E, SE, S, SW, W, NW, respectively). The radial axis represents the wind occurrence (in %).

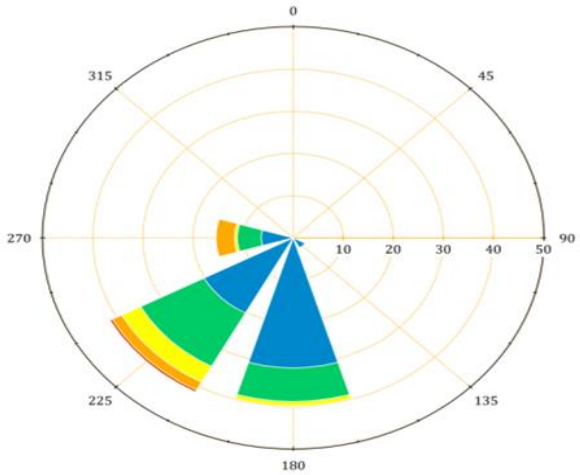
(a)-January



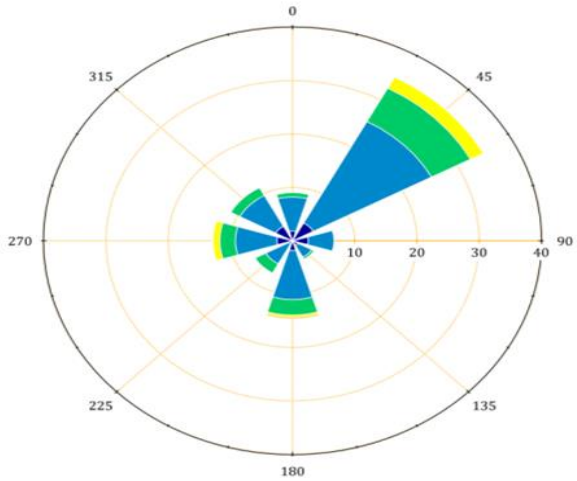
(b)-February



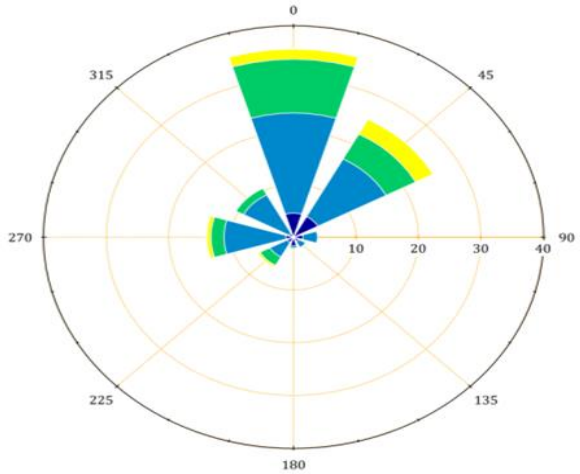
(c)-March



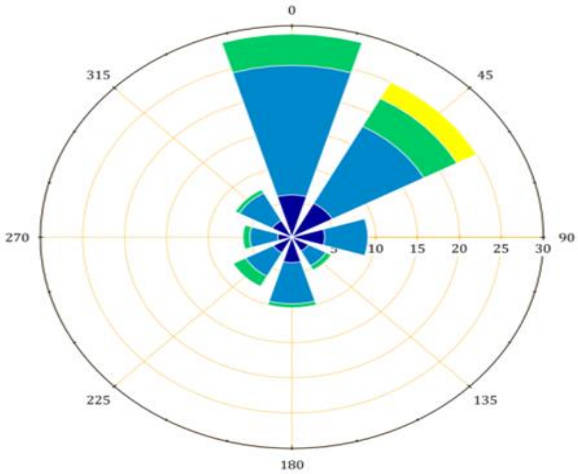
(d)-April



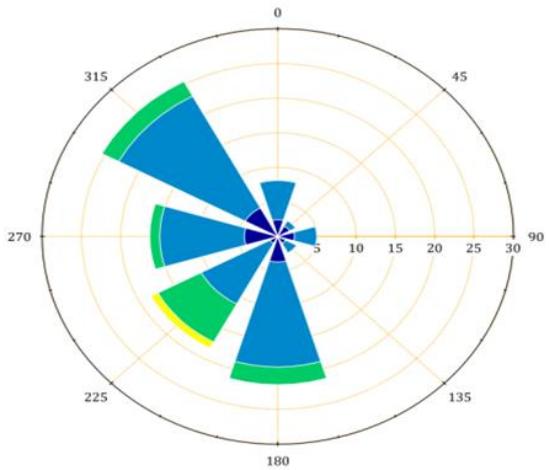
(e)-May



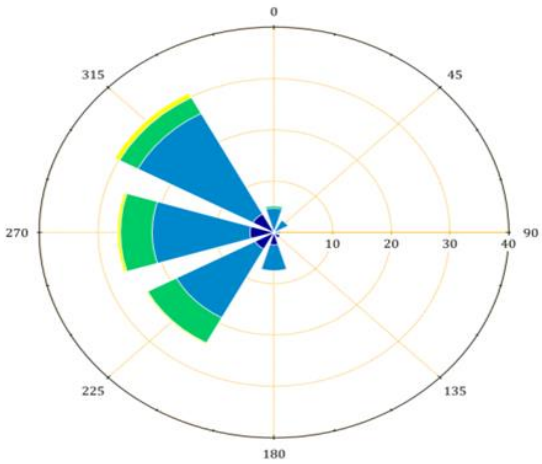
(f)-June



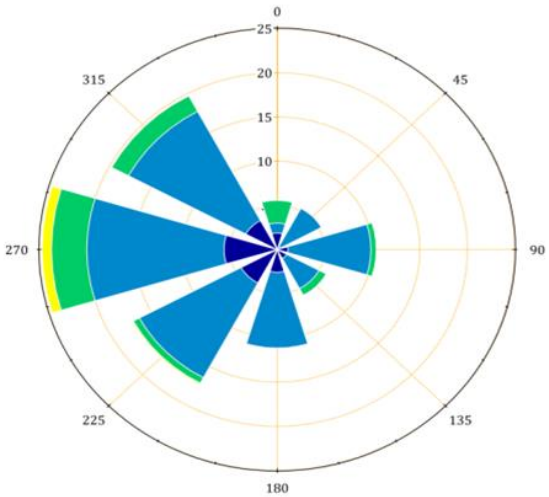
(g)-July



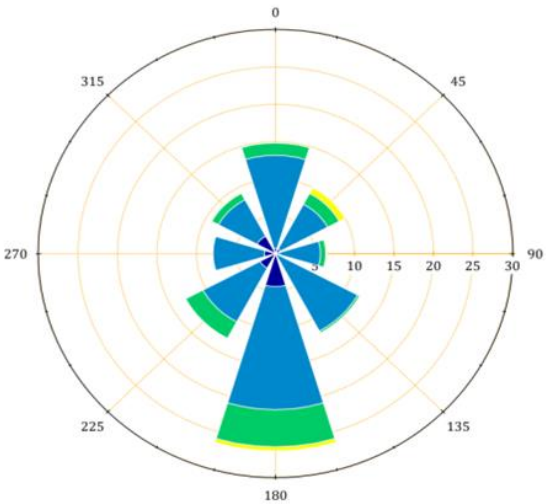
(h)-August



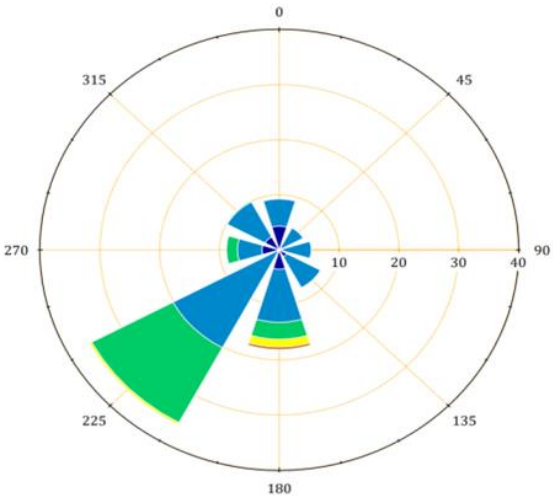
(i)-September



(j)-October



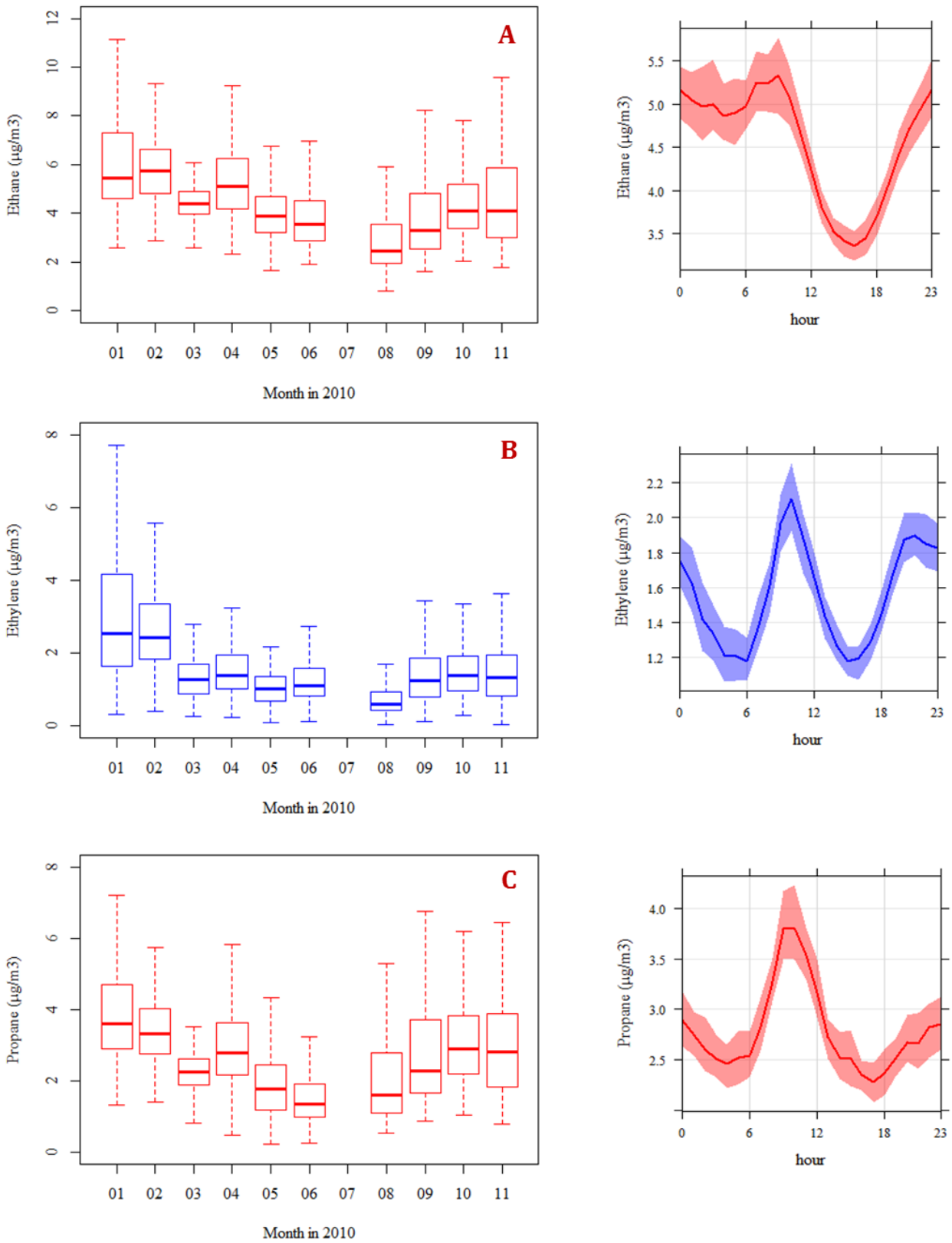
(k)-November

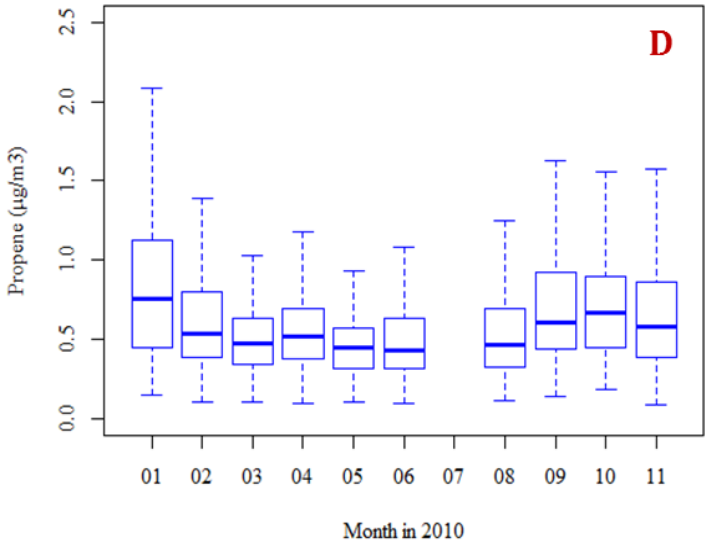


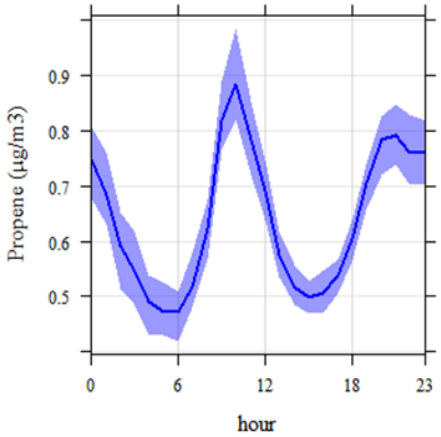
Wind speed ($m.s^{-1}$)

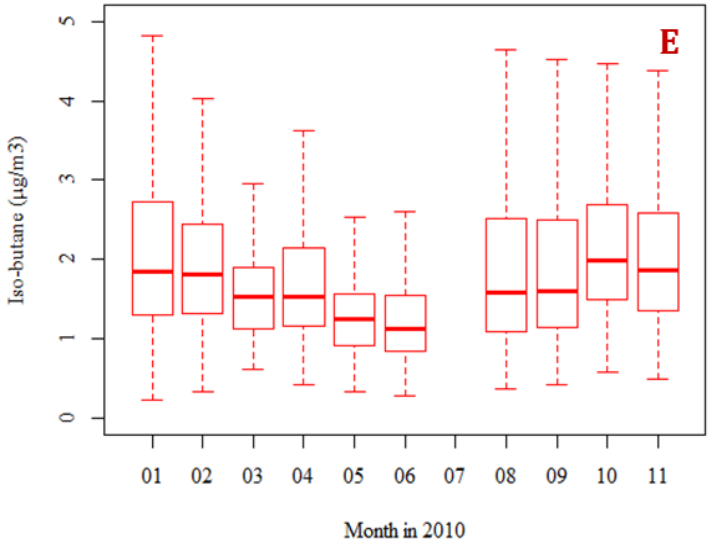
- [0.0 : 2.0[
- [2.0 : 4.0[
- [4.0 : 6.0[
- [6.0 : 8.0[
- [8.0 : 10.0[
- [10.0 : inf.[

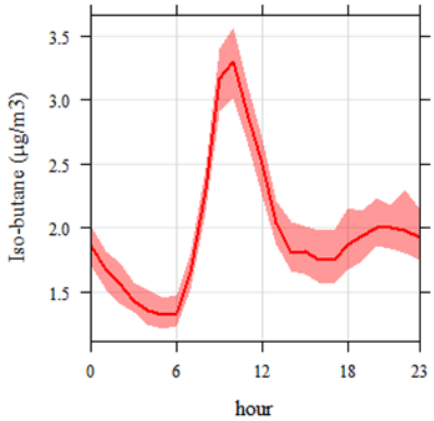
Section S6 – Seasonal and diurnal variations of selected alkanes, alkenes, alkynes and dienes during the whole studied period.

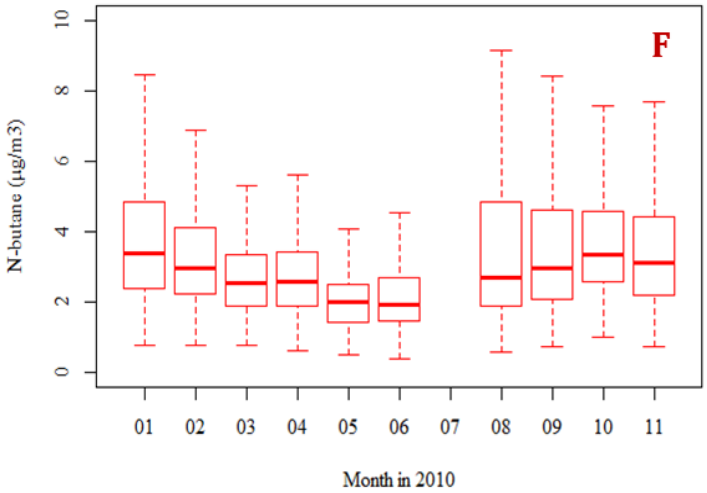


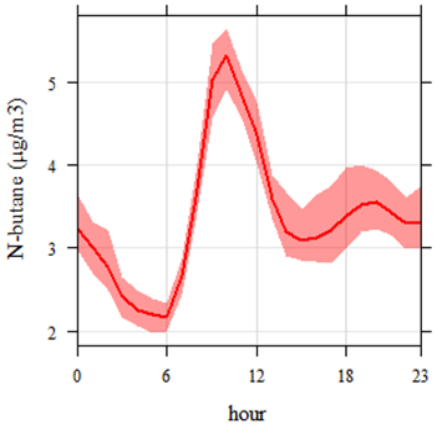

D
Propene (µg/m3)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11
Month in 2010

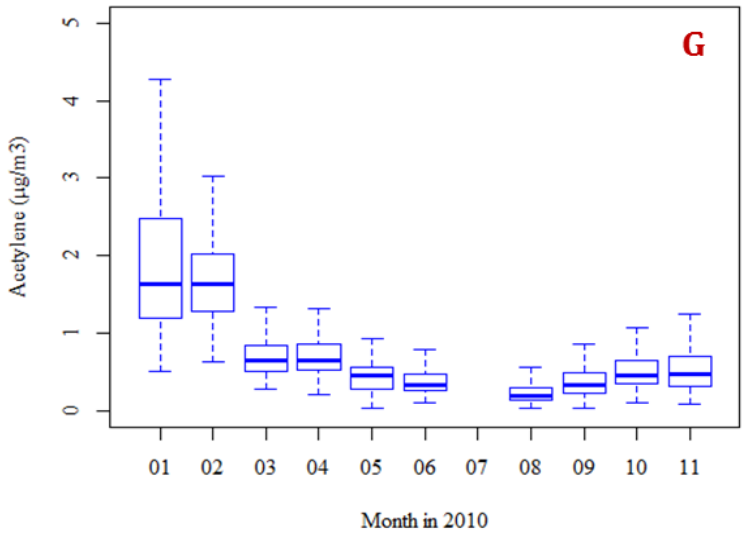

Propene (µg/m3)
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
0 6 12 18 23
hour

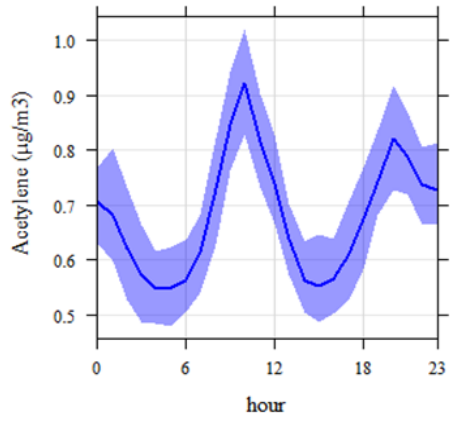

E
Iso-butane (µg/m3)
0
1
2
3
4
5
01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11
Month in 2010

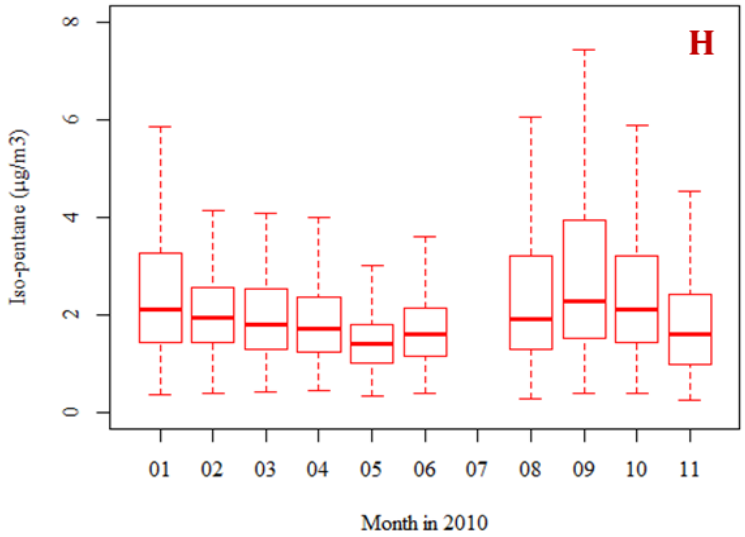

Iso-butane (µg/m3)
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
0 6 12 18 23
hour

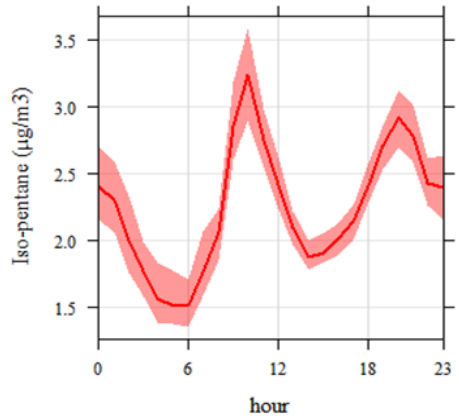

F
N-butane (µg/m3)
0
2
4
6
8
10
01 02 03 04 05 06 07 08 09 10 11
Month in 2010

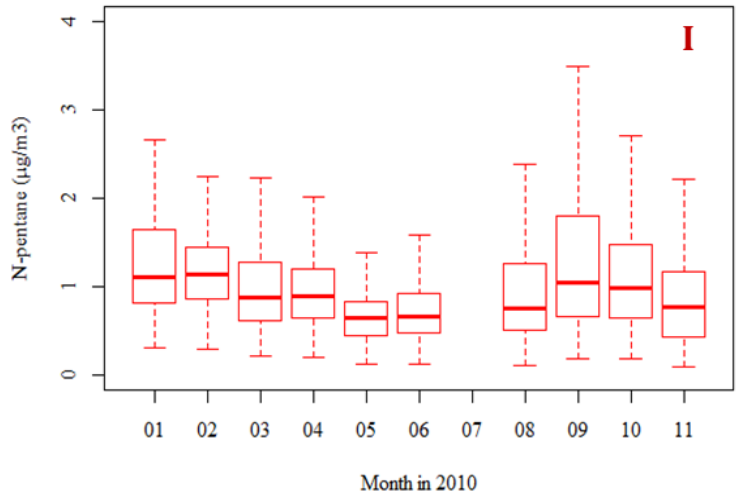

N-butane (µg/m3)
2
3
4
5
0 6 12 18 23
hour

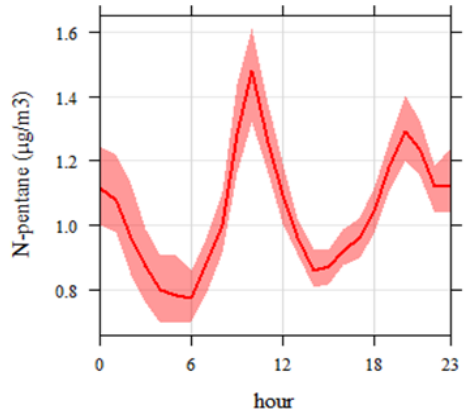

G
Acetylene (µg/m3)
0
1
2
3
4
5
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
Month in 2010

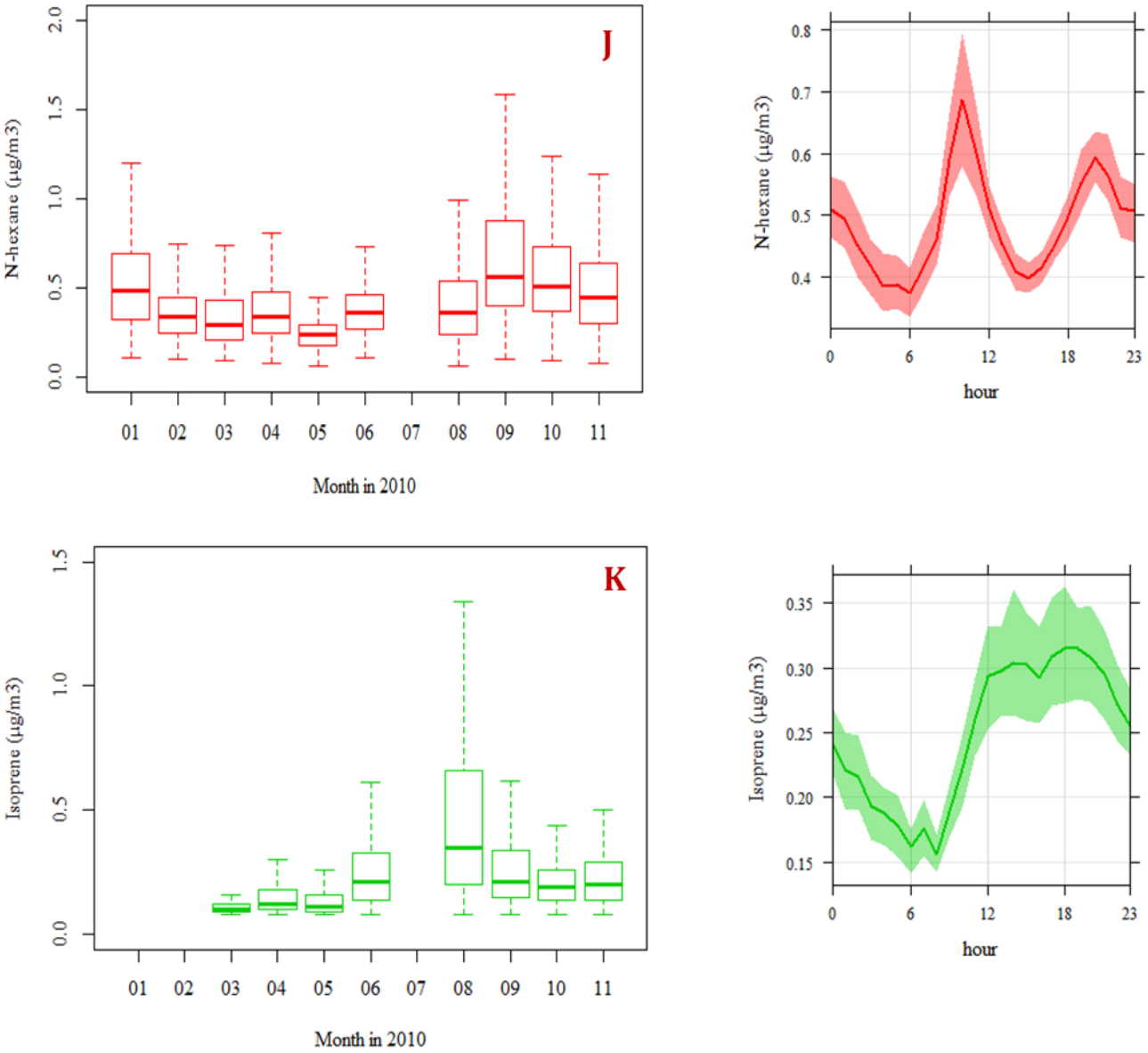

Acetylene (µg/m3)
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
0
6
12
18
23
hour


H
Iso-pentane (µg/m3)
0
2
4
6
8
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
Month in 2010


Iso-pentane (µg/m3)
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
0
6
12
18
23
hour


I
N-pentane (µg/m3)
0
1
2
3
4
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
Month in 2010


N-pentane (µg/m3)
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
0
6
12
18
23
hour



(Left) Monthly box and whisker plots of ethane, ethylene, propane, propene, *iso*-butane, *n*-butane, acetylene, *iso*-pentane, *n*-pentane, *n*-hexane and isoprene (expressed as µg m^{-3}). Solid lines represent the median concentration and the box shows the InterQuartile Range (IQR). The bottom and top of the box depict the 25th (the first quartile) and the 75th (the third quartile) percentile. The ends of the whiskers correspond to the lowest and highest data still within 1.5 times the IQR of Q1 and Q3, respectively.
No VOC data was available in July (missing values) due to analytical problems on the operating GC-FID.

(Right) Diurnal variations of selected VOCs averaged over the whole sampling period.
Solid lines correspond to hourly means and shaded areas indicate the 95 % confidence intervals of the mean.

Section S7– Mean absolute contributions (in µg.m^{-3}) of the modeled PMF sources per month. Total-Mean-Median/year values were calculated over the year from the contribution matrix G.

Month	MVE	BIO	WB	SOLV.	NGB	EVAP	TOTAL
January	3,88	NA	20,92	15,56	4,19	1,86	46,40
February	2,45	NA	20,06	12,83	3,21	1,98	40,53
March	4,83	0,79	8,23	6,12	6,95	3,63	30,55
April	5,51	2,09	9,12	7,90	13,34	4,04	41,99
May	3,38	4,61	4,40	6,01	14,93	2,15	35,49
June	4,85	8,90	4,48	7,70	10,72	1,76	38,43
July	5,41	14,32	3,86	12,55	5,58	1,64	43,35
August	5,40	8,38	1,55	5,96	7,23	6,64	35,16
September	10,06	7,07	4,17	6,30	8,52	6,15	42,27
October	8,19	4,94	6,62	5,07	10,43	6,26	41,52
November	6,93	4,65	7,24	3,08	8,75	5,59	36,23
Total/year	60,89	55,75	90,65	89,08	93,85	41,69	431,91
Mean/year	*5,78*	*5,94*	*6,98*	*7,78*	*9,18*	*3,94*	*39,61*
Median/year	*4,47*	*4,16*	*5,14*	*5,60*	*8,43*	*2,94*	*35,74*

Section S8– Correlation coefficients between the PMF modeled factors and independent parameters [CO, NO, NO_2, BC_{ff}, BC_{wb}, temperature and Total Volatile Organic Compounds (TVOCs) measured], based on the whole sampling campaigns.

Coefficients in bold represent strong correlations ($r > 0.5$) between PMF factors and independent parameters.

	B	WB	MVE	NGB	SOL	EVAP	CO	NO	NO2	BC*ff*	BC*wb*	Temperature	t-VOCs
Biogenic source (B)	-	-0,30	0,15	-0,14	0,04	-0,14	-0,18	-0,13	-0,03	0,05	-0,23	**0,70**	0,20
Wood Burning (WB)		-	0,18	-0,19	0,23	0,05	**0,61**	0,30	0,29	0,19	**0,69**	-0,56	0,39
Motor Vehicle Exhaust (MVE)			-	-0,02	0,13	0,36	**0,53**	**0,54**	**0,64**	**0,52**	0,18	0,04	**0,60**
Natural Gas and Background (NGB)				-	0,00	-0,07	0,16	0,16	0,27	0,27	-0,04	-0,04	0,21
Solvents use (SOL)					-	-0,01	0,40	0,28	0,42	**0,50**	0,38	0,12	**0,66**
Evaporative sources (EVAP)						-	0,23	0,35	0,26	0,07	-0,07	0,05	0,35

[1] Data available from 15 January to 10 September 2010.
Correlation coefficients were calculated for the whole campaign

References

Albinet, A., Favez, O., Collet, S., Petit, J.-E., Nalin, F., Aujay, R., Verlhac, S., Dermigny, A., Fievet, A., Karoski, N., Dubois, P., Golly, B., Besombes, J.-L., Pelletier, C., Sarda-Estève, R., Gros, V., Bonnaire, N. and Sciare, J.: Emission dynamic from residential wood combustion: PM, BC, OM, VOCs and levoglucosan, European Aerosol Conference (EAC), Milan (Italy), 2015.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J. and Chevallier, F.: Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys.,14, 20197-20229, doi:10.5194/acp-14-12871-2014, 2014.

Arguez, A. and Vose, R. S.: The Definition of the Standard WMO Climate Normal: The Key to Deriving Alternative Climate Normals, B. Am. Meteorol. Soc., 92, 699-704, doi: 10.1175/2010BAMS2955.1, 2011.

Bonsang, B. and Kanakidou, M.: Non-methane hydrocarbon variability during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal, Chemosphere Global Change Sci., 3, 259-273, doi: 10.1016/S1465-9972(01)00009-5, 2001.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R. and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74-90, doi: 10.1071/EN10068, 2011.

Nalin, F., Golly, B., Besombes, J.-L., Pelletier, C., Aujay, R., Verlhac, S., Dermigny, A., Fievet, A., Karoski, N., Dubois, P., Collet, S., Favez, O. and Albinet, A.: Fast oxidation processes from emission to ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves, Atmos. Env., accepted for publication, 2016.

Touaty, M. and Bonsang, B.: Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmos. Environ., 34, 985-996, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00195-8, 2000.

Publication ayant fait un article de blog

à l'adresse https://blogrecherche.wp.mines-telecom.fr/2016/10/12/paris-pollution-cov-saisons/

L'étude des composés organiques volatils (COV) en région parisienne est un enjeu de santé publique. Ici, le quartier de La Défense, au Nord-Ouest de Paris, dans un nuage de pollution. Crédits : Damián Bakarcic/Flickr.

Suspectés d'avoir de multiples conséquences sur notre santé, les composés organiques volatils sont scrutés de près par la communauté scientifique. Cependant, rares sont les études qui s'intéressent à leur émission et leur variabilité sur de longues périodes. Le 26 septembre, une collaboration impliquant Mines Douai publiait des analyses liées à des mesures réalisées sur une année en région parisienne. Ces résultats marquent l'aboutissement de six années de travaux, et améliorent grandement la compréhension du comportement des composés organiques volatils (COV).

La sphère académique aime souvent à rappeler aux impatients que la recherche prend du temps. Régulièrement, des publications d'études viennent témoigner de cette caractéristique intrinsèque aux exigences méthodologiques des sciences. C'est notamment le cas des travaux publiés au printemps dernier par une collaboration française, au sujet de la variabilité saisonnière des composés organiques volatils en région parisienne. Il aura en effet fallu six années aux chercheurs du LSCE[1], de Mines Douai, d'Airparif[2] et de l'Ineris[3] pour traiter les données de campagnes de mesures des principaux polluants organiques réalisées en 2010.

Parue dans la revue *Atmospheric Chemistry and Physics*, cette publication marque une véritable étape dans la compréhension des émissions des composés organiques volatils (COV) — tels que le benzène, le butane, l'acétone ou l'isoprène — et leur dissémination dans le bassin parisien. La nouveauté et la force de ces travaux tiennent d'abord dans leur volume. Alors que les mesures des COV se font généralement à l'échelle de quelques semaines, les chercheurs ont dans ce cas récolté des données sur près de la totalité de l'année 2010, de janvier à novembre. « *Notre objectif était d'étudier la variation des émissions et des sources au cours d'une année* » pointe Stéphane Sauvage, chercheur au département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) à Mines Douai et membre de la collaboration.

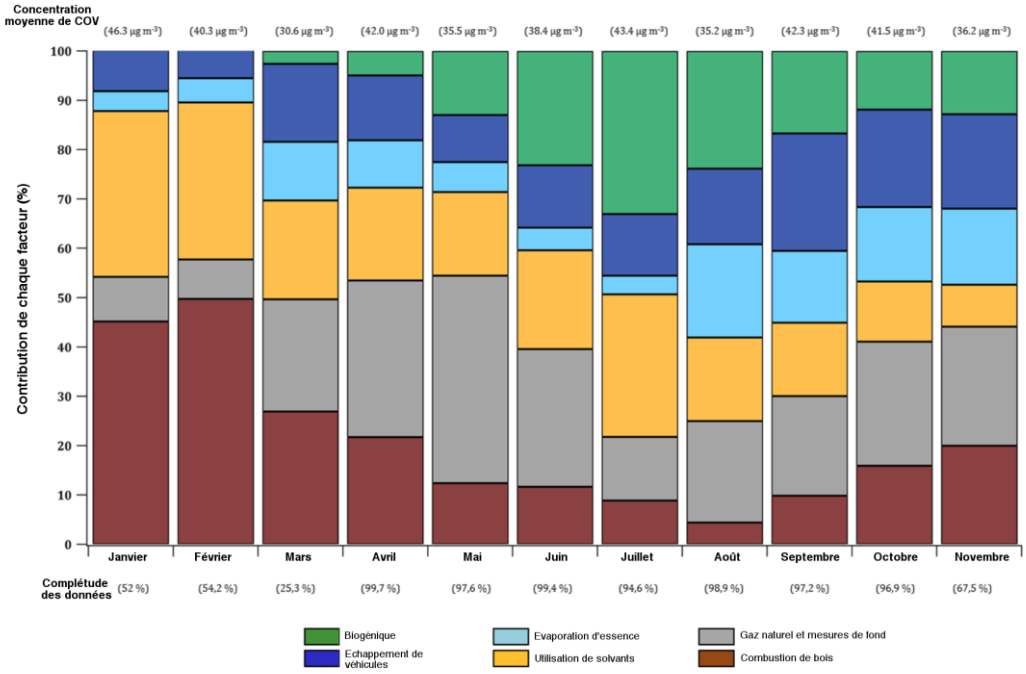
En plus d'une période temporelle plus grande que d'ordinaire, les scientifiques se sont également attardés sur un très vaste éventail d'espèces chimiques. Ce sont en effet 19 composés organiques différents qui ont été suivis tout au long des mesures, sur les sites des Halles et du laboratoire d'Hygiène de la ville de Paris (LHVP), dans le 13e arrondissement.

Le poids des facteurs anthropiques

S'il était à prévoir que les concentrations de COV issus du chauffage au bois seraient plus grandes en hiver, l'un des résultats marquants de l'étude tient à la quantification de la contribution de cette source. Sur les mois de janvier et de février 2010, les feux de cheminée étaient ainsi responsables de 45 à 50 % des émissions totales de polluants organiques enregistrées dans Paris. Aux mois de mars et d'avril, cette part est restée au-dessus de 20%.

Depuis 2010, la question du chauffage au feu de bois a fait plusieurs fois débat au sein de la question pouvait remettre en cause aujourd'hui des résultats basés sur des analyses vieilles de six ans, Stéphane Sauvage rappelle un point d'importance : « *Il faut bien comprendre que les composés mesurés dans Paris ne sont pas forcément produits à Paris même. Il y a une contribution régionale très forte. La part du chauffage de Paris intramuros était déjà relativement modérée en 2010. L'essentiel des composés organiques volatils issus des feux de cheminée provient en réalité des alentours.* »

En hiver, une autre contribution vient amplifier la part des émissions anthropiques : l'utilisation de solvants. Sa variabilité saisonnière est moins évidente, puisqu'elle enregistre également un maximum au mois de juillet ; mais il est très clair que les mois de janvier et de février sont nettement marqués par de fortes concentrations de COV dus aux solvants. Les chercheurs expliquent cela par une limite de la couche inférieure de l'atmosphère plus basse en hiver, empêchant leur dissémination en altitude.



Les plus grandes concentrations de composés organiques volatils sont observées en janvier, juillet et septembre. Ces fortes émissions sont cependant dues à des facteurs différents, puisque respectivement corrélées au chauffage au bois, aux sources biogéniques, et au trafic routier.

La nature joue aussi son rôle

En été, les composés organiques issus du chauffage à la biomasse se font bien plus rares. Pour autant, les concentrations moyennes de COV restent relativement hautes — juillet enregistrant la deuxième plus haute concentration de l'année. Ceci s'explique par l'apparition d'un autre facteur : les émissions biogéniques — c'est à dire issues de la végétation. Cette source est en particulier stimulée par des températures et une luminosité plus élevées en été, favorisant notamment la photosynthèse, et plus généralement l'activité biologique. Au mois de juillet, plus de 30 % des émissions totales proviennent de cette source.

La météorologie a ainsi un fort impact sur les concentrations de composés organiques volatils. C'est aussi le cas au printemps, où les vents de Nord et de Nord Est touchent la région parisienne. En traversant l'Europe, et en particulier l'Allemagne, ceux-ci apportent avec eux des COV ayant une espérance de vie particulièrement longue dans l'atmosphère — c'est à dire une faible réactivité. C'est typiquement le cas des composés aromatiques, ou des composés déjà oxydés et donc moins sensibles aux réactions d'oxydation de l'atmosphère, tels que l'acétone ou le méthanol.

Corréler les molécules organiques à leurs sources

Pour obtenir ces résultats, et en particulier parvenir à quantifier la contribution de chaque source aux émissions globales, les seules mesures sur les sites des Halles et du LHVP ne suffisent pas. Une molécule de benzène issue de la combustion d'une bûche dans une cheminée est en effet identique à une molécule de benzène issue de l'échappement d'une voiture. Les chercheurs ont donc dû mener des expériences complémentaires afin d'établir les empreintes typiques d'émission de chaque source. Ainsi, en mesurant spécifiquement les COV en sortie de cheminée, ils ont pu par exemple déterminer que cette source produit un mélange constitué de benzène — cancérogène avéré et potentiellement mutagène — d'acétylène, d'éthylène et d'une dizaine d'autres composés à des proportions inférieures.

Parmi les autres mesures d'empreintes notables, la collaboration a mené des expériences au sein d'un tunnel autoroutier. L'empreinte typique des échappements indique une émission majoritaire de toluène, un dérivé du benzène potentiellement tératogène (susceptible de causer des malformations fœtales). Le benzène est lui-même présent dans ce profil d'émission, mais en bien moins grande quantité que le pentane et les autres hydrocarbures.

Ces empreintes spécifiques servent ensuite à lier les quantités de COV mesurées à leurs sources. Pour cela, les scientifiques utilisent « *un type d'analyse factorielle basé sur des matrices mathématiques* » explique Stéphane Sauvage. Ces travaux de corrélation ont notamment constitué une part importante du rôle de Mines Douai — le département SAGE ayant une véritable expérience des outils mathématiques mis en œuvre et de la mesure des COV. Pour reprendre l'exemple du benzène, les chercheurs regardent comment sa contribution varie en fonction des autres marqueurs. En cas d'une augmentation brutale de la concentration de benzène dans les capteurs, accompagnée d'une hausse comparable d'acétylène mais pas de toluène, il est par exemple clair que le benzène est issu de feux de cheminée, et non de la combustion d'un moteur.

Après Paris, direction la Méditerranée

Ces efforts déployés pour rattacher chaque composé mesuré à sa source durant une année donnent une valeur certaine à cette étude. Cependant, avec la montée en échelle viennent également quelques limites. Afin de récolter les données sur une année, les partenaires ont dû mener deux campagnes de mesures, chacune impliquant des acteurs différents de la collaboration. Il en résulte une pause dans les acquisitions, entre le 16 février et le 24 mars 2010. Le mois de mars se retrouve donc particulièrement impacté, puisque seulement 25 % des données ont été récoltées.

Interrogé sur les conséquences de ces interruptions — combinées à un mois de décembre non inclus dans aucune des campagnes — Stéphane Sauvage assure que cela n'enlève pas de valeur aux travaux. « *Nous sommes sur des mesures très coûteuses, car les instruments demandent une omniprésence de techniciens spécialisés et d'ingénieurs à leurs côtés, ainsi que des grosses ressources en énergie. Arriver à récolter des données sur plus de 10 mois est déjà une très belle réussite* » se défend-il.

Initiés en 2009, ces travaux représentent un succès pour la collaboration entre le groupe de recherche de Valérie Gros au LSCE[1] — qui a notamment mobilisé une doctorante, Alexia Baudic, sur le sujet — et celui de Stéphane Sauvage. Cette réussite a poussé les deux équipes à réaliser des mesures similaires sur d'autres villes d'Europe et leurs régions. Avec d'autres équipes nationales et internationales, elles ont ainsi récolté des données sur la Corse, les villes d'Istanbul et de Beyrouth, et travaillent aujourd'hui sur le grand Athènes et l'île de Chypre. Ces nouvelles campagnes sont menées au sein du projet ChArMEx, dont Stéphane Sauvage pilote l'un des groupes de travail, et visent à mieux comprendre la diffusion des composés organiques volatils à l'échelle de la Méditerranée — région particulièrement marquée par des épisodes de pollution et le changement climatique. Ils s'ancrent dans le programme plus global Mistrals, piloté par l'Institut national des sciences de l'univers du CNRS (INSU) et l'Institut de recherche pour le développement (IRD).

Selon Stéphane Sauvage, « *le projet Charmex mobilise une large partie de la communauté française du domaine* », témoignant de l'importance de la thématique. La compréhension des mécanismes de diffusion des composés organiques volatils est nécessaire afin d'envisager toute solution de réduction de leur éventuel impact sur notre santé. Étant précurseurs de polluants secondaires comme l'ozone ou l'aérosol organique secondaire, les COV sont en effet supposés être responsables, directement ou indirectement, de nombreuses maladies : asthme, cancers, impacts sur la reproduction. Des travaux d'ampleur, comme ceux réalisés par la collaboration entre le LSCE et Mines Douai, à Paris ou ailleurs, pourraient donc permettre aux épidémiologistes et acteurs du secteur de la santé de mieux cerner et prévenir les conséquences des polluants atmosphériques ; et au législateur d'avancer des propositions avisées grâce à une meilleure connaissance du problème.

[1] LSCE : Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement. Unité mixte CEA – CNRS – Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ).
[2] Airparif : Association de surveillance de la qualité de l'air en Île-de-France.
[3] Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques.

ANNEXE A2 – Publication scientifique

Ammoura, L. et al.: Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, doi: 10.5194/acp-14-12871-2014, 2014.

Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, 2014
www.atmos-chem-phys.net/14/12871/2014/
doi:10.5194/acp-14-12871-2014
© Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity

L. Ammoura[1], I. Xueref-Remy[1], V. Gros[1], A. Baudic[1], B. Bonsang[1], J.-E. Petit[1,2], O. Perrussel[3], N. Bonnaire[1], J. Sciare[1], and F. Chevallier[1]

[1]LSCE, Unité mixte CEA-CNRS-UVSQ, UMR 8212, 91191 Gif-Sur-Yvette, France
[2]Ineris, Verneuil-en-Halatte, France
[3]Airparif, Association de Surveillance de la Qualité de l'Air en Île-de-France, Paris, France

Correspondence to: L. Ammoura (lamia.ammoura@lsce.ipsl.fr)

Received: 20 June 2014 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 6 August 2014
Revised: 22 October 2014 – Accepted: 7 November 2014 – Published: 8 December 2014

Abstract. Measurements of CO_2, CO, NO_x and selected Volatile Organic Compounds (VOCs) mole fractions were performed continuously during a 10-day period in the Guy Môquet tunnel in Thiais, a peri-urban area about 15 km south of the centre of Paris, between 28 September and 8 October 2012. This data set is used here to identify the characteristics of traffic-emitted CO_2 by evaluating its ratios to co-emitted species for the first time in the Paris region. High coefficients of determination ($r^2 > 0.7$) are observed between CO_2 and certain compounds that are characteristic of the traffic source (CO, NO_x, benzene, xylenes and acetylene). Weak correlations ($r^2 < 0.2$) are found with species such as propane, *n*-butane and *i*-butane that are associated with fuel evaporation, an insignificant source for CO_2. To better characterise the traffic signal we focus only on species that are well-correlated with CO_2 and on rush-hour periods characterised by the highest traffic-related mole fractions. From those mole fractions we remove the nighttime-average weekday mole fraction obtained for each species that we infer to be the most appropriate background signal for our study. Then we calculate observed Δspecies / ΔCO_2 ratios, which we compare with the ones provided by the 2010 bottom–up high-resolved regional emission inventory from Airparif (the association in charge of monitoring the air quality in Île-de-France), focusing on local emission data for the specific road of the tunnel. We find an excellent agreement (2 %) between the local inventory emission CO / CO_2 ratio and our observed ΔCO / ΔCO_2 ratio. Former tunnel experiments carried out elsewhere in the world provided observed ΔCO / ΔCO_2 ratios that differ from 49 to 592 % to ours. This variability can be related to technological improvement of vehicles, differences in driving conditions, and fleet composition. We also find a satisfactory agreement with the Airparif inventory for *n*-propylbenzene, *n*-pentane and xylenes to CO_2 ratios. For most of the other species, the ratios obtained from the local emission inventory overestimate the observed ratios to CO_2 by 34 to more than 300 %. However, the emission ratios of NO_x, *o*-xylene and *i*-pentane are underestimated by 30 to 79 %. One main cause of such high differences between the inventory and our observations is likely the obsolete feature of the VOCs speciation matrix of the inventory that has not been updated since 1998, although law regulations on some VOCs have occurred since that time. Our study bears important consequences, discussed in the conclusion, for the characterisation of the urban CO_2 plume and for atmospheric inverse modelling of urban CO_2 emissions.

1 Introduction

In 2011 more than half of the world population was living in urban areas, and this proportion is expected to reach 67 % in 2050 (United Nations, 2012). Cities are therefore strategic places to address the impact and mitigation of climate change and, in particular, the reduction of greenhouse gas emissions (Duren and Miller, 2012). Here we focus on the Paris metropolitan area. Paris is part of the Île-de-France region which is inhabited by about 12 million people. Out of these, Paris and its suburbs concentrate 11 million inhabitants and constitute the third largest megacity in Eu-

rope. The most detailed description of its emissions is provided by the regional inventory developed by Airparif, the association in charge of monitoring the air quality in Île-de-France. According to the Airparif 2010 emission inventory, CO_2 emissions of Île-de-France represent about 13 % of the total French anthropogenic CO_2 emissions – a surface that extends over only 2 % of the French territory (AIRPARIF, 2013). Most of the regional CO_2 emissions are concentrated in the Paris metropolitan area. They are attributed essentially to the residential and service sectors (43 %) and to traffic (29 %). As is quite common for emission inventories, there is no independent quantitative assessment of the Airparif database, and its uncertainties are poorly constrained. Moreover, Airparif emission estimates are based on activity proxies calibrated from benchmark situations that may significantly differ from real ones. For instance, chassis dynamometer tests (Bosteels et al., 2006) characterise the vehicle emissions under controlled conditions and fuel composition but cannot represent well the diversity of real driving conditions and fleet composition. Therefore independent evaluations of the inventory are needed; atmospheric measurement programs around the Paris megacity such as the CO_2-MEGAPARIS project, which sample the actual emission plume (Xueref-Remy et al., 2013), may provide new reference information to anchor the inventory. In the framework of the MEGAPOLI and CO_2-MEGAPARIS research projects, Lopez et al. (2013) measured the mole fractions of CO_2 and its carbon isotopes in winter 2010 in the centre of Paris and in the southwest peri-urban area. Using the $^{13}CO_2$ and radiocarbon ($^{14}CO_2$) signatures, 77 % of the total CO_2 was attributed to anthropogenic sources and 23 % to biospheric sources. The anthropogenic emissions were identified to originate 30 % from traffic and 70 % from gas heating. Measured emission ratios were compared to the Airparif emissions inventory and showed good consistency with it. First encouraging estimates of the total CO_2 anthropogenic emissions of the Paris megacity by atmospheric inverse modelling have been obtained by Bréon et al. (2014), who compared their results to the Airparif inventory. In urban areas, Volatile Organic Compounds (VOCs) are also controlled by anthropogenic sources and thus represent potential tracers for inferring CO_2 urban emission sources. Gaimoz et al. (2011) set up such measurements in the centre of Paris in spring 2007 and identified major VOC sources. Traffic activities (exhaust and fuel evaporation) were found to be responsible for 65 % of the total VOC emissions, industrial sources for 14 %, natural gas and background for 8 %, local sources for 4 %, biogenic evaporation for 8 % and wood burning for 1 %. The study of VOCs and of tracers of anthropogenic CO_2 like CO or NO_x is motivated by their impact on human health and by their production of photo-oxidants (such as ozone) in ambient air. As they are major pollutants emitted by traffic activities, they are regulated by European emission standards. As an example, the Euro 3 norm set strong limits in emissions for gasoline vehicles (2.2 g km^{-1} for CO, 0.15 g km^{-1} for NO_x). Euro 4 and 5 accentuated these limits (1.0 g km^{-1} for CO and 0.08 g km^{-1} for NO_x). Euro 5 is the first norm in the series that also controlled NMHC emissions (limited to 0.068 g km^{-1}).

In this paper we use new atmospheric mole fraction data acquired in real conditions in Paris to evaluate the emission ratios of CO, NO_x and VOCs relative to CO_2 for the traffic sector in the Airparif inventory. These ratios carry the signature of the traffic emission plume because, during the combustion processes of fossil fuels, CO_2 is co-emitted with other species in ratios that are characteristic of each emission sector and fuel type. In order to focus on the traffic sector and be representative of the vehicle fleet, we have performed our atmospheric measurements in a road tunnel. Such an approach has been previously used in several tunnels around the world to study emission factors of VOCs (Ho et al., 2009) and trace gases (Chirico et al., 2011). In western Europe, Popa et al. (2014) and Vollmer et al. (2007) provided CO / CO_2, N_2O/CO_2 and CH_4/CO_2 ratios for vehicular emissions. In the Paris area, one study was conducted in a road tunnel in August 1996 (Touaty and Bonsang, 2000) to evaluate hydrocarbon vehicle emissions and to determine emission factors for non-methane hydrocarbons (NMHC) and CO.

Like the study of Touaty and Bonsang (2000), our experiment was carried out in the Guy Môquet tunnel in Thiais, located about 15 km south of Paris centre. The campaign took place over 10 days from 28 September to 8 October 2012. CO_2, CO, VOCs and NO_x mole fractions were measured inside the tunnel in order to determine their ratios to atmospheric CO_2 for traffic in the Paris megacity. Our measurements enable us to update the results from the study of Touaty and Bonsang (2000). To our best knowledge they also constitute the first study in a French tunnel that involves CO_2, VOCs and NO_x all together and quantifies the ratios of these co-emitted species to CO_2 in Paris for the traffic sector.

This paper is structured as follows. The instrumental methods are described together with the Airparif inventory in Sect. 2. Section 3 starts with a general description of the data (Sect. 3.1) and a discussion about the definition of background level mole fractions (Sect. 3.2). In Sect. 3.3 we identify the co-emitted species from road traffic by evaluating the correlations between these species and CO_2. Then, in Sect. 3.4, we quantify the emission ratios between these species and CO_2 for the present vehicle fleet. Finally (Sect. 4.1), we compare these measured ratios with the ones provided by previous experiments and by the most recent regional emission inventory of Airparif (2010) (Sect. 4.2). Section 4.3 refines the comparison with the latest European tunnel study.

2 Methods

2.1 Site description

The Guy Môquet tunnel (48°77′ N, 02°39′ E) is located in Thiais, about 15 km south of the centre of Paris. This tunnel was built on a highway and has been used since 1990. It is 600 m long with a rectangle cross-sectional area of 64 m^2. It contains two separate tubes, one for each traffic direction. Each bore contains three lanes of traffic. The two tubes are not connected. The average traffic in each bore of the tunnel is about 60 000 vehicles per day. The speed limit is 90 km h^{-1}.

The tunnel is equipped with a longitudinal ventilation mode: a system of jet fans at two places on the tunnel ceiling. The aim of this ventilation system is to speed up the airflow towards the tunnel exit in case of fire emergency, pushing smoke outside (O'Gorman, 2012). Under normal traffic conditions the tunnel is self-ventilated as traffic through the tunnel induces the airflow direction. We cannot be sure that the ventilation system was never activated during the whole measurement campaign. However, we will mainly focus on traffic peaks during which the traffic signal on the mole fraction ratios between species (which is the heart of this study) is strong enough not to undergo significant ventilation/dilution.

Vehicle speed and traffic counts were available every 6 min. All these data were provided by the Direction Régionale et Interdépartementale de l'Équipement et de l'Aménagement d'Île-de-France (DRIEA-IF). Vehicle speed and density are shown in Fig. 1d and h. Around 61 000 vehicles crossed the tunnel daily on workdays (from 1 to 5 October 2012), 58 000 on Saturday (6 October 2012) and 55 000 on Sunday (7 October 2012). Traffic density during the night (between 23:00 and 04:00 LT) was low with around 500 vehicles per hour, unlike traffic density during rush hours which was around 3100 vehicles per hour.

2.2 Air sampling and instruments

Air measurements were made at a single location within the tunnel, in the bore that leads to the city of Créteil, 550 m from the tunnel entrance and 50 m from its exit, from 28 September to 8 October 2012. Time is given as local (Central European Summer) time (UTC + 2 h).

Several instruments were operating during this study and those relevant to our study are presented here. A Cavity Ring-Down analyser (Picarro, model G2401) performed continuous CO_2, CO and H_2O measurements with a time resolution of 1 s. This instrument was calibrated at the beginning of the campaign using three 40 L gas tanks. These cylinders were calibrated for CO_2 and CO dry air mole fraction using a gas chromatograph, against the NOAA-X2007 scale for CO_2 and the NOAA-X2004 for CO with a precision better than 0.1 ppm. During the campaign, a fourth gas cylinder was analysed for 30 min every 8 h. It was used as a target to evaluate the repeatability of the data and the drift of the instrument. During the campaign no significant drift was detected for CO_2 and CO measurements, and the precision of the data (1σ) was estimated to be 0.04 ppm for CO_2 data and 16 ppb for CO data on 1 min averages. Thanks to the use of a sequencer, CO_2 and CO mole fractions in the ambient air (outside the tunnel) were also measured with this analyser for 30 min every 4 h. The sequence of CO and CO_2 measurements was: tunnel air for 4 h, ambient air for 30 min, tunnel air for 3 h 30, target gas cylinder for 30 min, ambient air for 30 min.

Two gas chromatographs equipped with a flame ionisation detector (GC-FID) were installed to measure non-methane hydrocarbons (NMHCs). Both instruments are described in detail in Gros et al. (2011). Measurements of C_2-C_6 and C_6-C_{10} hydrocarbons were provided with a time resolution of 30 min. Air was sampled during the first 10 min of each 30 min segment and analysed during the next 20 min. Previous measurements and tests have shown a good stability of the detector over several weeks (Gros et al., 2011). Therefore only one calibration was performed during the campaign (1 October) and consisted of the direct injection (repeated 3 times) of a 4 ppb calibration gas mixture (National Physics Laboratory, Teddington, UK). Mean response factors of these three injections were used to calibrate NMHCs during the campaign. NMHC mole fractions in ambient air were estimated on 2 October 2012 between 13:50 and 16:30 LT. The total uncertainty of the data was better than 15 %.

A chemiluminescent analyser (API TELEDYNE, model T200UP) continuously measured nitrogen oxides (NO and NO_2) mole fractions with a time resolution of 1 min. Calibration of the instrument is regularly checked at the laboratory by injecting 30 ppb from a 10 ppm NO calibration gas mixture (Air Liquide, France). In order to check the calibration parameters within the range of values expected in the tunnel, 500 ppb of NO from the Air Liquide standard were injected into the instrument prior to the campaign. The response of the instrument was found very good (506.5 ± 4.5 ppb, variability coefficient < 1 %, $n = 35$) and therefore the instrument was operated with the same parameters during the campaign. NO_x mole fractions in ambient air were also measured on 2 October 2012 between 13:51 and 16:39 LT. For NO mole fractions over 2300 ppb the instrument showed saturation and was no more quantitative.

2.3 Data processing

As the temporal sampling was different for each instrument, a common average time was defined a posteriori to get all data sets on a similar temporal resolution. The chosen time interval was the one imposed by GC-FID measurements. Data from GC-FID were acquired for 10 min every 30 min, the reported time corresponding to the beginning of the measurement. Thus for each compound measured by the other instruments, data were averaged over the same 10 min inter-

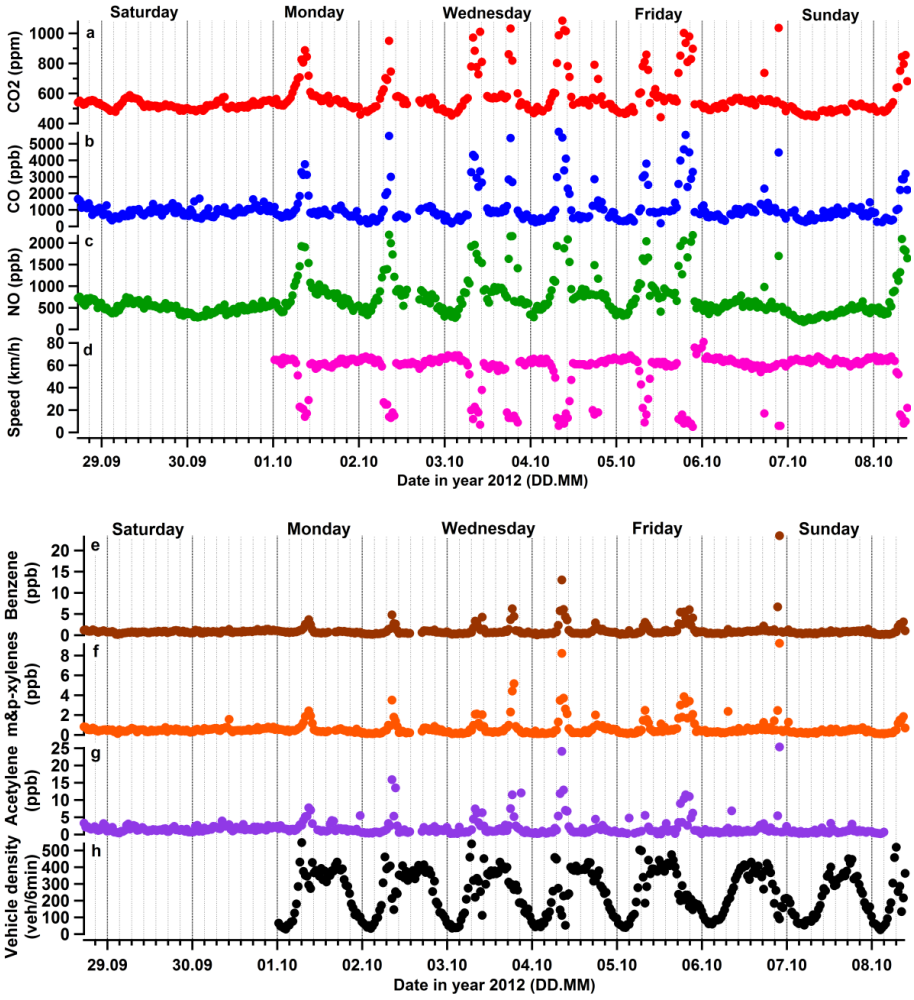


Figure 1. (a-c) and **(e-g)** Temporal variation of the mole fraction of the selected compound during the whole tunnel campaign. **(d)** Average speed. **(h)** Vehicle density. Time is given in local (UTC + 2 h). Minor ticks on the horizontal axis are distributed every four hours.

val. Doing so, all the final data have a time step of 30 min with a resolution of 10 min.

NO and NO_2 data were screened because of the characteristics of the analyser. Since the instrument saturated when NO mole fractions reached 2300 ppb, a filter was applied to remove the NO and NO_2 data when the NO mole fraction exceeded 2200 ppb.

2.4 Airparif inventory

Airparif (http://www.airparif.asso.fr/en/index/index) has been developing an inventory of emissions for greenhouse gases and air pollutants with a spatial resolution of 1 km × 1 km and a temporal resolution of 1 h for Île-de-France. The emissions are quantified by sectors: energy, industry, road transport, agriculture, solvent uses, waste treatment, etc. Emissions (in tons) are assessed for five typical months (January, April, July, August and October) and three typical days (weekday, Saturday and Sunday) to account for seasonal and weekly cycles. A speciation matrix is used to extract emissions for each specific VOC from the total VOCs emissions in the inventory. This speciation matrix is provided by the Institute for Energy Economics and the Rational Use of Energy (IER). The extraction is possible for each specific VOC and by SNAP (activity).

Thanks to in situ vehicle counters, Airparif also provides emission estimates specific to some roads. Such information was available for this study in the Thiais tunnel.

The latest version of the inventory, the results of which are used in this study, was made for the year 2010, but the speciation matrix for VOCs was established in 1998 and has not been updated yet.

3 Results

3.1 Data overview

The temporal evolution of the mole fractions for the whole campaign with a time step of 30 min is shown in Fig. 1. The average speed and density of vehicles in our tunnel section are also represented in this figure.

During workdays, rush hours are easily identifiable for all studied species by one peak in the morning, between 06:00 and 09:00 LT, and another one in the afternoon, between 16:00 and 19:00 LT. Almost 4050 vehicles cross the tunnel per hour at the beginning of the rush periods, but the vehicle density and speed then decrease along with the congestion in the tunnel. The average speed of vehicles during rush hours is lower than 20 km h^{-1}, whereas otherwise it is faster than 60 km h^{-1}. These peaks are linked to the commutation of Paris active inhabitants going to and from their workplace. For comparison purposes, the average vehicle speed in Paris has been determined to be 15.9 km h^{-1} from a recent study performed by the Paris city local administration.

Mole fractions vary significantly over the course of the day. The mean diurnal cycle ($\pm 1\sigma$) amplitudes are summarised in the supplementary material. Mole fractions were significantly higher during traffic peaks than at night or other times of the day. Compared to traffic peaks, we notice a decrease in mole fractions at night by 40 % for CO_2 and propane and by 80 to 94 % for the other compounds. For periods during daytime out of traffic peaks, the decrease, compared to traffic peaks periods, was about 15 % for propane, 30 % for CO_2 and between 65 % and 90 % for the others. Since the traffic signal in terms of gas mole fractions is so much stronger during rush hours, we will focus on these periods in the following. Indeed, in order to evaluate mole fraction ratios, enough mole fraction variability is required (differences to the background level can thus be robustly calculated) and these strong signals were encountered only during traffic peaks periods.

3.2 Background levels

The long lifetime of some of the studied species, like CO_2, induces a large variety of emission origins and potentially elevated background levels in the measured mole fractions. Since we aim at extracting the traffic signal as accurately as possible and characterising the ratios of the studied species relative to CO_2 for tunnel traffic activity only, the mole fractions in principle have to be corrected from other influences, such as the nearby biogenic contribution or the baseline level.

In previous tunnel studies (Popa et al., 2014; Touaty and Bonsang 2000, Vollmer et al., 2007; Ho et al., 2009; Araizaga et al., 2013; Na, 2006), two sampling sites were installed: one near the entrance of the tunnel, representing the background mole fractions, and another one near the exit. The difference in mole fractions between these two samples represented vehicle emissions in the tunnel. The current configuration of the Thiais tunnel did not enable us to install two sampling sites, and background levels had to be defined differently. Apart from CO_2 and CO, it was not possible to use the few measurements made outside the tunnel (Sect. 2.2) because they do not include all species and are not performed on a regular basis, while, according to previous measurements, ambient VOCs mole fractions vary significantly during the day and from one day to another (Gros et al., 2011).

Given the available information, background mole fractions can be approximated (i) by nighttime mole fractions (as performed by Chirico et al., 2001) or (ii) by daily mole fractions out of the traffic peaks. In our case, nighttime mole fractions were the lowest measured mole fractions of the whole campaign. Vehicle density was quite low at around 500 vehicles h^{-1}, and average vehicle speed was relatively high at more than 70 km h^{-1}. For (ii), the daytime mole fractions outside rush hours were higher than nighttime ones by 10 % (CO_2) to 60 % (propene). Vehicle density during these periods was high as well, around 3500 vehicles h^{-1}. For our study, we choose option (i) because it corresponds to the lowest density of vehicles. We focused on four nights during weekdays and evaluated the averaged mole fractions between 23:00 and 04:00 LT. We define the background as the average measurement values per species in the tunnel between 23:00 and 04:00 LT on Monday–Thursday nights (i.e. four nights per week) and we characterise its uncertainty by the corresponding measurement standard deviation. For instance, for CO_2 our background is 495.92 ± 23.46 ppm. Tests with option (ii) or using the sparse measurements made outside the tunnel are presented in the supplementary material: they show that the definition of the background does not affect the estimated ratios to CO_2 showed in the following. This comes from the fact that the traffic signal during rush hours inside the tunnel is much larger than the mole fractions measured during all other periods of time, inside or outside of the tunnel (from 2 to around 10 times more).

3.3 Correlations between co-emitted species and CO_2

Gros et al. (2011) and Gaimoz et al. (2011) characterised the VOC sources in Paris and identified the main traffic-related VOCs. Based on their results, we select benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene, *n*-propylbenzene, *m*&*p*-ethyltoluene, propene, acetylene, ethylene, *i*-pentane, *n*-pentane, *i*-butane, *n*-butane and propane for the correlation study to CO_2. We also consider CO, NO, NO_2 and NO_x, as done by Chirico et al. (2011).

For background mole fractions we use the average values during the night (cf. Sect. 3.2). We focus on workdays (5 days between Monday, 1 October and Friday, 5 October 2012) only. For each species, we calculate Δspecies as the differences between each mole fraction point measured in the tunnel during traffic peaks and the average mole fraction calculated for the nights of workdays only. We compute the co-

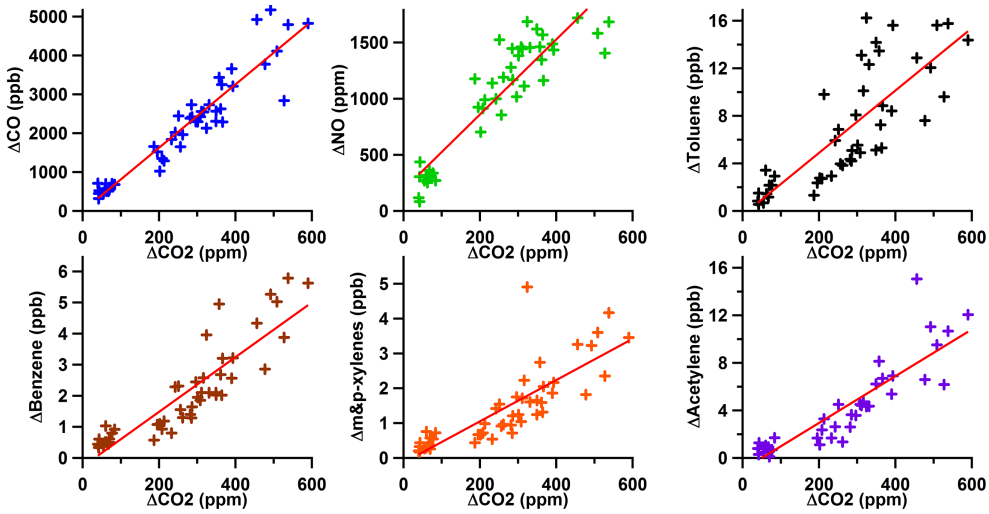


Figure 2. Correlations between ΔCO_2 and selected co-emitted species. The red line represents the linear regression fit between ΔCO_2 and the considered species. The linear regression does not intercept the (0, 0) point because of the uncertainty on the background level.

efficient of determination r^2 for all corrected mole fractions Δspecies and ΔCO_2 using the scatter plot between the two (Fig. 2). Generally, tight correlations are found between the selected compounds and CO_2 ($r^2 = 0.58$–0.89). In all cases a p-value test was performed, resulting in each p-value lower than 0.001. However, correlations were poor for propane, i-butane and n-butane with respective coefficients of determination $r^2 = 0.15$, $r^2 = 0.22$ and $r^2 = 0.031$. All coefficients of determination are listed in Table 2.

Inside the Thiais tunnel, CO is exclusively emitted by traffic activities. The strong correlation between ΔCO and ΔCO_2, $r^2 = 0.89$, supports that the emitted CO_2 in the tunnel has the same origin as CO, i.e. traffic. Strong correlations are also found between CO_2 and benzene, toluene, xylenes, ethylene, acetylene and propene ($r^2 = 0.60$–0.81) because these compounds dominate in vehicle exhaust (e.g. Gaimoz et al., 2011 and Chirico et al., 2011). This is also consistent with the high coefficient of determination ($r^2 = 0.85$) seen between CO_2 and NO_x, which are also traffic tracers.

Propane is one of the main compounds emitted by fuel evaporation. Fuel evaporation does not emit CO_2 and this can explain the poor correlation between Δpropane and ΔCO_2 ($r^2 = 0.15$). Coefficients of determination for i-butane and n-butane, which also come from fuel evaporation, were also low (respectively $r^2 = 0.22$ and $r^2 = 0.031$). Therefore, these compounds (propane, i-butane and n-butane) will not be further considered in this study.

3.4 Ratios of co-emitted species to CO_2 in traffic peaks

In the following, we assess the ratios between co-emitted compounds and CO_2 in the traffic peaks. We define the ratio as the slope of the scatter plot between Δspecies and ΔCO_2 using a linear regression fit (Bradley et al., 2000; Turnbull et al., 2011; Borbon et al., 2013; Popa et al., 2014). For each co-emitted species, the error on the ratio was computed using a confidence interval at 68 % (1σ). Note that our use of a constant background value per species in our main results implies that our calculated ratios do not depend on the actual value of these constants; however, the uncertainty of the constants is accounted for in the confidence intervals of the ratios given in the tables (we evaluate the extreme linear regression fits for the data weighted with their uncertainties; the difference between the two extreme ratios is defined as the uncertainty on the ratio). Our method seems more robust than the calculation of instantaneous ratios. Indeed, it con-

Table 1. Observed emission ratios to ΔCO_2 and coefficient of determination (r^2). Numbers after $\pm$ signs correspond to 1σ. Mole fraction ratios for ΔCO, ΔNO and ΔNO_2 are reported in ppb ppm^{-1}, all others are reported in ppt ppm^{-1}.

Species	Observed ratios to ΔCO_2	Coefficient of determination (r^2)
ΔCO	8.44 $\pm$ 0.45	0.89
ΔNO	3.32 $\pm$ 0.23	0.85
ΔNO_2	1.10 $\pm$ 0.09	0.82
Δi-pentane	35.22 $\pm$ 4.43	0.60
ΔToluene	24.26 $\pm$ 2.91	0.63
ΔAcetylene	20.14 $\pm$ 1.67	0.79
ΔEthylene	14.01 $\pm$ 1.91	0.60
ΔPropene	13.17 $\pm$ 1.37	0.69
Δn-pentane	12.93 $\pm$ 1.45	0.66
ΔBenzene	8.84 $\pm$ 0.67	0.81
$\Delta m\&p$-xylenes	6.06 $\pm$ 0.63	0.70
Δo-xylene	4.38 $\pm$ 0.43	0.72
ΔEthylbenzene	3.32 $\pm$ 0.36	0.67
Δn-propylbenzene	3.12 $\pm$ 0.41	0.58
$\Delta m\&p$-ethyltoluene	1.75 $\pm$ 0.18	0.69

strains the ratio to be unique. The uncertainty is thus lower (instantaneous ratios show a larger variability, which leads to large uncertainty). The ratios of the selected co-emitted species to CO_2 are presented in Table 1. We notice that the outliers do not influence the linear regression within a 1σ uncertainty.

ΔVOCs to ΔCO_2 ratios are shown in decreasing order of magnitude. The higher the ratio is, the more the corresponding species is emitted. In the tunnel, *i*-pentane and toluene were the most emitted VOCs. This result combined with the VOCs profile determined for the traffic sector from this tunnel campaign (Gros et al., 2014) is in good agreement with the vehicle exhaust source profile published in Gaimoz et al. (2011).

4 Discussion

4.1 Comparison with previous campaigns

Of the studies that focused on traffic emissions, few have evaluated mole fraction ratios to CO_2. To our best knowledge, none of previous tunnel studies reported ΔVOC to ΔCO_2 ratios. Table 2 lists ΔCO to ΔCO_2 ratios for vehicle emissions from previous studies. Generally their ratios are higher than ours, except for the latest Swiss study (Popa et al., 2014). The comparison with the oldest studies shows indeed a significant difference in ΔCO to ΔCO_2 ratios: the ratio from the study of Bradley et al. (2000) is almost 500 % higher than ours. For more recent studies, the ratios reported by Bishop and Stedman (2008) and Vollmer et al. (2007) were respectively 11 to 120 and 9 % higher than ours. There are fifteen years between the campaign of Bradley et al. (2000) and ours, during which vehicles benefited from significant technological improvement, especially catalytic converters that reduce vehicle CO emissions. Furthermore, fuel use is not the same in France, in the USA and in Switzerland. American vehicles have been mostly using gasoline for decades (diesel vehicles only reached 3 % in 2012), whereas in France and particularly in the Île-de-France region, diesel is the most used fuel (according to Airparif, 78 % of vehicles use diesel). Switzerland is in between with 22 % of the fleet using diesel (2010). Furthermore, gasoline vehicles are known to emit much more CO than diesel vehicles. Thus, European emission policies set higher thresholds for CO emissions from gasoline consumption (about a factor 3 in 2000 and a factor 2 since 2005 compared to diesel) while their CO_2 emissions are only of a few percents higher (ADEME, 2013). This results in a much higher CO / CO_2 emission ratio for gasoline vehicles than for diesel ones. The large differences in the fuel partition of each national fleet is thus likely one main reason why the $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratios measured in the United States are effectively higher than the ones observed in Switzerland – and higher still in France. However, this point cannot be more detailed because we did not have further information on the fleet composition evolutions between 1997 and 2012.

Finally, the ratio from the latest study (Popa et al., 2014 in Switzerland) is half the value of the one measured during our campaign. Measurement years were almost the same (2011 for Popa et al. (2014) and 2012 for our study), and no significant evolution occurred in the fleet composition during this year. Furthermore, the mean age of the Swiss fleet and the French one is also nearly the same, around 8 years. The comparison with this study will be further analysed in Sect. 4.3.

4.2 Comparison of the measured ratios with the Airparif inventory

In this section we compare the emission ratios derived from our observations in the tunnel during our campaign with those given by the Airparif 2010 inventory.

As Airparif provides emission estimates in tons for each compound, we convert our measured mole fraction ratios (in $\mathrm{ppb\,ppm^{-1}}$ or $\mathrm{ppt\,ppm^{-1}}$) into mass ratios ($\mathrm{t\,kt^{-1}}$ or $\mathrm{kg\,kt^{-1}}$). Our measurements were made in September and October, and we notice that these months were typical months in regards to annual average traffic emissions. According to the Airparif inventory, there is a small seasonal variation in the traffic emissions. Nevertheless, September and October contributions to the whole year are close to the yearly average and therefore can be considered as representative. Thus, we use annual emissions from the Airparif inventory to evaluate the ratios. The comparison is summarised in Table 3 and Fig. 3.

The Airparif inventory is sufficiently detailed (Sect. 2.4) to provide emissions estimates related to the specific area of this tunnel road, where our experiment was conducted. These ratios are shown in the second column in Table 3 and in green bars in Fig. 3. We notice a good agreement for the ΔCO to ΔCO_2 ratio: the difference between the ratio inferred from our observations and the one from the Airparif inventory is less than 2 %. The agreement is also satisfactory for the *n*-pentane to CO_2 and *n*-propylbenzene to CO_2 ratios for which we notice a difference with the observed ratios lower than 15 %. Airparif overestimates most of the other ratios by 34 % or more (up to about 318 % for ethylene). NO_x to CO_2, *o*-xylene to CO_2 and *i*-pentane to CO_2 ratios are underestimated by 30 to 79 %. The case of xylenes can be distinguished. Indeed, if we consider the separation between *m*&*p*-xylenes on the one side and *o*-xylene on the other side, we note significant differences between the specific Airparif ratios and the observed ones. However, if we evaluate the ratio considering total xylenes we obtain a better agreement with only 5 % difference between the two (observed Δxylenes to ΔCO_2: 24.4 $\mathrm{kg\,kt^{-1}}$; Airparif xylenes to CO_2: 26.1 $\mathrm{kg\,kt^{-1}}$). A problem in the speciation of xylenes may be responsible for this change.

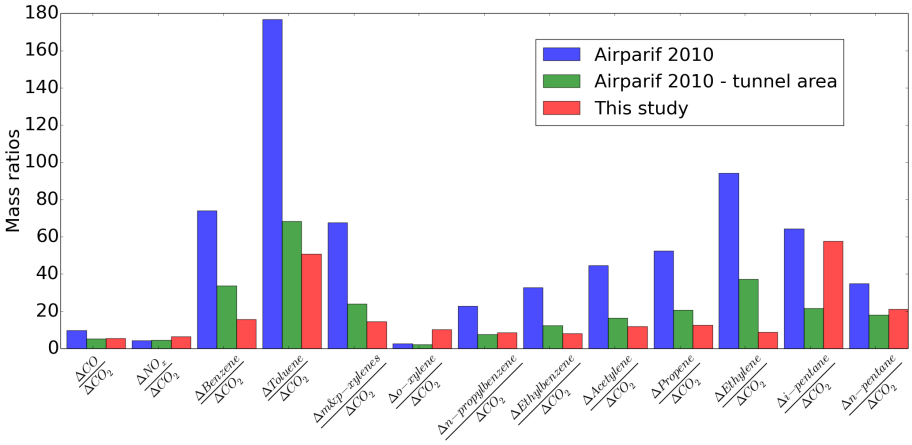


Figure 3. Comparison between observed ratios to CO_2 and emission ratios provided by the 2010 Airparif inventory for only the traffic source. In blue are the ratios from the Airparif inventory for the whole Île-de-France region; in green are the ratios from the Airparif inventory using emissions only in the tunnel area; in red are the ratios from our study. Ratios for CO and NO_x are reported in $t\,kt^{-1}$; all others are reported in $kg\,kt^{-1}$.

Table 2. ΔCO to ΔCO_2 ratios for traffic emissions, comparison with previous studies (continued from Popa et al., 2014). Results of this study are shown in bold.

Reference	$\Delta CO/\Delta CO_2$ ($ppb\,ppm^{-1}$)	Location	Measurement year
Bradley et al. (2000)	50 ± 4	Denver, CO, USA	1997
Vollmer et al. (2007)	9.19 ± 3.74	Gubrist tunnel, Switzerland	2004
Bishop and Stedman (2008)	9.3 . . . 18.4	Chicago (IL), Denver (CO), Los Angeles (CA), Phoenix (AZ), USA	2005–2007
Popa et al. (2014)	4.15 ± 0.34	Islisberg tunnel, Switzerland	2011
This study (congested traffic)	**8.44 ± 0.45**	**Paris, France**	**2012**
This study (fluent traffic)	**5.68 ± 2.43**	**Paris, France**	**2012**

Airparif accounts for the specific fleet composition in the tunnel, which is different on this highway than in the centre of Paris, for instance. Heavy goods vehicles do not drive through the centre of Paris, whereas two-wheelers represent 16 % of the total of vehicles. In the tunnel, heavy vehicles are allowed (5 % of the fleet composition) whereas motorised scooters constitute less than 2 % of the total vehicles. To assess the impact of this specificity on our study we also compare our results to the traffic ratios obtained from the whole regional emission inventory. The Airparif regional ratios are given in the first column in Table 3 and in blue bars in Fig. 3. These results indicate a significant spatial variability in the whole Airparif inventory, which makes it important to select inventory data from the specific tunnel road for proper comparison. Doing otherwise systematically increases the misfits (except for NO_x, *i*-pentane and *o*-xylene) up to about 960 %. The Thiais tunnel is a highway tunnel where motorised scooters are not allowed, whereas they constitute an important source of traffic emissions around Paris, particularly of CO emissions. Almost half of traffic-emitted CO is due to scooters and motorbikes: 57 210 $t\,year^{-1}$ of a total of 117 170 $t\,year^{-1}$ for the whole traffic sector (Airparif, 2013). We notice the same trend in regards to total VOC emissions: 6990 $t\,year^{-1}$ are emitted by two-wheeled vehicles from a total of 14 850 $t\,year^{-1}$ for traffic.

Even if we use the inventory data from the relevant geographical area, our calculated ratios mostly do not agree well with the ones from the inventory, especially for VOCs to CO_2 ratios. This may be caused by some out-dated features of the speciation matrix that was made in 1998 (see Sect. 2.4). For instance, the regulation of benzene in fuel became stricter in 2000: instead of the prior 5 %, benzene has since been limited to 1 % in the fuel composition. The fuel composition was also regulated in aromatic compounds content, becoming limited to 35 % since January 2005 instead of 42 % prior. The impact of these changes on the benzene and aromatics emissions is not yet taken into account in the speciation matrix of the inventory and may explain why the related ratios to CO_2 are overestimated for the emission inventory.

Table 3. Comparison between mass observed ratios to CO_2 and mass emission ratios provided by the 2010 Airparif inventory, only for the traffic source. The first column shows ratios from the Airparif inventory for the whole Île-de-France region, the second one shows the specific Airparif ratios for the tunnel road. Observed ratios are in bold. The last column reports the relative differences between the specific Airparif ratios for the tunnel road and observed mass ratios. Emission ratios for CO and NO_x are reported in $t\,kt^{-1}$, all others are reported in $kg\,kt^{-1}$.

	Airparif (2010) (mean in Île-de-France region)	Airparif (2010) in the tunnel road	**Observed mass ratios 2012**	Relative difference between inventory ratios in the tunnel area and observed mass ratios (in % of the observed mass ratio)
Compound i	i/CO_2	i/CO_2	$\Delta\, \boldsymbol{i}/\Delta CO_2$	
CO	9.7	5.3	**5.4**	−2
NO_x	4.4	4.6	**6.5**	−30
i-pentane	64.3	21.6	**57.7**	−63
Toluene	176.9	68.3	**50.8**	+34
Acetylene	44.6	16.5	**11.9**	+39
Ethylene	94.2	37.2	**8.9**	+318
Propene	52.5	20.6	**12.6**	+63
n-pentane	34.9	18.0	**21.2**	−15
Benzene	74.1	33.7	**15.7**	+115
m&p-xylenes	67.6	24.0	**14.6**	+64
o-xylene	2.6	2.1	**10.2**	−79
Ethylbenzene	32.8	12.4	**8.0**	+55
n-propylbenzene	22.8	7.7	**8.5**	−9

Table 4. CO to CO_2 ratios ($ppb\,ppm^{-1}$) for gasoline and diesel contributions in Switzerland and in Île-de-France, using annual emission inventories.

	$\left.\frac{CO}{CO_2}\right)_{gasoline}$	$\left.\frac{CO}{CO_2}\right)_{diesel}$	$\left.\frac{CO}{CO_2}\right)_{total}$
Switzerland (2010)	13.52	1.32	10.84
Île-de-France (2010)	37.44	1.41	9.34

4.3 Additional investigation in the comparison with the latest Swiss study

The comparison with the Airparif inventory in Sect. 4.2 suggests some refinement to our comparison in Sect. 4.1 to the recent tunnel measurements made in Switzerland by Popa et al. (2014). The Swiss fleet composition and the French one are very different, in particular for diesel use (Sect. 4.1). In order to assess the impact of this difference on the emission ratios we separately compute CO to CO_2 ratios for gasoline and diesel fuel in Île-de-France and in Switzerland, based respectively on the emission inventories delivered by Airparif and by the Swiss Department of Environment, Transport and Energy (OFEV, 2010). Using the distribution diesel vehicles/gasoline vehicles in each region we can then calculate the total CO to CO_2 ratio. Results are compiled in Table 4.

$\left.\frac{CO}{CO_2}\right)_{gasoline}$ emission ratio is almost 3 times higher in France than in Switzerland and reflects the impact of two-wheeler emissions. Indeed, motorcycles in Île-de-France, around 8 % of the total fleet, only use gasoline fuel and, as stated previously, they emit almost half of the CO emissions. In Switzerland, less than 4 % of vehicles are motorcycles and they emit around 20 % of the total traffic-emitted CO.

$\left.\frac{CO}{CO_2}\right)_{diesel}$ ratios are lower than $\left.\frac{CO}{CO_2}\right)_{gasoline}$ ratios in both cases. The total ratios, which are the product of $\left.\frac{CO}{CO_2}\right)$ and of the relative percentage of diesel and gasoline vehicles in each case, are almost the same in Switzerland and in the Paris region even if Swiss and French fleet compositions are different. Therefore the difference in diesel and gasoline vehicles in the two fleet compositions does not seem to explain the difference between the ΔCO to ΔCO_2 ratio from Popa et al. (2014) and ours.

Then we note that the two campaigns have been made in different traffic conditions. On the one hand, the ratio of Popa et al. (2014) is representative of fluent highway traffic: driving conditions stayed constant while vehicles crossed the tunnel and the average vehicle speed was higher than $80\,km\,h^{-1}$. On the other hand, in our study we have focused on traffic jam periods with frequent stops and low speed (less than $20\,km\,h^{-1}$), during which the combustion and the catalytic converter are less efficient (Weilenmann et al., 2010). According to SETRA (SETRA, 2009), a branch of the French Department of Energy and Environment, vehicles emit twice as much CO when they work at a temperature 40 % of the optimal value, whereas CO_2 emissions remain almost the same (CO emissions are multiplied by 3 if vehicles are completely cold). Based on these results, ΔCO to ΔCO_2 ratios are therefore expected to be 2 or 3 times higher in the case of less effective combustion. Looking back at the analysis from

Table 5. ΔCO to ΔCO_2 ratios in the Thiais tunnel depending on average vehicle speed.

Low speed period ($< 20\,km\,h^{-1}$)		High speed period ($> 50\,km\,h^{-1}$)	
$\Delta CO/\Delta CO_2$ ($ppb\,ppm^{-1}$)	Coefficient of determination r^2	$\Delta CO/\Delta CO_2$ ($ppb\,ppm^{-1}$)	Coefficient of determination r^2
8.44 ± 0.45	0.89	5.68 ± 2.43	0.45

Sect. 4.1, the quality of the combustion could therefore not explain the differences of the previous studies (except Popa et al., 2014).

To further assess the influence of the vehicle speed on ΔCO to ΔCO_2 ratio we evaluate this ratio in the tunnel when the speed was higher. We use daily data between 12:00 and 16:00 LT on workdays only, when the speed was higher than $50\,km\,h^{-1}$ and vehicle density was still important (around 3800 vehicles h^{-1}). We use the method presented in Sect. 3.3 and 3.4 to evaluate the ratio. The comparison between the two periods is shown in Table 5.

Vehicle speed appears to affect the ΔCO to ΔCO_2 ratio: it decreases when the average speed is increasing but the standard deviation shows a larger variability. However, we cannot rule out the possibility of a dilution effect in the tunnel with ambient air outside. Indeed, in the Swiss study, air flow in the tunnel is well known and the two sampling sites allow isolating vehicle emissions from the tunnel. In our study it may be possible that, when average speed was high and the tunnel was not congested, some ambient air was brought into the tunnel and mixed with the tunnel air thanks to a piston effect, thus changing the ratios compared to rush hours. This dilution effect, combined with a random use of the ventilation, may explain the weak correlations between co-emitted species and CO_2 found out of traffic peaks and justifies the focus on rush periods.

5 Summary and conclusion

This study pioneered the measurement of CO to CO_2 and VOCs to CO_2 ratios for traffic emissions in the Paris area. 15 co-emitted species characteristic of traffic emissions were found to strongly correlate with CO_2. VOCs to CO_2 ratios enabled an identification of the most emitted species: here *i*-pentane and toluene were the most emitted VOCs. We compared our results with other studies made in the United States and in Switzerland. Differences from 9 % to more than 500 % were found between previous tunnel studies, only reporting CO to CO_2 ratios, and the ratio inferred from our observations. Such differences may be explained by the significant technological improvements of vehicles (such as the development of catalytic converters) as well as by the large differences in fleet composition (diesel/gasoline use) and driving conditions (traffic jams/fluent traffic and high-/low-speed regimes). A comparison with the latest Paris regional inventory was done focusing on the specific road of the Thiais tunnel. In most cases it indicated that the inventory overestimates the ratios to CO_2, even though a satisfactory agreement is found for the CO to CO_2, *n*-pentane to CO_2, *n*-propylbenzene to CO_2 and xylenes to CO_2 ratios. VOC emissions for the traffic sector are the most overestimated, suggesting that the VOCs speciation matrix should be updated in the inventory in order to account for the latest regulations for fuel composition. The evaluation of the mean ratios for the whole regional inventory indicated significant spatial variability in the inventory data. The fact that the best fit to our measurements is seen when the inventory data for the tunnel road are isolated suggests some skill in this inventory variability. The satisfactory agreement found for several ratios to CO_2 suggests that data from the inventory are representative of low-speed regimes. Our data suggests a ΔCO / ΔCO_2 ratio smaller by about one third in high-speed regimes but with much higher uncertainty. This point also confirms the limited representativeness of specific campaigns like the previous ones or ours. In our case more measurements are needed within the Paris megacity to draw a general picture of the emission ratios of the traffic sector around Paris, which is characterised by a large spatial (highways vs. small streets) and temporal (weekday vs. weekend) variability. The varying ratios of co-emitted species to CO_2 also imply that traffic does not have a unique imprint on the urban plume but rather leaves various signatures. Depending on whether these signatures overlap with those of the other emission sectors, such as domestic heating, the ratios may or not allow the identification of the emission composition of the urban plume. Finally, this variability of the ratios bears important consequences for atmospheric inverse modelling. Indeed it has been suggested that measurements of CO and possibly of other co-emitted species could help to constrain the estimation of fossil-fuel CO_2 emissions (Levin and Karstens, 2007; Kort et al., 2013; Lopez et al., 2013; Rayner et al., 2014). Our study shows that this is possible only through a good quantitative knowledge of the large spatio-temporal variations in emission ratios, which somehow shifts the difficulty without necessarily reducing it. In this respect, isotopic measurements of CO_2 are still currently the most well-suited data for bringing information about fossil fuel vs. natural CO_2 emissions (e.g. Levin et al, 2003; Lopez et al., 2013), even though such measurements are expensive and much more difficult to make.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-14-12871-2014-supplement.

Acknowledgements. We thank Tiphaine Le Priol and Jean-François Petit from the DRIEA-CETE-IF for the logistics and technical preparation of the Thiais tunnel experiment and for providing us data about vehicle density and speed during our experiment. INERIS is gratefully thanked for its logistical help in the field. We thank Irena Jesek and Grisa Mocnik for their help during the campaign and for the fruitful discussions. We also thank Felix Vogel and François-Marie Bréon for the thoughtful discussions in the final analysis. We thank the PRIMEQUAL "PREQUALIF" and ANR-CO_2-MEGAPARIS projects for allowing us to carry out this measurement campaign. This work was supported partly by CNRS, CEA and the region Île-de-France. We thank the ICOS-France team for the calibration of the gas tanks to the CO_2 and CO NOAA scales.

Edited by: C. Gerbig

References

ADEME: Evolution du Marché, Caractéristiques Environnementales et Techniques, Véhicules Particuliers Neufs Vendus en France en 2013, available at: http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?id=52819&ref=&p1=111 (last access: April 2014), 2013.

Airparif: Bilan des Émissions de Polluants Atmosphériques et de Gaz à Effet de Serre en Île- de-France pour l'Année 2010 et Historique 2000/05: Méthodologie et résultats, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/Emissions_2010_CG75.pdf (last access: May 2014), 2013.

AtmoPACA: Les émissions dues aux transports routiers, available at: http://www.atmopaca.org/files/et/081105_AtmoPACA_note_synthese_transport_colloque_ORT.pdf (last access: March 2014), 2007.

Araizaga, A. E., Mancila, Y., and Mendoza, A.: Volatile organic compound emissions from light-duty vehicles in Monterrey, Mexico: a tunnel study, Int. J. Environ. Res., 7, 277–292, 2013.

Bishop, G. A. and Stedman, D. H.: A decade of on-road emissions measurements, Environ. Sci. Technol., 42, 1651–1656, doi:10.1021/es702413b, 2008.

Bosteels, D., May, J., Karlsson, H., and de Serves, C.: "Regulated" and "Non-Regulated" 25 Emissions From Modern European Passenger Cars, SAE Technical Paper Series, 2006-01-1516, 1–9, doi:10.4271/2006-01-1516, 2006.

Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A.: Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, J. Geophys. Res.-Atmos., 118, 2041–2057, doi:10.1002/jgrd.50059, 2013.

Bradley, K. S., Brooks, K. B., Hubbard, L. K., Popp, P. J., and Stedman, D. H.: Motor vehicle fleet emissions by OP-FTIR, Environ. Sci. Technol., 34, 897–899, doi:10.1021/es9909226, 2000.

Bréon, F. M., Broquet, G., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Rémy, I., Ramonet, M., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Perrussel, O., and Ciais, P.: An attempt at estimating Paris area CO_2 emissions from atmospheric concentration measurements, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 14, 9647–9703, doi:10.5194/acpd-14-9647-2014, 2014.

Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., and Baltensperger, U.: Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments, Atmos. Chem. Phys., 10, 11545–11563, doi:10.5194/acp-10-11545-2010, 2010.

Duren, R. M. and Miller, C. E.: Measuring the carbon emissions of megacities, Nature Climate Change, 2, 560–562, 2012.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007, Part II: Source apportionment using positive matrix factorisation, Environ. Chem., 8, 91–103, doi:10.1071/en10067, 2011.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007, Part I: Qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74–90, doi:10.1071/en10068, 2011.

Gros, V., Baudic, A., Sarda-Esteve, R., Petetin, H., Sanchez, O., Rosso, A., Perrussel, O., le Priol, T., Petit, J. F., Petit, J.-E., Favez, O., Kalogridis, C., Bonnaire, N., Bonsang, B., Xueref-Rémy, I., Ammoura, L., and Sciare, J.: Volatile organic compounds source apportion- ment in Paris: focus on the traffic and wood burning sources, Communication Orale présentée à l'Urban Air Quality Conference, Garmish-Partenkirschen, Allemagne, 26 Mars 2014, Proceedings of abstracts, 9th International conference on air quality, Garmish-Partenkirchen, 89 pp., Abstract no. 1234, 2014.

Ho, K. F., Lee, S. C., Ho, W. K., Blake, D. R., Cheng, Y., Li, Y. S., Ho, S. S. H., Fung, K., Louie, P. K. K., and Park, D.: Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong, Atmos. Chem. Phys., 9, 7491–7504, doi:10.5194/acp-9-7491-2009, 2009.

Kort, E. A., Angevine, W. M., Duren, R., and Miller, C. E.: Surface observations for monitoring urban fossil fuel CO_2 emissions: minimum site location requirements for the Los Angeles megacity, J. Geophys. Res.-Atmos., 118, 1577–1584, doi:10.1002/jgrd.50135, 2013.

Levin, I. and Karstens, U.: Inferring high-resolution fossil fuel CO_2 records at continental sites from combined $^{14}CO_2$ and CO observations, Tellus B, 59, 245–250, 2007.

Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S. J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., and Bousquet, P.: CO, NO_x and $^{13}CO_2$ as tracers for fossil fuel CO_2: results from a pilot study in Paris during winter 2010, Atmos. Chem. Phys., 13, 7343–7358, doi:10.5194/acp-13-7343-2013, 2013.

Na, K.: Determination of VOCs source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel, Atmos. Environ., 81, 392–398, doi:10.1016/j.jenvman.2005.11.004, 2006.

OFEV, Office fédéral de l'Environnement: Emissions Polluantes du Trafic Routier de 1990 à 2035, Confédération Suisse, available at: http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01565/index.html?lang=fr (last access: April 2014), 2010.

O'Gorman, S., Nuttall, R., and Purchase, A.: An investigation of longitudinal ventilation for short road tunnels with high fire HRR, Report, 6th International Conference "Tunnel Safety and Ventilation", Graz, 2012.

Popa, M. E., Vollmer, M. K., Jordan, A., Brand, W. A., Pathirana, S. L., Rothe, M., and Röckmann, T.: Vehicle emissions of greenhouse gases and related tracers from a tunnel study: CO: CO_2, N_2O: CO_2, CH_4: CO_2, O_2: CO_2 ratios, and the stable isotopes ^{13}C and ^{18}O in CO_2 and CO, Atmos. Chem. Phys., 14, 2105–2123, doi:10.5194/acp-14-2105-2014, 2014.

Rayner, P. J., Utembe, S. R., and Crowell, S.: Constraining regional greenhouse gas emissions using geostationary concentration measurements: a theoretical study, Atmos. Meas. Tech., 7, 3285–3293, doi:10.5194/amt-7-3285-2014, 2014.

SETRA: Emissions routières de polluants atmosphériques: courbes et facteurs d'influence, available at: http://catalogue.setra.fr/documents/Cataloguesetra/0005/Dtrf-0005666/DT5666.pdf (last access: May 2014), 2009.

Touaty, M. and Bonsang, B.: Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmos. Environ., 34, 985–996, 2000.

Turnbull, J. C., Karion, A., Fischer, M. L., Faloona, I., Guilderson, T., Lehman, S. J., Miller, B. R., Miller, J. B., Montzka, S., Sherwood, T., Saripalli, S., Sweeney, C., and Tans, P. P.: Assessment of fossil fuel carbon dioxide and other anthropogenic trace gas emissions from airborne measurements over Sacramento, California in spring 2009, Atmos. Chem. Phys., 11, 705–721, doi:10.5194/acp-11-705-2011, 2011.

United Nations: World Urbanization Prospects: The 2011 Revision, United Nations publication, ESA/P/WP/224, available at: http://esa.un.org/unup/Documentation/highlights.htm (last access: February 2014), 2012.

Vollmer, M. K., Juergens, N., Steinbacher, M., Reimann, S., Weilenmann, M., and Buchmann, B.: Road vehicle emissions of molecular hydrogen (H_2) from a tunnel study, Atmos. Environ., 41, 8355–8369, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.037, 2007.

Vollmer, M. K., Walter, S., Bond, S. W., Soltic, P., and Röckmann, T.: Molecular hydrogen (H_2) emissions and their isotopic signatures (H/D) from a motor vehicle: implications on atmospheric H_2, Atmos. Chem. Phys., 10, 5707–5718, doi:10.5194/acp-10-5707-2010, 2010.

Weilenmann, M., Favez, J. Y., and Alvarez, R.: Cold-start emissions of modern passenger cars at different low ambient temperatures and their evolution over vehicle legislation categories, Atmos. Environ., 43, 2419–2429, 2009.

Xueref-Remy, I., Dieudonné, E., Bréon, F., Broquet, G., Ammoura, L., Cellier, P., Chevallier, F., Ciais, P., Gibert, F., Lac, C., Lopez, M., Massad, R., Masson, V., Perrussel, O., Puygrenier, V., Schmidt, M., Thiruchitampallam, B., and Viovy, N.: Assessing CO_2 emissions of Paris megacity from observations, inventories and inverse modeling within the CO_2-MEGAPARIS and CarboCount projects, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 9–13 December 2013, Abstract #A51J-05, 2013.

Supplement of Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, 2014
http://www.atmos-chem-phys.net/14/12871/2014/
doi:10.5194/acp-14-12871-2014-supplement
© Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Supplement of

Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity

L. Ammoura et al.

Correspondence to: L. Ammoura (lamia.ammoura@lsce.ipsl.fr)

Supplementary material:

Mean diurnal cycles:

Mole fractions vary significantly over the course of the day. The mean diurnal cycle (± 1-σ standard deviation) amplitudes are summarized in Table 1.

	Amplitude minimum	Associated standard deviation	Amplitude maximum	Associated standard deviation
CO_2	486.81	14.95	750.21	166.26
CO	429.30	144.27	2670.52	1595.44
NO	377.51	86.12	1284.46	732.97
NO_2	82.32	16.09	319.82	208.02
Benzene	0.38	0.18	2.67	2.89
Toluene	1.07	0.58	7.53	6.36
m&p-xylenes	0.23	0.12	1.72	1.84
o-xylene	0.14	0.08	1.25	1.45
n-propylbenzene	0.06	0.05	0.84	1.15
m&p-ethyltoluene	0.08	0.07	0.53	0.52
Ethylbenzene	0.14	0.08	1.02	1.18
Acetylene	0.73	0.39	5.96	6.36
Propene	0.63	0.49	4.63	4.67
Ethylene	4.15	2.82	8.55	8.70
i-pentane	0.82	0.67	7.96	9.77
n-pentane	0.51	0.33	4.84	16.05

Table 1. Mean diurnal cycle amplitudes and associated standard deviations. Amplitudes for CO2 are reported in ppm, all others are reported in ppb.

Background discussion:

Two options were considered to represent background levels: (i) nighttime concentrations or (ii) daily concentrations out of the traffic peaks. Table 2 shows the averaged background concentrations considering these two options. Associated standard deviations are also mentioned. According to this table, we notice that background concentrations in the option (ii) are more variable because the standard deviations are higher than the ones of the option (i). During daytime out of the traffic peaks, vehicle density is high but vehicle speed is also high. Vehicles may bring outside air in the tunnel, diluting the air in the tunnel.

	Option (i)		Option (ii)	
	Nighttime averaged concentrations	Associated standard deviation	Daytime averaged concentrations outside rush hours	Associated standard deviation
CO_2	495.92	23.46	555.85	26.64
CO	516.24	213.80	776.11	232.61
NO	445.42	91.35	839.46	119.82
NO_2	88.11	17.78	160.52	28.03

Benzene	0.48	0.24	0.67	0.21
Toluene	1.33	0.84	1.65	0.75
m&p-xylenes	0.25	0.15	0.38	0.19
o-xylene	0.16	0.10	0.25	0.12
n-propylbenzene	0.09	0.07	0.20	0.07
m&p-ethyltoluene	0.08	0.06	0.11	0.03
Ethylbenzene	0.15	0.09	0.22	0.09
Acetylene	0.97	0.75	1.32	0.90
Propene	0.74	0.49	1.79	1.61
Ethylene	6.1	3.91	7.79	4.55
Propane	1.71	0.19	3.00	2.98
i-pentane	0.94	0.77	1.59	1.51
n-pentane	0.57	0.33	1.13	1.56
n-butane	0.98	0.85	0.99	1.17
i-butane	0.82	0.92	1.22	1.85

Table 2. Averaged background concentrations and associated standard deviations considering the two options. Mole fractions for CO2 are reported in ppm, all others are reported in ppb.

Nighttime concentrations may be less representative of daytime background levels because vehicle density is very low, but they are less affected by the traffic source that we want to isolate. Furthermore, they look more stable.

The ratios between co-emitted species and CO_2 are evaluated correcting compound concentrations with background concentrations of option (i) (in the main paper) and of option (ii). We obtained exactly the same results for coefficients of determination and ratios $\Delta Species/\Delta CO_2$.

The ambient air outside of the tunnel was also sampled during the campaign but is not regularly available for most of the species. These data is available every 4h for CO and CO_2. We linearly interpolated this ambient data every 4h to obtain a 1 minute step ambient dataset. Fig. 1 displays this time series.

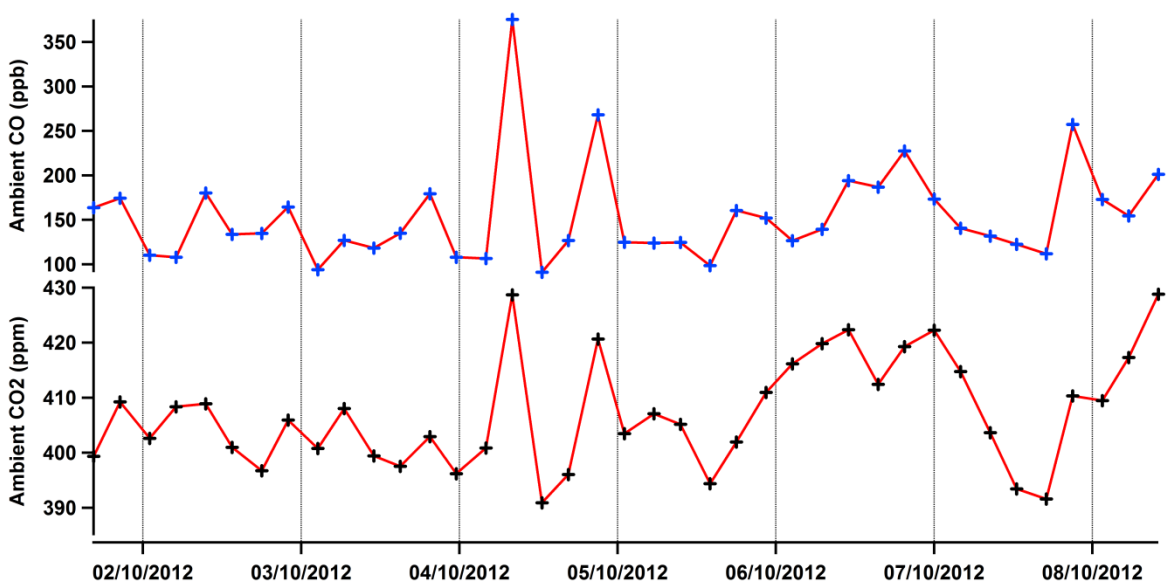


Fig. 1. (i) Temporal variation of the CO ambient concentration (outside of the tunnel). Blue points represent real measurements and red lines the linear interpolation. (ii) Temporal variation of the CO_2 ambient concentration (outside of the tunnel). Black points represent real measurements and red lines the linear interpolation.

Then, we corrected CO and CO_2 concentrations in the tunnel during traffic peaks using the ambient interpolated concentrations as background level. As in the main paper, we evaluate the correlation between ΔCO and ΔCO_2 and the ratio in this case. Fig. 2 shows this scatterplot. We notice that the coefficient of determination is the same than in the two other options and the ratio ΔCO to ΔCO_2 is nearly the same (0.2% of difference).

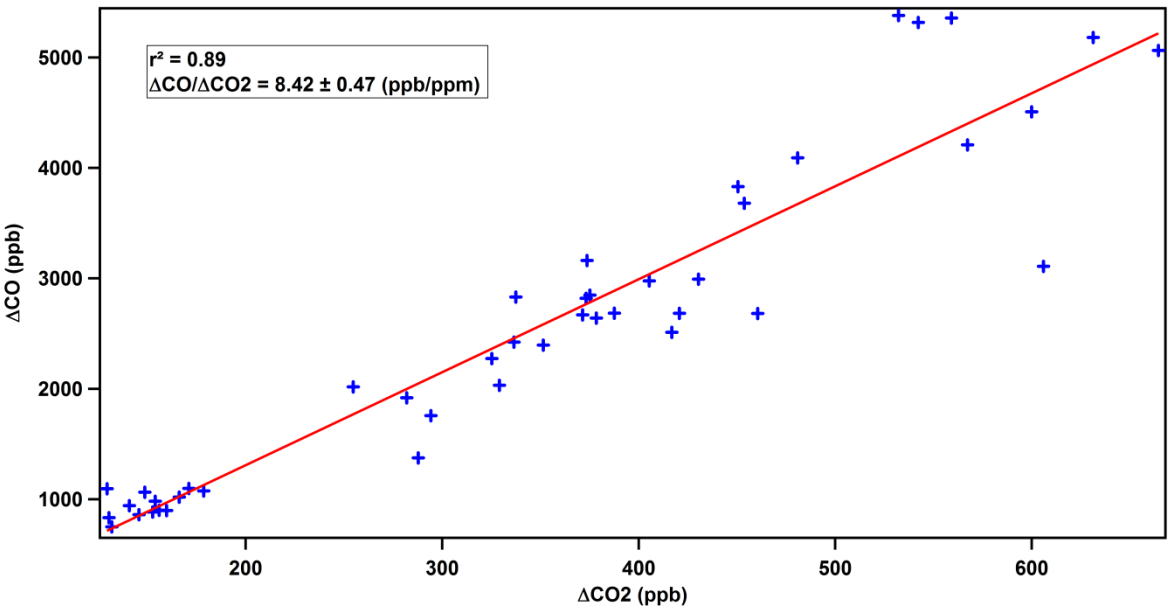


Fig. 2. Correlation between ΔCO and ΔCO_2 using ambient concentrations as background levels. Red line represents the linear regression fit between ΔCO and ΔCO_2.

ANNEXE A3 – Publication scientifique

Ammoura, L. et al.: Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris, Atmos. Chem. Phys., 16, 1-12, doi: 10.5194/acp-16-1-2016, 2016.

Atmos. Chem. Phys., 16, 15653–15664, 2016
www.atmos-chem-phys.net/16/15653/2016/
doi:10.5194/acp-16-15653-2016
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris

Lamia Ammoura[1], Irène Xueref-Remy[1], Felix Vogel[1], Valérie Gros[1], Alexia Baudic[1], Bernard Bonsang[1], Marc Delmotte[1], Yao Té[2], and Frédéric Chevallier[1]

[1]LSCE, Unité mixte CEA-CNRS-UVSQ, UMR 8212, 91191 Gif-sur-Yvette, France
[2]LERMA, Unité mixte CNRS-ENS-OP-UCP-UPMC, UMR 8112, 75005 Paris, France

Correspondence to: L. Ammoura (lamia.ammoura@lsce.ipsl.fr)

Received: 16 June 2015 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 2 September 2015
Revised: 11 July 2016 – Accepted: 12 July 2016 – Published: 20 December 2016

Abstract. We propose an approach to estimate urban emission ratios that takes advantage of the enhanced local urban signal in the atmosphere at low wind speed. We apply it to estimate monthly ratios between CO_2, CO and some VOCs from several atmospheric concentration measurement datasets acquired in the centre of Paris between 2010 and 2014. We find that this approach is not very sensitive to the regional background level definition and that, in the case of Paris, it samples all days (weekdays and weekends) and all hours of the day evenly. A large seasonal variability of the $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio in Paris is shown, with a difference of around 60 % between the extreme values and a strong anti-correlation ($r^2 = 0.75$) with atmospheric temperature. The comparison of the ratios obtained for two short measurement campaigns conducted in two different districts and two different periods (autumn and winter) shows differences ranging from −120 to +63 %. A comparison with a highly resolved regional emission inventory suggests some spatial variations of the ratio within the city.

1 Introduction

In response to changing air quality and climate, there is a growing interest in quantifying emissions of pollutants and greenhouse gases from urban areas (UNEP, 2013; EEA, 2014). Urban emissions are usually known through the combination of direct and indirect geospatial energy use statistics with emission factors for individual source sectors. The heterogeneity of the input data in space, time and type makes it difficult to monitor the uncertainties of these inventories. Such monitoring actually receives little incentive at the international level (e.g., Bellassem and Stephan, 2015), but it has been an active topic for scientific research. Some studies have been based on measurement campaigns dedicated to specific sectors, such as air-composition measurements in road tunnels for traffic emissions (e.g., Touaty and Bonsang, 2000; Ammoura et al., 2014), or in ambient air for power plants (Zhang and Schreifels, 2011), waste water treatment plants (Yoshida et al., 2014; Yver-Kwok et al., 2015) or for the overall city-scale emissions (Lopez et al., 2013; Turnbull et al., 2011, 2015; Xueref-Remy et al., 2016). Measurements made in the ambient air are affected by dilution in the atmospheric boundary layer, but this effect is cancelled out for mole fraction ratios between the considered species. The mole fraction ratios estimated from ambient air can also be directly interpreted in terms of emission ratios provided that the measured molecules share the same origin (e.g., Turnbull et al., 2006). Ultimately emission ratios may be interpreted in terms of sectoral emissions. In practice, the mixing of air parcels of various origins and ages largely hampers the interpretation. To isolate the local urban signal, measurements for species with a significant lifetime in the atmosphere have to be corrected from background influence (Turnbull et al., 2015), usually based on other measurements made in the free troposphere or at a remote site (e.g., Lopez et al., 2013; Turnbull et al., 2015). Isotopic measurements, like those of $^{14}CO_2$, can also allow the analysis to be more specifically focused on anthropogenic activities (e.g., Levin and Karstens, 2007; Turnbull et al., 2011). Finally, atmospheric transport models are used in a few studies to quantify the contributions of the different sources within an inverse modelling ap-

proach (e.g., Saide et al., 2011; Lauvaux et al., 2013; Bréon et al., 2015).

Here, we investigate the possibility of benefiting from an enhanced local urban signal at low wind speed for estimating emission ratios from atmospheric composition measurements. Indeed, when the atmosphere is not well ventilated, emission plumes get trapped in the atmospheric boundary layer close to their origin. The resulting large peaks in mole fractions time series are easily visible compared to typical background variations. In this paper, we make the first attempt to fully exploit this well-understood behaviour. We use several measurement campaigns of CO_2, CO and volatile organic compounds (VOCs) performed in Paris in 2010, 2013 and 2014 to validate the approach and to evaluate local emissions ratios. Paris is the third largest megacity in Europe and the largest city in France. It comprises around 12 million people when including its suburbs. The population density is one of the highest in Europe, with 21 347 inhabitants per km^2 (INSEE, 2014). According to the latest Paris inventory of Airparif (association in charge of monitoring the air quality in the Paris region) provided for the year 2010, emissions of CO_2 are mainly from the traffic (29 %) and residential and service sectors (43 %) (AIRPARIF, 2013). Airparif also estimated VOC emissions and their main anthropogenic origins are the same as those of CO_2 (such as traffic or residential heating).

The paper is structured as follows. Section 2 presents the measurements and the data. Section 3 starts with a presentation of typical measurements and a discussion about the choice of the background level, presenting two different options. The analysis method itself developed to estimate urban emission ratios is described in Sect. 3.3, including sensitivity tests (Sects. 3.3.2 and 3.3.3). Section 4 presents the results obtained for different periods of the year and different years. Section 4.1 gives the interpretation of the ratios determined with our method and discusses the representativeness of these ratios. Section 4.2 presents the seasonal variability of the ΔCO / ΔCO_2 ratio in Paris and Sect. 4.3 compares all ratios between co-emitted species obtained during two short campaigns in Paris.

2 Methods

2.1 Site description

All atmospheric composition measurements presented in this study have been made in the centre of Paris. The instruments were installed at two sites. The first one is located on the Jussieu campus of University Pierre et Marie Curie (UPMC) at the QualAir station (http://qualair.aero.jussieu.fr). This station stands on the roof of a building, on the left bank of the river Seine (48°50′ N, 2°21′ E; 23 m above ground level). A botanical garden of 28 ha, the Jardin des Plantes, lies about 500 m from the measurement site. The closest motorways are about 4 km to the south and south-east, but the university is surrounded by many streets which are particularly congested during rush hours. The emission activities in the centre of Paris essentially originate from road traffic activities and from the residential and service sectors, since most industrial activities have been removed in the 1960s (AIRPARIF, 2013).

The second measurement site is the roof of Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) located about 2 km south-east of the Jussieu campus (48°49′ N, 2°21′ E; 15 m a.g.l.). It dominates a public garden of 4.3 hectares, the Parc de Choisy. Residential buildings and arterial roads also surround this site. The closest expressway is a few hundred metres south of the site.

2.2 Instrumentation and air sampling

2.2.1 Joined MEGAPOLI/CO_2-MegaParis winter campaign

Our first campaign was performed jointly within the MEGAPOLI European project (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation project; http://megapoli.info/) and the CO2-MegaParis project (https://co2-megaparis.lsce.ipsl.fr). This "winter campaign" took place in Paris during January–February 2010 (Dolgorouky et al., 2012; Lopez et al., 2013).

Two instruments were deployed at the LHVP. A gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector (GC-FID, Chromatotec) sampled non-methane hydrocarbons (NMHCs). Mole fractions of acetylene, ethylene, propene, *i*-pentane, *n*-pentane, ethane and propane were obtained with a time resolution of 30 min (air is sampled during the first 10 min and analysed during the next 20 min). More details can be found in Gros et al. (2011) and Dolgorouky et al. (2012).

A cavity ring-down spectrometer (CRDS, model G1302, Picarro Inc.) was also deployed to analyse CO_2, CO and H_2O mole fractions with a time resolution of 1 s (see Lopez et al., 2013, for more details).

2.2.2 Long-term continuous CO_2 and CO measurements

The CRDS performed continuous CO_2, CO and H_2O measurements in Jussieu from 4 February 2013 to 11 June 2014 with a time resolution of 1 s. This instrument was calibrated about every 2 months using three 40 L aluminium gas tanks. These cylinders were previously calibrated for CO_2 and CO dry air mole fractions against the NOAA-X2007 scale for CO_2 and the NOAA-X2004 for CO. A fourth gas cylinder was used as a target to evaluate the repeatability of the data and the drift of the instrument. This target was analysed for 20 min every 12 h between 4 February 2013 and

25 August 2013 and for 15 min every 47 h since 26 August 2013. Using the target gas measurements, we estimate the repeatability and the trueness (closeness of agreement between the average of a huge number of replicated measured species concentrations and a reference concentration; BIPM, 2012) of the 1 min averaged data to be, respectively, 0.05 and 0.03 ppm for CO_2 and 6.8 and 3.7 ppb for CO. The instrument was compared to that of the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis used in 2010 and the repeatability and the trueness of the 1 min average data were found to be almost the same.

2.2.3 "Multi-CO_2" field campaign

Several instruments were installed next to the CRDS analyser in Jussieu from 11 October until 22 November 2013 within the Multi-CO_2 project.

For the compounds of interest for this study (CO_2, CO and light VOCs), the same instruments that were used during the joined MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign were deployed (see Sect. 2.2.1). VOC mole fractions were measured using a gas chromatograph (Chromatotec) calibrated against a reference standard (National Physics Laboratory, Teddington, UK). Some VOCs were selected for this study because they share the same origins (such as traffic or residential heating) than other VOCs, CO and CO_2: ethane, ethylene, acetylene, propane, propene, *i*-pentane and *n*-pentane. The total uncertainty of the data was estimated to be better than 15 %.

Meteorological parameters (wind speed and direction, temperature) were also monitored (instrument WMR2000, OREGON Scientific).

2.3 Data processing

As the time resolution was different for both instruments (CRDS and GC-FID), the data have been synchronised. The chosen time interval was the one imposed by GC-FID measurements. Data from GC-FID were acquired for 10 min every 30 min, the given time stamp corresponding to the beginning of the measurement. Thus for each compound measured by the other instruments (CRDS and meteorological instruments), data have been averaged on the same 10 min interval. Finally, in this study, all the data have the same time step of 30 min.

3 Results

3.1 Typical time series and identification of specific meteorological events

Figure 1 shows an example of atmospheric gas dry air mole fractions time series collected during the Multi-CO_2 campaign in 2013, with a time step of 30 min. The wind speed during the same period is also represented in the figure (Fig. 1e). Time series recorded during the joined MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign in 2010, as well as the continuous measurements of CO_2 and CO in Jussieu, are shown in the supplementary material.

Mole fractions of the different species appear to covary significantly despite the different lifetime of the species: CO_2 and CO have typical lifetimes in the atmosphere (τ) that are much longer than the observation period, whereas acetylene has a τ of a 13 days and ethylene has a τ of a few hours. In comparison, the meteorological events in Paris during the campaign lasted from a few hours to 1 day so that VOCs with a τ longer than 2 days, like acetylene, can be almost considered as non-reactive species. For shorter-lived species, here only ethylene and propene (1 day $> \tau >$ 5 h), we computed the correlations between these species and acetylene. When considering all the data of the Multi-CO_2 campaign (without any selection), coefficients of determination are high ($r^2 > 0.70$). These tight correlations between VOCs with different reactivity suggest a limited impact of the chemistry.

In Fig. 1, we identify some events when the mole fractions of all species were significantly higher than elsewhere over the campaign duration (1.25 to 6 times as high). These periods (30 and 31 October, 10 and 11 November) appear to be systematically linked to specific meteorological conditions when the wind speed was very low (less than 1 m s^{-1}). The mole fractions obviously increased as the result of the stagnation of local emissions in the atmosphere. However, three periods with low wind speed do not correspond to significant peaks in mole fractions (on 5, 6 and 7 November 2013). These three periods were too short (they last around 2 h) for the accumulation of emissions in the atmosphere to have taken place and did not result in high mole fractions. There is one more period that we can highlight and for which the wind speed was less than 1 m s^{-1}: from 17 November, 15:00 UTC, to 18 November, 07:00 UTC. The mole fractions were higher than the common baseline due to changes in synoptic conditions. However, no significant peaks are visible. We notice that during this period, even though the wind speed was low, wind came from one sector only (from 90 to 190°), whereas there is no specific wind direction associated to the large peaks of the other periods (turning wind, see Fig. 2a). In the case of a dominant wind direction, and despite low wind speeds, emissions did not seem to have accumulated in the atmosphere (there may have been slowly evacuated). The wind roses in the two different cases are represented in Fig. 2. To summarise, periods with low wind speed and non-directional winds are the focus of the present study because they show a distinct local emission signal in the mole fractions.

3.2 Background levels

The previous data selection does not remove all influence of long-range transport (advection) and dispersion in the measurements and there is still a need to remove a background level, especially in the case of species with significant lifetime in the atmosphere like CO_2. Most of the previous studies

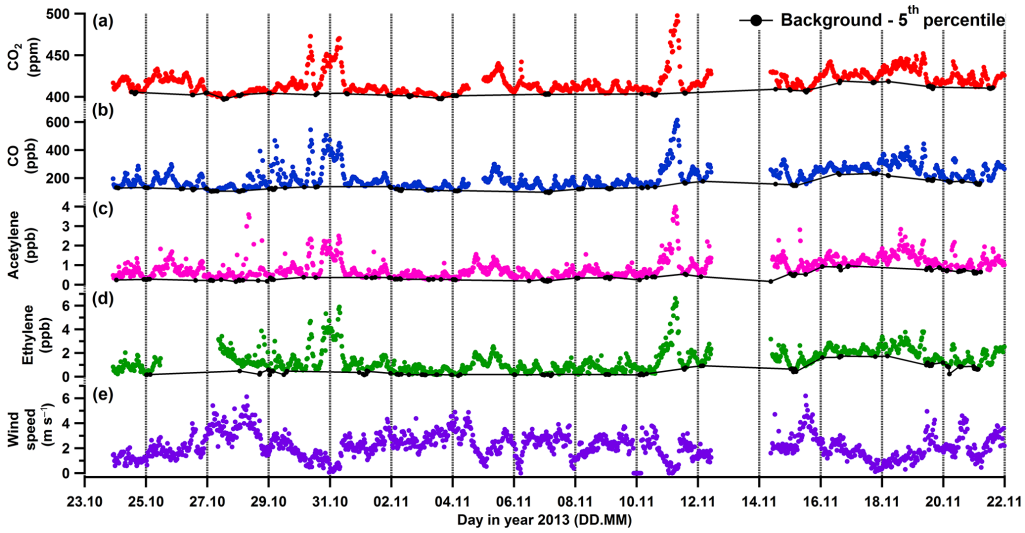


Figure 1. (a–d) Temporal variation of the mole fraction of selected compounds monitored during the Multi-CO_2 campaign (30 min time step). The black lines represent the background levels defined with the calculation of the 5th percentile (black disks). **(e)** Wind speed during the campaign. Time is given in UTC.

whose main interest was CO_2 defined a continental clear-air background to correct the CO_2 data. For example, data from Mace Head in Ireland (Lopez et al., 2013) or from Jungfraujoch in Switzerland (Vogel et al., 2010) are often considered as background data for measurements in Europe, but strictly speaking they are too far from Paris to isolate the city signal. Measurements in the free troposphere have also been used as a baseline (Miller et al., 2012; Turnbull et al., 2011), but they are particularly expensive to make and are not available for our study period. Furthermore, continental and free-tropospheric measurements may be misleading for the interpretation of local emissions (Turnbull et al., 2015). For short-lived species, the definition of the background is not as critical and the smallest measured value is often used.

Here, we investigate two options to define the urban background levels. The first option takes advantage of the fact that the urban emissions are positive fluxes, i.e. they increase local atmospheric mole fractions. We define background mole fractions as all measurements smaller than the 5th percentile of the species over a moving window. The moving window allows accounting for the dependence of the background on the synoptic situation or on the time of year, as the background changes seasonally for many gases. As the average characteristic time of synoptic changes is a few days, and in order to gather a significant amount of data, we define overlapping windows of 3 days that start every day at 00:00 UTC in increments of 1 day. Figure 1 displays the selected lowest 5 % as black disks for some species measured during the Multi-CO_2 campaign. In order to avoid discontinuities, we linearly interpolate the selected data to obtain a background mole fraction time series with a time resolution of 30 min (black curves in Fig. 1).

This background definition is simple to implement because it does not require additional measurements. It samples different wind sectors and not just clean air ones. For instance, we noticed a difference of 8 ppm between continental (0–180°) and oceanic (180–360°) sectors for the averaged CO_2 background derived from the 5th percentile calculation. This background definition is expected to work well for all species that do not have local sinks in the atmosphere or at the surface. We saw in Sect. 3.1 that chemical sinks can be neglected for our measurements, but, in the case of CO_2 during the vegetation-uptake season (summer in particular), vegetation within Paris also contributes to populating the 5th percentile.

Our second option (for CO_2 only) defines the background from a publicly available analysis of the global atmospheric composition. We test it for CO_2, the species for which the first definition may be the least appropriate. The definition of the background level of CO_2 relies on the global inversion product of the Monitoring Atmospheric Composition and Climate project (MACC v13.1, http://www.copernicus-atmosphere.eu/; Chevallier et al., 2010). This product has a resolution of 3.75° × 1.9° (longitude–latitude) in space and of 3 h in time. It combines the information from 131 CO_2 stations over the globe and a transport model within a Bayesian framework and estimates the CO_2 surface fluxes over the globe together with the full 4-D CO_2 field.

We extracted the 3-hourly time series of the CO_2 concentrations from the MACC database for the eight grid points that surround our two measurement sites, Jussieu and the LHVP. The CO_2 background mole fraction is estimated as the linear interpolation in time of the analysed CO_2 concentrations averaged over the eight grid points. In the following,

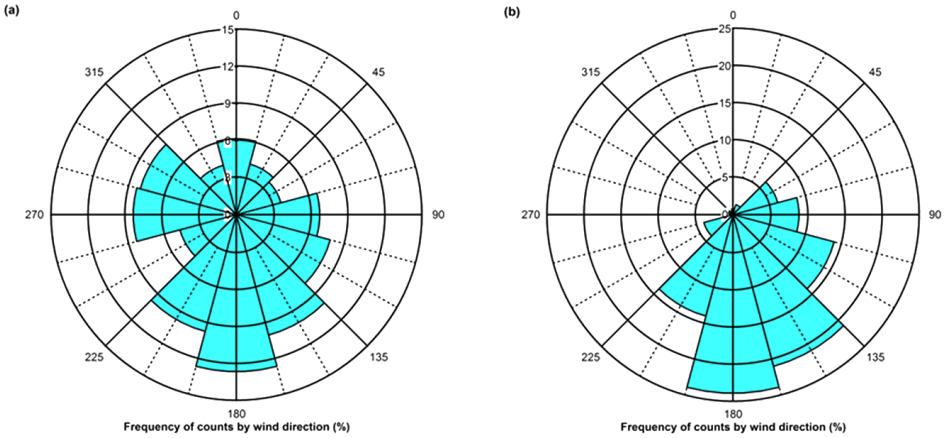


Figure 2. Wind roses for two low wind speed situations. **(a)** Wind rose for 10–11 November 2013 (significant peak in mole fractions). **(b)** Wind rose for 18 November 2013 (no significant peak in mole fractions). The percent scale is not the same for the two wind plots.

we call Δspecies the mole fractions excess from the background as defined by either method.

A comparison of the results obtained using the two background definitions successively is presented in Sect. 3.3.3.

3.3 Determination of the ratios between co-emitted species

3.3.1 Description of the method

We present next the method to evaluate ratios of excess mole fractions between two species ($\Delta species_1$ and $\Delta species_2$). We consider a moving window of 4 h in increments of 30 min (each period contains eight points). In each period, we compute the coefficient of determination r^2 between $\Delta species_1$ and $\Delta species_2$ and use a linear regression to evaluate the slope (type II model regression in which errors on both axes are accounted for). This slope defines a ratio between the two considered Δspecies over the 4 h period. We also calculate the difference between maximum and minimum $\Delta species_1$, which is plotted on the x axis, over this period (we name it $\delta\Delta species_1$). The motivation for this amplitude computation will be developed in Sect. 4.1. These calculations are made when more than five points exist during the time period and when species excesses are linearly related (a p value test relative to linear relationship of species excesses is conducted and p value < 0.001 are selected). As an example, on a 4 h period, we compute (i) the coefficient of determination r^2 between ΔCO and ΔCO_2, (ii) the slope, which well fits the considered dataset (thus giving the $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio over this period), and (iii) $\delta\Delta CO_2$.

In Fig. 3, we show some examples of ratios determined on each 4 h period against the local corresponding species offset $\delta\Delta CO_2$. They have a simple structure with a horizontal asymptote when $\delta\Delta CO_2$ is high. The equation of the asymptote defines the average ratio. Interpretation and representativeness of this ratio are discussed in Sect. 4.1.

In order to unambiguously define the equation of this horizontal asymptote, and the related value of the ratio, we apply a filter on r^2 and on $\delta\Delta species_1$ that isolates the asymptote. We apply this criterion to measurements spread over a month. The sensitivity of the ratios to all tested criteria is presented in Sect. 3.3.2. The final choice of a criterion is a compromise between a cautious selection of points (derived from the criterion on r^2 and $\delta\Delta species_1$) to clearly extract the local-signal asymptote and a selection of enough points to get a robust ratio. Finally, the equation of the horizontal asymptote is the ratio (we impose a slope of 0). The ratio uncertainty is computed at a confidence level of 68 % (1σ).

3.3.2 Sensitivity to the criterion on r^2 and $\delta\Delta CO_2$

We present here a sensitivity test for the criterion on r^2 and $\delta\Delta CO_2$ in the case of the $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio during the Multi-CO_2 campaign. We evaluate this ratio using the method described in Sect. 3.3.1 and vary the thresholds on r^2 (with values 0.6, 0.7, 0.8 and 0.9) and on $\delta\Delta CO_2$ (with values 15, 20, 25, 30, 35 and 40 ppm).

Considering a given r^2 ($\delta\Delta CO_2$ can vary and be higher than 15, 20, 25, 30, 35 or 40 ppm), we find less than 10 % difference between all the derived ratios. For the other case, considering a fixed $\delta\Delta CO_2$ offset and a varying r^2, differences between all ratios were found to be less than 6 %. However, tighter restrictions on the criterion result in fewer available data points, which sample the emission conditions within the month less well. As an example, for the couple ($r^2 > 0.6$, $\delta\Delta CO_2 > 15$ ppm), 211 points are selected in the asymptote, whereas for the one ($r^2 > 0.9$, $\delta\Delta CO_2 > 30$ ppm), only 39 points remain. We choose the criterion $r^2 > 0.8$ and $\delta\Delta CO_2 > 20$ ppm to determine the $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio during the Multi-CO_2 campaign: it keeps more than 100 points to define the asymptote. The same test was conducted on all studied ratios and differences between derived ratios do not exceed 10 %, which is lower than the

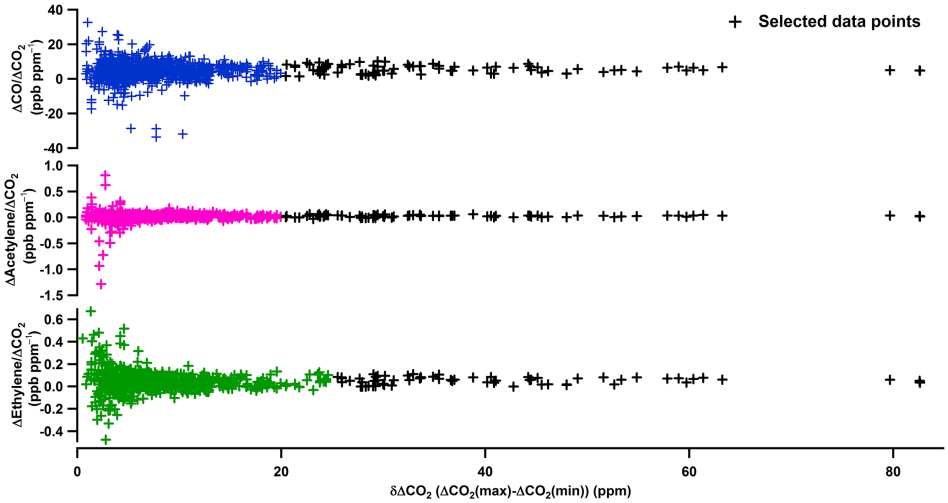


Figure 3. Selected ratios to ΔCO_2 plotted vs. the local CO_2 offset ($\delta\Delta CO_2$) from the measurements acquired during the Multi-CO_2 campaign. Black data points were selected to determine the equation of the horizontal asymptote using the criteria described in Sect. 3.3.2 (the used criteria depend on the considered species).

15 % error imposed by the uncertainty on VOC data. The data selection for several ratios, including $\Delta CO / \Delta CO_2$, is presented in Fig. 3.

3.3.3 Sensitivity to the background choice

In this section, we test the influence of the chosen background definition on the obtained $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio using the methods described in Sect. 3.3.1. We compare $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratios for 2013 using the 5th percentile or MACC simulations as background levels (MACC simulations for 2014 were not available when this study was conducted). The evolution of the ratios for both options is presented in Fig. 5. We evaluate the relative difference between the ratios derived from the two options (in percent of the ratio obtained with the 5th percentile as background). Differences vary from −17 % in August 2013 to +11 % in September 2013. The highest differences are found for the summer months (11 % on average) and the lowest ones for the winter months (3.2 % on average). These results show that the definition of the background does not significantly affect the derived ratios, even during the summer months when MACC and its 3-hourly resolution explicitly account for the daily cycle of vegetation activity, while the 3-day moving window does not. This comes from the fact that urban mole fractions during low wind speed periods are usually larger enough than the background mole fractions (from around 1.25 to 6 times more).

After these analyses, we finally choose to define background levels using the 5th percentile on a running window of 3 days as described in Sect. 3.2.1. However, tests were conducted using the 10th percentile (and a running window of 3 days) or changing the length of the running window between 1 and 5 days (but still considering the 5th percentile). No significant difference was found using the 10th percentile (less than 2 % difference between the two derived $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratios). Comparing $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratios obtained with different lengths of the running window, ratios differ by less than 6 % from one case to another, thus consolidating our choice for background levels.

4 Discussion

We apply the method presented in Sect. 3.3.1 to assess ratios between co-emitted species in Paris. In this section, we first discuss the interpretation and the representativeness of the ratios determined using the method previously presented. Then, we divide the analysis in two parts. First we focus on the seasonal variability of the $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio using continuous measurements acquired from February 2013 to June 2014. Then we compare the ratios between co-emitted species and CO_2 obtained for the two short campaigns (in Sect. 4.3).

4.1 Interpretation and representativeness of the ratios determined with the asymptotic method

The x axis in Fig. 3 ($\delta\Delta species_1$) represents the variability of the species excess over a 4 h period. Large values correspond to a strong increase or decrease in the species local emissions, and highlight the concentration peaks that occur at low wind speed. The presence of an asymptotic value in the monthly ratio plots like that of Fig. 3 suggests that the ratios do not vary much within the month. This stability is also confirmed by the regular spread of the selected events throughout the month and even throughout the day. For instance, applying our method to the continuous CO and CO_2

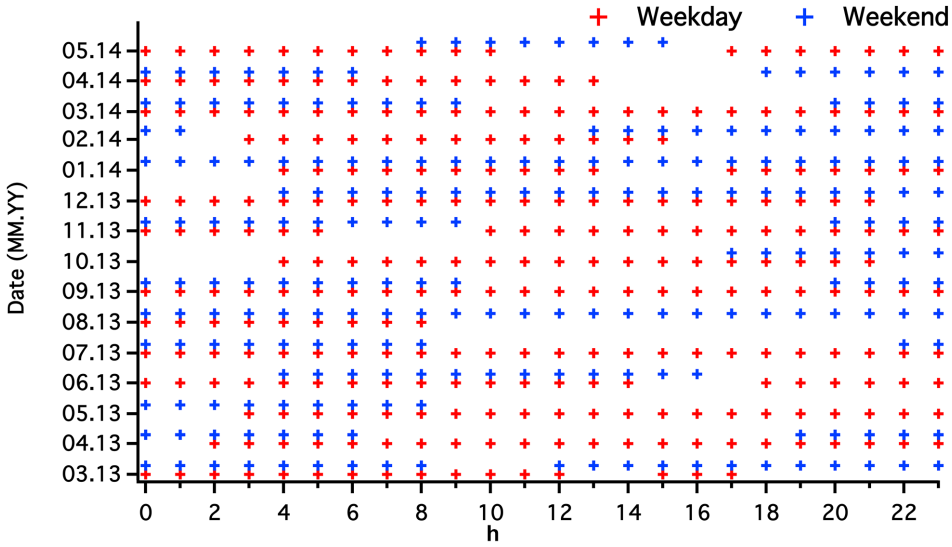


Figure 4. Days (weekdays in red crosses and weekends in blue crosses) and hour sampled per month with our method.

measurements acquired in 2013/2014 in Paris, we notice that all days (weekdays and weekends) and all hours of the day were sampled equally: no period type is systematically missing (see Fig. 4). This feature allows our method to yield a robust average ratio per month in Paris despite, for example, boundary layer dynamics during the day.

Our study focuses on low wind speed periods (less than $1\,\mathrm{m\,s^{-1}}$, i.e. less than $3.6\,\mathrm{km\,h^{-1}}$). Considering this speed and a typical event length of about 3 h, the extension of the influence zone would be a circle with a radius of 11 km if the wind direction was constant. With a non-directional wind, as in our case, the influence area is much smaller, likely spreading only a few hundred metres around the site. Urban model simulations could confirm this point but this would involve different resources and expertise than those of our study.

4.2 Seasonal variability of the ΔCO / ΔCO_2 ratio in Paris

The evolution of the ΔCO / ΔCO_2 ratios in Jussieu between March 2013 and May 2014 is presented in Fig. 5. It shows a large seasonal variability with a maximum value in winter and a minimum value in summer. There is a difference of around 60 % between these extreme values (minimum value: $3.01\,\mathrm{ppb\,ppm^{-1}}$; maximum value: $6.80\,\mathrm{ppb\,ppm^{-1}}$). The impact of the biosphere in this seasonality seems to be negligible because night-time and daytime measurements yield the same ratios (i.e. the same asymptotes with our method).

Given the large seasonal cycle observed, we hypothesise that temperature is an important driver of the ΔCO / ΔCO_2 ratio. The monthly atmospheric temperature measured during the low wind speed periods is also shown in Fig. 5. The two curves are much anti-correlated ($r^2 = 0.75$): when the temperature is high, the ratio is low – and vice versa. This is likely the consequence of higher emissions when temperatures are low because residential heating is important, whereas in summer, when temperatures are high, emissions mainly come from traffic, residential cooking and service sectors, which all together seem to correspond to a lower ΔCO / ΔCO_2 ratio. The difference in emissions between the two extreme seasons relies on the importance of residential heating use. The differences in the ratios may indicate that higher ratios are observed for residential heating than for other sources. This is not in agreement with data from the Airparif inventory (2010): the annual CO / CO_2 for residential heating and for the other sectors is respectively 2.7 and $7.1\,\mathrm{ppb\,ppm^{-1}}$. However, we cannot exclude the impact of other drivers such as traffic as several studies previously showed that CO emissions are more important when vehicles work at lower temperature than the optimal value (Ammoura et al., 2014; SETRA, 2009). However, to our best knowledge, no study characterised the link between vehicle emissions and ambient temperature so far. The Airparif inventory does not show a seasonal variability as there is almost no difference on CO / CO_2 ratios between winter and summer: $3.1\,\mathrm{ppb\,ppm^{-1}}$ in January against $3.6\,\mathrm{ppb\,ppm^{-1}}$ in August. The comparison between these estimates and our observations suggests the possible influence of another source. Indeed, wood burning is a major part of CO emissions from the residential sector (around 90 %) the Airparif inventory does not include biogenic and/or natural sources of CO_2 for two reasons (AIRPARIF, 2013): (1) Airparif respects the definitions given by the UNFCCC and (2) the carbon cycle of the biomass lifetime is estimated too short to account for this emission sector. However, our study shows that CO_2 emissions from biomass burning might represent a non-negligible part of the Paris CO_2 budget, but we could not confirm it. The differences may be adjusted to account for this source

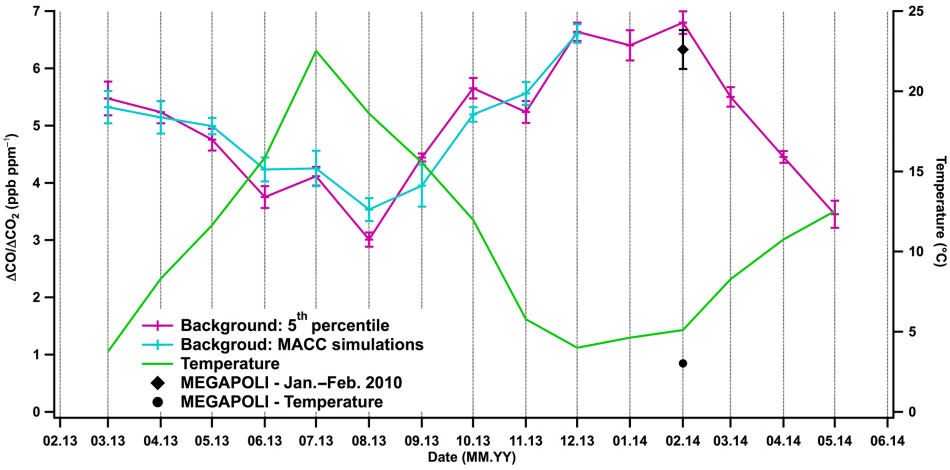


Figure 5. Monthly ΔCO to ΔCO_2 ratios in Paris. Results using background levels defined with the 5th percentile are given in violet. The ones using the MACC simulations are in blue. Error bars on the ratios correspond to 1σ. The ratio from the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign and the corresponding average temperature are represented by a black disk. Temperature corresponding to the selected data for the ratio calculation averaged by month is represented in green as a proxy for season.

for CO_2 emissions as well and may explain why there is no seasonal variability in the Airparif inventory. However, we were not able to evaluate this point in our study.

4.3 Comparison between Multi-CO_2 and MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaigns

4.3.1 CO to CO_2 emission ratios in Paris

The ratios between the co-emitted species for the Multi-CO_2 and MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign, derived from our method, are presented in Table 1.

Generally, ratios are different between the two campaigns. We notice differences from −120 to +63 %. A satisfactory agreement is found between the two campaigns for the ratios that are reported in bold in Table 1 (less than 15 % of difference). Several explanations can be given for these differences. First, measurements were not carried out in the same year: 2010 for the joined MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign and 2013 for the Multi-CO_2 one. The differences in the ratios may illustrate some evolution in the emission structure (as an example, some technological improvements can occur for vehicles or heating systems). Secondly, these differences may highlight the importance of the seasonal variability of the ratios, which was shown in Sect. 4.2. Indeed, measurements were performed in autumn (October–November) for the Multi-CO_2 campaign and in winter (January–February) for the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis one. The ΔCO / ΔCO_2 ratio from the latter campaign is also reported in Fig. 5 for the corresponding month of the year: it aligns well on the seasonal variability observed in Jussieu, even though this campaign was made 4 years before. Furthermore, average temperatures during the low wind speed periods were not the same: 10 °C during the Multi-CO_2 campaign and 3 °C during the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis one. This is in agreement with the argument developed in Sect. 4.2: residential heating is more important in the heart of winter and its emissions make the ΔCO / ΔCO_2 ratio higher. Finally the instruments were not installed at the same location in the centre of Paris (there are 2 km between the two locations). Thus the emission area of influence could be different because the local activities are not exactly the same around the two sites. As an example, expressways, where the vehicle speed is limited to 80 km h^{-1} and the vehicle flow is high, are closer to the LHVP (MEGAPOLI/CO_2-MegaParis measurements), leading this site to be more influenced by large traffic emissions. This spatial variability of the ratios in Paris is confirmed by the Paris emission inventory Airparif 2010. Airparif provides annual CO and CO_2 emissions by districts in Paris. Jussieu is in the 5th district and the LHVP in the 13th. According to the latest Airparif inventory, the annual CO / CO_2 ratios are respectively 2.43 and 3.74 ppb ppm^{-1} for the 5th and the 13th districts. However, the good agreement between the ratio from the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign (measurements in 2010) and the one derived in Jussieu (measurements in 2014) indicates that the seasonal variability is the main driver for the evolution of the ratios.

4.3.2 VOCs emission ratios in Paris: multi-CO_2 vs. MEGAPOLI/CO_2-MegaParis

This section analyses the VOC emission ratios more specifically, as these compounds (which share common sources with CO and CO_2) were also measured during the two campaigns (Multi-CO_2 and MEGAPOLI/CO_2-MegaParis). In the presence of nitrogen oxides (NO_x), VOC oxidation leads to the formation of ozone and secondary organic aerosols, which impacts air quality and climate. Therefore character-

Table 1. Observed ratios between co-emitted species derived from our method for the Multi-CO_2 and MEGAPOLI/CO_2-MegaParis (in red) campaigns. Numbers in parentheses correspond to 1σ. The mole fraction ratio is reported in ppb ppm^{-1} for $\Delta CO / \Delta CO_2$; all other ratios to ΔCO_2 are reported in ppt ppm^{-1}. Those that do not include ΔCO_2 are reported in ppb ppb^{-1}. Ratios in bold mean that there is a satisfactory agreement between the two campaigns (less than 15 % of difference).

	ΔCO_2	ΔCO	ΔAcetylene	ΔEthylene	ΔPropene	Δi-pentane	Δn-pentane	ΔEthane	ΔPropane
ΔCO_2	–	**5.55/6.33 (0.24)**	**24.82/25.21 (2.13)**	52.55/33.51 (3.87)	11.18/6.26 (2.51)	**13.57/ 11.47 (2.34)**	9.27/3.41 (0.97)	49.81/31.70 (5.10)	32.07/20.38 (2.92)
ΔCO		–	3.48/2.78 (0.28)	**5.47/5.13 (0.39)**	1.32/0.88 (0.08)	**2.18/2.04 (0.15)**	1.15/0.73 (0.11)	6.56/3.09 (0.59)	3.19/2.27 (0.30)
ΔAcetylene			–	1.09/0.84 (0.06)	0.21/0.17 (0.01)	0.28/0.34 (0.02)	0.17/0.11 (0.01)	0.75/0.53 (0.10)	0.48/0.35 (0.04)

ising VOC emissions in urban areas (which are always associated to high NO_x conditions) is of importance. VOCs include a large variety of compounds and information on their sources and sinks will be given here only for the compounds selected in this study. As already mentioned, among the various non-methane hydrocarbons measured during these campaigns, the selected compounds were the ones which presented a strong correlation with CO_2 and CO ($r^2 > 0.8$), allowing the use of our approach for the ratio determination. In urban areas, anthropogenic sources of VOCs are dominated by traffic, residential heating (including wood burning), solvent use and natural gas leakage, as was recently shown in Paris (Baudic et al., 2016) as well as in other cities (Niedojadlo et al., 2007, in Wuppertal, Germany; Lanz et al., 2008, in Zurich, Switzerland; Morino et al., 2011, in Tokyo, Japan). VOC levels, diurnal and seasonal variability and source contributions in Paris have been thoroughly described by Baudic et al. (2016). Therefore only minimal information is reported here. Ethane and propane are mainly associated with natural gas leakage sources (and to wood burning to a lesser extent), whereas acetylene, ethylene and propene predominantly come from combustion sources (which include wood burning and vehicle exhausts). Finally pentanes are associated with traffic emissions (vehicle exhaust and /or gasoline evaporation). None of them are tracers of a specific source and therefore characterisation of sources is usually made by using either a ratio approach, often using CO or acetylene as tracer (see Borbon et al., 2013, and references therein), or an approach based on the determination of sources composition profiles (see Baudic et al., 2016, and references therein). The studied compounds usually show a seasonal cycle with a minimum in spring/summer and maximum in autumn/winter. This typical seasonal cycle is due to the combination of several factors: emissions (the wood burning source has a pronounced maximum in winter), photochemistry (OH, which presents higher values in summer, is the main sink of all the studied compounds) and finally dynamics (a shallower boundary layer in winter leads to more accumulation of the pollutants). We note that all compounds selected here have a lifetime (which ranges from a few hours for ethylene to almost 40 days for ethane) shorter than CO.

Ratios obtained during the Multi-CO_2 campaign are reported along with the results obtained for the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign in Table 1. For consistency, we note that the comparison is restricted to the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign. Indeed ratios presented in this table have been determined according to the method described previously in Sect. 3.3.1, which differs from the traditional ratio approach (where the ratio directly represents the slope of the scatter plot between two compounds). Ratios between the campaigns appear to agree within a 2-fold factor (except for Δn-pentane / ΔCO_2) but present quite heterogeneous results. The previous section mentions the importance of the seasonal variability for the ratio $\Delta CO / \Delta CO_2$, as the Multi-CO_2 campaign occurred

in autumn, whereas the MEGAPOLI/CO_2-MegaParis campaign occurred in winter, associated with a higher residential heating contribution. If seasonality was the main driver of the ratio $\Delta VOC / \Delta CO_2$, we would observe higher ratios in winter as well (for compounds largely emitted by residential heating like acetylene and ethylene), which is not the case (ratio Δacetylene / ΔCO_2 is not significantly different between both campaigns and Δethylene / ΔCO_2 is lower during MEGAPOLI/CO_2-MegaParis). Another possible driver of the $\Delta VOC/\Delta CO_2$ variability between the two campaigns is the interannual variation of VOCs (2010 for MEGAPOLI/CO_2-MegaParis, 2013 for Multi-CO_2). Indeed, a recent study has shown significant trends of non-methane hydrocarbons in urban and background areas in France (Waked et al., 2016). These trends (from −3.2 to −9.9 %) have been determined for acetylene and ethylene in Paris and are likely explained by efficient emission control regulation. Nevertheless, these trends would suggest lower ratios in 2013 than in 2010, which was not the case. As the temporal variability does not seem to be the main driver of the $\Delta VOC / \Delta CO_2$ difference, and given the complexity of VOC emission profiles, which differ within a same source (e.g., emissions from vehicle exhaust vary as a function of motor temperature and engine type; see Salameh et al., 2015, and references therein), we suggest that this difference arises from the heterogeneity of the VOC sources in the vicinity of the two measurements sites. For instance, remember that one, and only one, of the two sites is located close to an expressway. This would imply a low spatial representativeness of our VOC results obtained in very low wind conditions.

5 Conclusions

We have investigated the possibility to characterise local urban emissions through atmospheric mole fraction measurements collected during low wind speed periods. In the case of Paris, we have shown that this approach significantly reduces the sensitivity of the results to the species background level definition, even in the case of CO_2. Thanks to continuous long-term measurements, we have also shown that the low wind speed conditions in the centre of Paris (especially in Jussieu) sample the hours of the day and the days of the week rather evenly, so that the method characterises an average urban atmosphere.

The comparison of ratios obtained for the two measurement campaigns, Multi-CO_2 and MEGAPOLI/CO_2-MegaParis, shows differences from −120 to +63 % for nine atmospheric species. Such differences may reveal spatial and seasonal variability in the ratios because the two campaigns took place at different sites, during different years and seasons. However, the evolution of the ratios seems to be mainly influenced by the seasonal changes. This seasonal variability was assessed for the CO to CO_2 ratios for the period from February 2013 to June 2014, showing a strong anti-correlation with monthly atmospheric temperature, likely linked to seasonal changes in emissions sources (for example, domestic heating is predominant in winter and non-existent in summer). We provide evidence on the importance of residential heating in the total $\Delta CO / \Delta CO_2$ ratio. This ratio is higher than the ones for other sectors, which is in contradiction to current estimates from the Airparif inventory. Due to the heterogeneity of VOC sources, ratios that include VOCs are more difficult to interpret in terms of representativeness in low wind speed conditions.

The determination of these average ratios may be useful to assess the estimates provided by emission inventories. Indeed, city-scale emission inventories mainly focus on air quality, and the link with greenhouse gases, especially with CO_2, is not well made. The combination of the well-known total pollutant emissions with the ratios estimated by our experimental approach should allow a better quantification of total CO_2 emissions.

6 Data availability

All the data presented in this paper are available upon request. Please contact Lamia Ammoura (lamoura.lsce@gmail.com) for further information.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-16-15653-2016-supplement.

Acknowledgements. We acknowledge IPSL (Institut Pierre Simon Laplace) for funding the Multi-CO_2 project as well as the Ville de Paris for funding the project entitled *Le CO_2 parisien*, which allowed us to carry out the measurement campaign. We are very grateful to Pascal Jesek from LERMA for his technical support in Jussieu and to Christof Janssen for this fruitful collaboration. We thank AIRPARIF and particularly Olivier Perrussel for the latest Airparif inventory and the productive discussions. We are also very grateful Dominique Baisnee, Nicolas Bonnaire and Roland Sarda-Estève for their technical help during the Multi-CO_2 campaign. We acknowledge François Ravetta for the access to the QUALAIR platform. We thank Julie Helle for her technical help. We thank the ICOS-Ramces team for the calibration of the gas tanks to the WMO NOAA scale as well as François Truong and Cyrille Vuillemin for their precious technical advice. We acknowledge the MEGAPOLI and CO_2-MegaParis projects for providing support to this study. This work was also partly supported by CNRS, CEA and UVSQ.

Edited by: J. G. Murphy
Reviewed by: J. Turnbull and one anonymous referee

References

AIRPARIF: Bilan des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en Île-de-France pour l'année 2010 et historique 2000/2005: Méthodologie et résultats, Juillet, 2013.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., and Chevallier, F.: Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, doi:10.5194/acp-14-12871-2014, 2014.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmos. Chem. Phys., 16, 11961–11989, doi:10.5194/acp-16-11961-2016, 2016.

Bellassem, V. and Stephan, N.: Accounting for Carbon : Monitoring, Reporting and Verifying Emissions in the Climate Economy, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2015.

BIPM: Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM, 3è édition), Tech. Rep. JCGM 200:2012, available at: http://www.bipm.org/fr/publications/guides/vim.html (last access: November 2015), 2012.

Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A.: Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, J. Geophys. Res. Atmos., 118, 2041–2057, doi:10.1002/jgrd.50059, 2013.

Bréon, F. M., Broquet, G., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Remy, I., Ramonet, M., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Perrussel, O., and Ciais, P.: An attempt at estimating Paris area CO_2 emissions from atmospheric concentration measurements, Atmos. Chem. Phys., 15, 1707–1724, doi:10.5194/acp-15-1707-2015, 2015.

Chevallier, F., Ciais P., Conway T. J., Aalto, T., Anderson, B. E., Bousquet, P., Brunke, E. G., Ciattaglia, L., Esaki, Y., Fröhlich M., Gomez, A. J., Gomez-Pelaez, A. J., Haszpra, L., Krummel, P., Langenfelds, R., Leuenberger, M., Machida, T., Maignan, F., Matsueda, H., Morguí, J. A., Mukai, H., Nakazawa, T., Peylin, P., Ramonet, M., Rivier, L., Sawa, Y., Schmidt, M., Steele, P., Vay, S. A., Vermeulen, A. T., Wofsy, S., and Worthy, D.: CO_2 surface fluxes at grid point scale estimated from a global 21-year reanalysis of atmospheric measurements, J. Geophys. Res., 115, D21307, doi:10.1029/2010JD013887, 2010.

Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B.: Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, Atmos. Chem. Phys., 12, 9593–9612, doi:10.5194/acp-12-9593-2012, 2012.

EEA 2014: Air quality in Europe – 2014 report, European Environment Agency, available at: http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014 (last access: April 2015), doi:10.2800/22847, 2014.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: Qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74–90, doi:10.1071/en10068, 2011.

INSEE, La population légale en Île-de-France au 1er Janvier 2012, Insee Flash, no. 1, Décembre 2014.

Lanz, V. A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., and Reimann, S.: Receptor modeling of C_2–C_7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 2313–2332, doi:10.5194/acp-8-2313-2008, 2008.

Lauvaux, T., Miles, N. L., Richardson, S. J., Deng, A., Stauffer, D. R., Davis, K. J., Jacobson, G., Rella, C., Calonder, G.-P., and DeCola, P. L.: Urban Emissions of CO_2 from Davos, Switzerland: The First Real-Time Monitoring System Using an Atmospheric Inversion Technique, J. Appl. Meteor. Climatol., 52, 2654–2668, doi:10.1175/JAMC-D-13-038.1, 2013.

Levin, I. and Karstens, U.: Inferring high-resolution fossil fuel CO_2 records at continental sites from combined $^{14}CO_2$ and CO observations, Tellus B, 59, 245–250, 2007.

Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S. J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., and Bousquet, P.: CO, NO_x and $^{13}CO_2$ as tracers for fossil fuel CO_2: results from a pilot study in Paris during winter 2010, Atmos. Chem. Phys., 13, 7343–7358, doi:10.5194/acp-13-7343-2013, 2013.

Miller, J. B., Lehman, S. J., Montzka, S. A., Sweeney, C., Miller, B. R., Wolak, C., Dlugokencky, E. J., Southon, J. R., Turnbull, J. C., and Tans, P. P.: Linking emissions of fossil fuel CO_2 and other anthropogenic trace gases using atmospheric $^{14}CO_2$, J. Geophys. Res., 117, D08302, doi:10.1029/2011JD017048, 2012.

Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y., and Ooki, A.: Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitain area, J. Geophys. Res., 116, D0211, doi:10.1029/2010JD014762, 2011.

Niedojadlo, A., Heinz Becker, K., Kurtenbach, R., and Wiesen, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling, Atmos. Environ., 41, 7108–7126, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.056, 2007.

Saide, P., Bocquet, M., Osses, A., and Gallardo, L.: Constraining surface emissions of air pollutants using inverse modelling: method intercomparison and a new two-step two-scale regularization approach, Tellus B, 63, 360–370, doi:10.1111/j.1600-0889.2011.00529.x, 2011.

Salameh, T., Borbon, A., Afif, C., Sauvage, S., Locoge, N., and Granier, C.: Speciation of anthropogenic VOC emissions from observations in contrasted urban environments: a basis for emission inventory evaluation and the definition of CMIP (Coupled Model Intercomparison Project) historical emission inventory, Our Common Future under Climate Change, 1114–08, 2015.

SETRA: Emissions routières de polluants atmosphériques: courbes et facteurs d'influence, available at: http://catalogue.setra.fr/documents/Catalogueseta/0005/Dtrf-0005666/DT5666.pdf (last access: September 2015), 2009.

Touaty, M. and Bonsang, B.: Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmos. Environ., 34, 985–996, 2000.

Turnbull, J. C., Miller, J. B., Lehman, S. J., Tans, P. P., Sparks, R. J., and Southon, J.: Comparison of $14CO_2$, CO and SF6 as tracers for recently added fossil fuel CO_2 in the atmosphere and implications for biological CO_2 exchange, Geophys. Res. Lett., 33, L01817, doi:10.1029/2005GL024213, 2006.

Turnbull, J. C., Karion, A., Fischer, M. L., Faloona, I., Guilderson, T., Lehman, S. J., Miller, B. R., Miller, J. B., Montzka, S., Sherwood, T., Saripalli, S., Sweeney, C., and Tans, P. P.: Assessment of fossil fuel carbon dioxide and other anthropogenic trace gas emissions from airborne measurements over Sacramento, California in spring 2009, Atmos. Chem. Phys., 11, 705–721, doi:10.5194/acp-11-705-2011, 2011.

Turnbull, J. C., Sweeney, C., Karion, A., Newberger, T., Lehman, S. J., Tans, P. P., Davis, K. J., Lauvaux, T., Miles, N. L., Richardson, S. J., Cambaliza, M. O., Shepson, P. B., Gurney, K., Patarasuk, R., and Razlivanov, I.: Toward quantification and source sector identification of fossil fuel CO_2 emissions from an urban area: Results from the INFLUX experiment, J. Geophys. Res. Atmos., 120, 292–312, doi:10.1002/2014JD022555, 2015.

UNEP 2013: The Emissions Gap Report 2013, United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, available at: http://www.unep.org/pdf/UNEPEmissionsGapReport2013.pdf (last access: April 2015), 2013.

Vogel, F. R., Hammer, S., Steinhof, A., Kromer, B., and Levin, I.: Implication of weekly and diurnal ^{14}C calibration on hourly estimates of CO-based fossil fuel CO_2 at a moderately polluted site in southwestern Germany, Tellus B, 62, 512–520, doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00477.x, 2010.

Waked, A., Sauvage, S., Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M. P., Léonardis, T., and Locoge, N.: Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, Atmos. Environ., 140, 263–275, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.059, 2016.

Xueref-Remy, I., Dieudonné, E., Vuillemin, C., Lopez, M., Lac, C., Schmidt, M., Delmotte, M., Chevallier, F., Ravetta, F., Perrussel, O., Ciais, P., Bréon, F.-M., Broquet, G., Ramonet, M., Spain, T. G., and Ampe, C.: Diurnal, synoptic and seasonal variability of atmospheric CO_2 in the Paris megacity area, Atmos. Chem. Phys. Discuss., doi:10.5194/acp-2016-218, in review, 2016.

Yoshida, H., Mønster, J., and Scheutz, C.: Plant-integrated measurement of greenhouse gas emissions from a municipal wastewater treatment plant, Water Res., 61, 108–118, doi:10.1016/j.watres.2014.05.014, 2014.

Yver Kwok, C. E., Müller, D., Caldow, C., Lebègue, B., Mønster, J. G., Rella, C. W., Scheutz, C., Schmidt, M., Ramonet, M., Warneke, T., Broquet, G., and Ciais, P.: Methane emission estimates using chamber and tracer release experiments for a municipal waste water treatment plant, Atmos. Meas. Tech., 8, 2853–2867, doi:10.5194/amt-8-2853-2015, 2015.

Zhang, X. and Schreifels, J.: Continuous emission monitoring systems at power plants in China: Improving SO_2 emission measurement, Energy Policy, 39, 7432–7438, doi:10.1016/j.enpol.2011.09.011, 2011.

Supplement of Atmos. Chem. Phys., 16, 15653–15664, 2016
http://www.atmos-chem-phys.net/16/15653/2016/
doi:10.5194/acp-16-15653-2016-supplement
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Supplement of

Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris

Lamia Ammoura et al.

Correspondence to: L. Ammoura (lamia.ammoura@lsce.ipsl.fr)

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC-BY 3.0 licence.

Additional time series:

Figure 1 shows typical time series of the atmospheric gases mole fractions collected during the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign with a time step of 30 min. Wind speed is also represented.

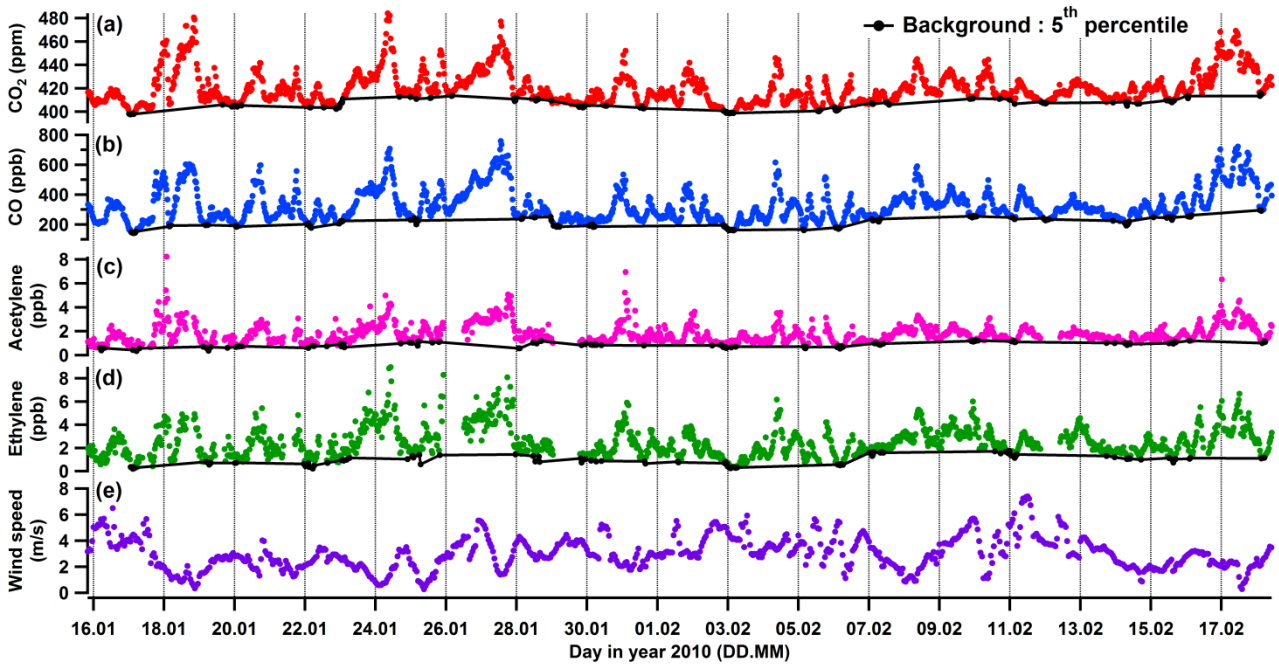
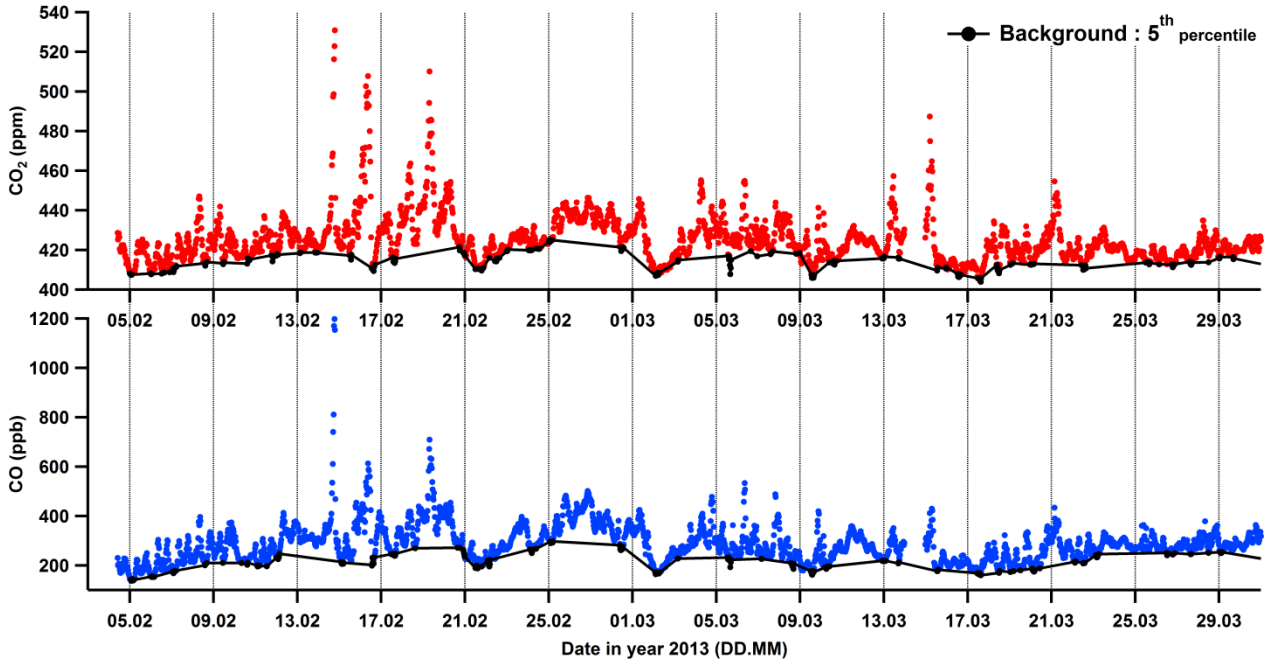
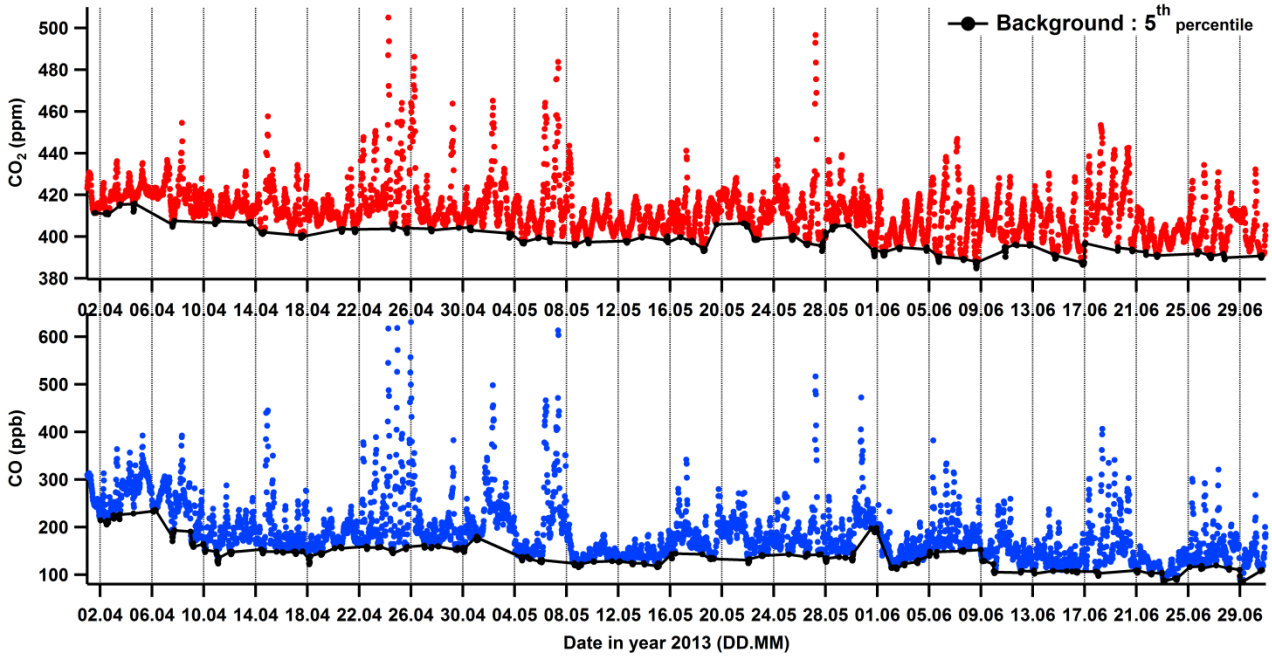
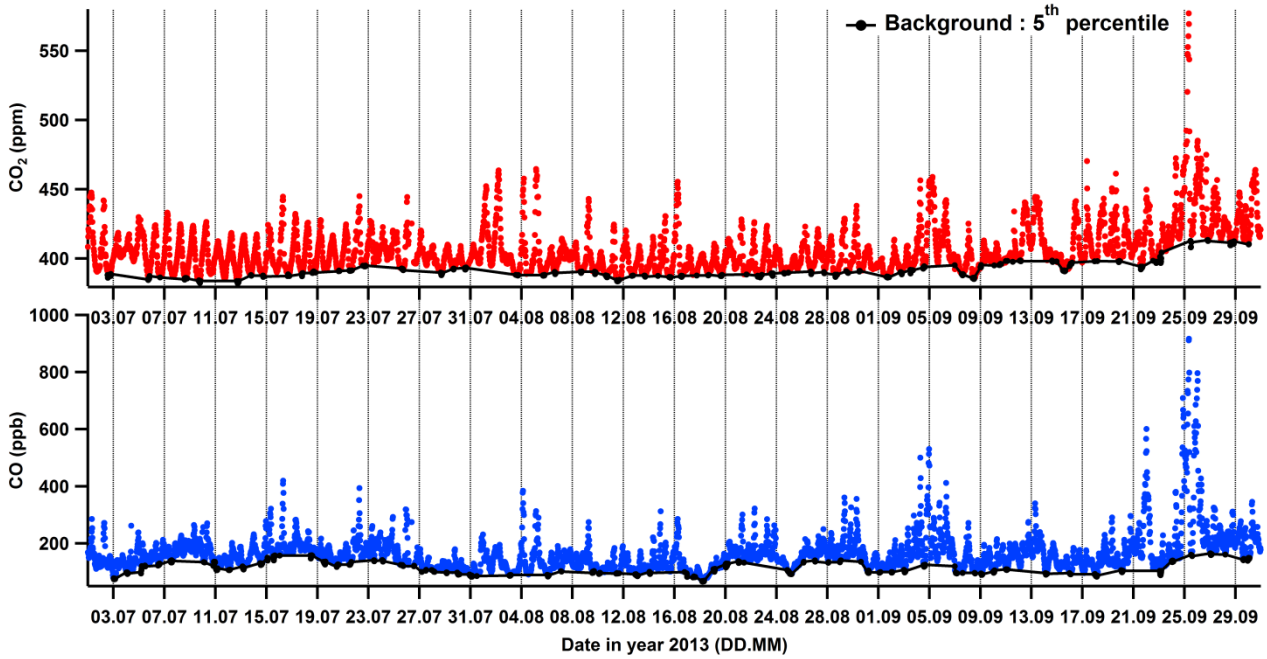


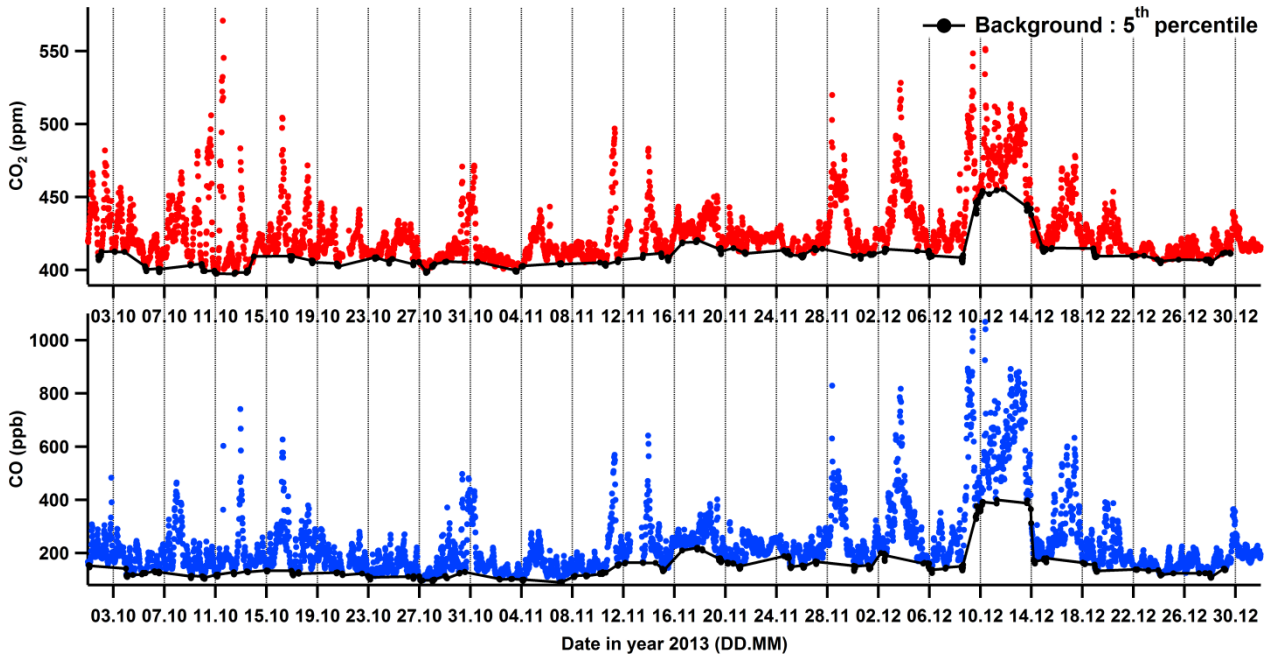
Fig. 1: (a-d) Time series (in time UTC) of observations collected during the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign: **(a-d)** mole fractions of selected compounds (the black lines represent the different species background levels defined with the calculation of the 5th percentile shown as black disks); **(e)** wind speed.

Figure 2 shows the continuous measurements of CO_2 and CO in Jussieu collected between February 2013 and June 2014.


Background : 5th percentile
CO2 (ppm)
CO (ppb)
Date in year 2013 (DD.MM)


Background : 5th percentile
CO2 (ppm)
CO (ppb)
Date in year 2013 (DD.MM)


Background : 5th percentile
CO2 (ppm)
550
500
450
400
03.07 07.07 11.07 15.07 19.07 23.07 27.07 31.07 04.08 08.08 12.08 16.08 20.08 24.08 28.08 01.09 05.09 09.09 13.09 17.09 21.09 25.09 29.09
CO (ppb)
1000
800
600
400
200
03.07 07.07 11.07 15.07 19.07 23.07 27.07 31.07 04.08 08.08 12.08 16.08 20.08 24.08 28.08 01.09 05.09 09.09 13.09 17.09 21.09 25.09 29.09
Date in year 2013 (DD.MM)


Background : 5th percentile
CO2 (ppm)
550
500
450
400
03.10 07.10 11.10 15.10 19.10 23.10 27.10 31.10 04.11 08.11 12.11 16.11 20.11 24.11 28.11 02.12 06.12 10.12 14.12 18.12 22.12 26.12 30.12
CO (ppb)
1000
800
600
400
200
03.10 07.10 11.10 15.10 19.10 23.10 27.10 31.10 04.11 08.11 12.11 16.11 20.11 24.11 28.11 02.12 06.12 10.12 14.12 18.12 22.12 26.12 30.12
Date in year 2013 (DD.MM)

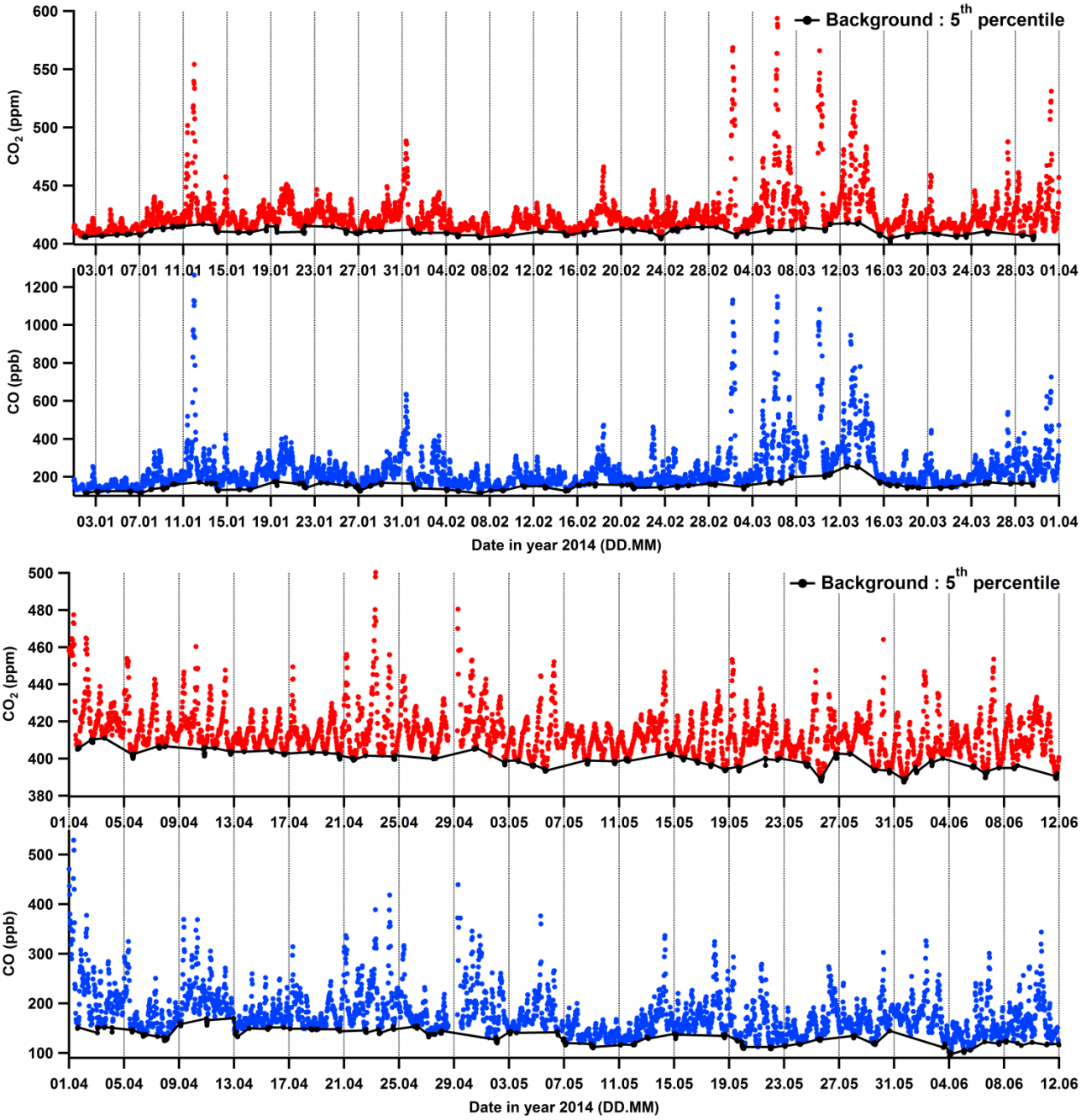


Fig. 2: Temporal variation (with time given in UTC) of the CO_2 and CO mole fractions collected in Jussieu between February 2013 and June 2014. The black lines represent the different species background levels defined with the calculation of the 5th percentile (black disks).

ANNEXE A4 – Publication scientifique

Assan, S., Baudic, A. et al.: Characterisation of interferences to in-situ observations of $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 when using a Cavity Ring Down Spectrometer at industrial sites, Atmos. Meas. Tech. Discuss., doi: 10. 5194/amt-2016-261, in review, 2017.

Atmos. Meas. Tech., 10, 1–15, 2017
www.atmos-meas-tech.net/10/1/2017/
doi:10.5194/amt-10-1-2017
© Author(s) 2017. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Measurement Techniques
Open Access

Characterization of interferences to in situ observations of $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 when using a cavity ring-down spectrometer at industrial sites

Sabina Assan, Alexia Baudic, Ali Guemri, Philippe Ciais, Valerie Gros, and Felix R. Vogel

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Chaire BridGES, UMR CNRS-CEA-UVSQ, Gif-sur-Yvette, Ile-de-France, 91191, France

Correspondence to: Sabina Assan (sabina.assan@lsce.ipsl.fr)

Received: 2 August 2016 – Discussion started: 19 December 2016
Revised: 8 March 2017 – Accepted: 15 March 2017 – Published:

Abstract. Due to increased demand for an understanding of CH_4 emissions from industrial sites, the subject of cross sensitivities caused by absorption from multiple gases on $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 measured in the near-infrared spectral domain using CRDS has become increasingly important. Extensive laboratory tests are presented here, which characterize these cross sensitivities and propose corrections for the biases they induce. We found methane isotopic measurements to be subject to interference from elevated C_2H_6 concentrations resulting in heavier $\delta^{13}CH_4$ by +23.5 ‰ per ppm C_2H_6/ppm CH_4. Measured C_2H_6 is subject to absorption interference from a number of other trace gases, predominantly H_2O (with an average linear sensitivity of 0.9 ppm C_2H_6 per % H_2O in ambient conditions). Yet, this sensitivity was found to be discontinuous with a strong hysteresis effect and we suggest removing H_2O from gas samples prior to analysis. The C_2H_6 calibration factor was calculated using a GC and measured as 0.5 (confirmed up to 5 ppm C_2H_6). Field tests at a natural gas compressor station demonstrated that the presence of C_2H_6 in gas emissions at an average level of 0.3 ppm shifted the isotopic signature by 2.5 ‰, whilst after calibration we find that the average $C_2H_6 : CH_4$ ratio shifts by +0.06. These results indicate that, when using such a CRDS instrument in conditions of elevated C_2H_6 for CH_4 source determination, it is imperative to account for the biases discussed within this study.

1 Introduction

With increasing efforts to mitigate anthropogenic greenhouse gas emissions, opportunities to reduce leaks from fossil fuel derived methane ($ffCH_4$) are of particular importance as they currently account for approximately 30 % of all anthropogenic methane emissions (Kirschke et al., 2013). At present, technically feasible mitigation methods hold the potential to half future global anthropogenic CH_4 emissions by 2030. Of this mitigation potential more than 60 % can be realized in the fossil fuel industry (Hoglund-Isaksson, 2012). However, for effective implementation, sources, locations and magnitudes of emissions must be well known.

The global increase in the production and utilization of natural gas, of which methane is the primary component, has brought to light questions in regards to its associated fugitive emissions, i.e. leaks. Recent estimates of CH_4 leaks vary widely (1–10 % of global production; Allen, 2014) and US inventories of natural gas CH_4 emissions have uncertainties of up to 30 % (US EPA, 2016). In addressing this issue, the ability to distinguish between biogenic and different anthropogenic sources is of vital importance. For this reason methane isotopes ($\delta^{13}CH_4$) are commonly used to better understand global and local emissions, as demonstrated in a number of studies (Lamb et al., 1995; Lowry et al., 2001; Hiller et al., 2014). The discrimination of sources with relatively close isotopic composition such as oil-associated gas and natural gas, which can have isotopic signatures separated by only ∼4 ‰ (Stevens and Engelkemeir, 1988), requires precise and reliable $\delta^{13}CH_4$ measurements.

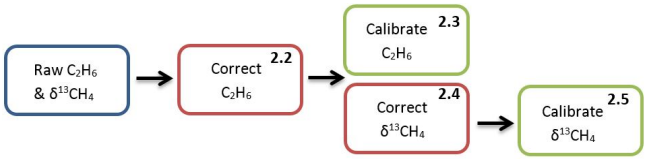


Figure 1. Flow chart illustrating the steps involved to calibrate C_2H_6 and $\delta^{13}CH_4$. The number in the top right-hand corner corresponds to the subsection in which the methods of each step are explained in detail.

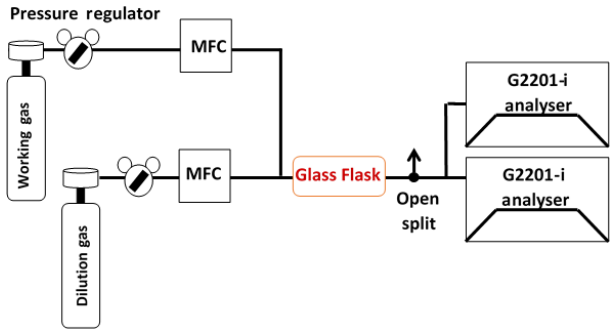


Figure 2. General set-up. The dilution and working gas are connected via two MFCs to two CRDS instruments in parallel. In red is the placement of an optional glass flask used for the C_2H_6 calibration only. The flow is greater than that of the instruments' inlets. Therefore an open split is included to vent additional gas and retain ambient pressure at the inlets.

Ethane (C_2H_6) is a secondary component in natural gas and can be used as a marker to distinguish between different CH_4 sources. Use of the $C_2H_6 : CH_4$ ratio provides a robust identifier for the gas of interest. Recent findings in the US found coal bed $C_2H_6 : CH_4$ ratios ranging between 0 and 0.045, while dry and wet gas sources displayed differing ratios of < 0.06 and > 0.06 respectively (Yacovitch et al., 2014; Roscioli et al., 2015).

Laser spectrometers, especially those based on cavity ring-down spectroscopy (CRDS), are now a common deployment for site-scale CH_4 measurement campaigns (Yvon-Lewis et al., 2011; Phillips et al., 2013; Subramanian et al., 2015). However, with the advent of such novel technologies, there is a risk of unknown interference from laser absorption which can create biases in measurements. Some examples of this are discussed in Rella et al. (2015) and many others (e.g. Malowany et al., 2015; Vogel et al., 2013; Nara et al., 2012). Using a CRDS instrument we show that the presence of C_2H_6 causes significant interference to the measured $^{13}CH_4$ spectral lines, thus resulting in shifted reported $\delta^{13}CH_4$ values. We propose a method to correct these interferences and test it on measurements of natural gas samples performed at an industrial natural gas site.

The CRDS instruments used throughout this study are Picarro G2201-i analysers (Picarro INC, Santa Clara, USA) which measure gases including CH_4, CO_2, H_2O, and, although not intended for use by standard users, C_2H_6. This model measures in three spectral ranges: lasers measuring spectral lines at roughly 6057, 6251 and 6029 cm^{-1} are used to quantify mole fractions of $^{12}CH_4$, $^{12}CO_2$ and $^{13}CO_2$, and $^{13}CH_4$, H_2O and C_2H_6 respectively. The spectrograms are fit with two non-linear models in order to determine concentrations; the primary fit excludes the model function of C_2H_6 while the second includes this function, thus adding the ability to measure C_2H_6 (Rella et al., 2015). Such a method for measuring C_2H_6 concentrations is crude, thus the uncalibrated C_2H_6 concentration data are stored in private archived files which until now have been used primarily for the detection of sample contamination. The measurements of $\delta^{13}CH_4$ and $\delta^{13}CO_2$ are calculated using the ratios of the concentrations of $^{12}CH_4$, $^{13}CH_4$, $^{12}CO_2$ and $^{13}CO_2$ respectively.

An experimental procedure is presented here which corrects the interference caused by C_2H_6 on the retrieval of $\delta^{13}CH_4$ using such a CRDS instrument for application to in situ or continuous measurements of $\delta^{13}CH_4$ strongly contaminated by C_2H_6, i.e. in the vicinity of ffCH_4 sources. The step-by-step procedure of the experimental methods developed to quantify the cross sensitivities and the proposed calibration for $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 are depicted in Fig. 1 and presented in detail in Sect. 2. Section 3 encompasses a discussion of the results, including an analysis of the instrumental responses for two spectrometers with an evaluation of the stability and repeatability of the suggested corrections. Finally, field measurements were performed at a natural gas compressor station where the aim was to identify emissions between two natural gas pipelines. In Sect. 5 the importance of the corrections for field measurements is demonstrated by applying our methods to data retrieved during this period while also revealing the instruments' potential to measure C_2H_6.

2 Methods

The purpose of laboratory tests was to characterize the instruments' response to concentration changes in gases found at fossil fuel sites (e.g. gas extraction or compressor stations), specifically, the cross sensitivities of CO_2, CH_4 and H_2O on C_2H_6 and of C_2H_6 on $\delta^{13}CH_4$. Presumably there are additional gases with the potential for interference; this study focuses on those reported to have a significant effect on C_2H_6 and $\delta^{13}CH_4$ measurements by Rella et al. (2015). We also define and describe a new procedure to calibrate both C_2H_6 and $\delta^{13}CH_4$.

In the following chapter the general set-up used for the majority of experiments is described, after which we enter a more detailed description of the processes involved in each step.

Table 1. Description of the gas mixtures used to determine the cross-sensitivities of the interference of CH_4, H_2O and CO_2 on C_2H_6 and the interference of C_2H_6 on $\delta^{13}CH_4$. The respective ranges spanned during laboratory tests, and the typical range at a natural gas site are noted on the right-hand side.

		Method	Dilution gas	Working gas	Lab concentration Range	Typical range at NG site
H_2O interference on C_2H_6	< 0.16 % (dry) ≥ 0.16 % (wet)	Magnesium perchlorate Dilution series & humidifier	N/A	Ambient air Zero air	0–0.5 % H_2O 0.25–2.5 % H_2O	0–2 % H_2O
CO_2 interference on C_2H_6	< 0.16 % (dry) ≥ 0.16% (wet)	Dilution series Dilution series & humidifier	Zero air 1.7 ppm CH_4,	2000 ppm CO_2, < 1 ppb C_2H_6 and 50 ppb CO in natural air	0–1500 ppm CO_2 0–1500 ppm CO_2, 0.5–1.5 % H_2O	400–1000 ppm CO_2
CH_4 interference on C_2H_6	< 0.16 % (dry) ≥ 0.16 % (wet)	Dilution series & ascarite Dilution series, ascarite & humidifier	Zero air 310 ppb N_2O, < 1 ppb C_2H_6	6 ppm CH_4, 360 ppm CO_2, and 50 ppb CO in natural air	0–6 ppm CH_4 0–6 ppm CH4, 1 %H_2O	2–20 ppm CH_4
C_2H_6 interference on $\delta^{13}CH_4$	Dilution series (CRDS)	Natural air matrix (< 1 ppb C_2H_6)	C_2H_6 standard of 52 ppm in nitrogen	0–1.5 ppm C_2H_6/ ppm CH_4	0–0.3 ppm C_2H_6/ ppm CH_4	
C_2H_6 calibration	Dilution series (CRDS & GC)	Natural air matrix (< 1 ppb C_2H_6)	C_2H_6 standard of 52 ppm in nitrogen	0–5 ppm C_2H_6	0.3–3 ppm C_2H_6	

2.1 Experimental set-up

2.1.1 Method

Each cross sensitivity is measured by creating a gas dilution series designed to control the concentrations of the gas responsible for the interference in steps while keeping concentrations of the other gas components constant (in particular the component subject to interference). The instrument response was evaluated for a large range of concentrations and different combinations of gas components. An example of such a measurement time series can be seen in Fig. S1 in the Supplement. The experimental set-up used includes two CRDS instruments (Picarro G2201-i) running in parallel in a laboratory at ambient conditions (25 °C, 100 m above sea level; a.s.l). The instruments were used in iCO_2-iCH_4 auto switching mode, of which we consider only the "high precision" mode of $\delta^{13}CH_4$ throughout the study. For the dilution series, a working gas is diluted in steps using a set-up of two mass flow controllers (MFC; El-flow, Bronkhorst, Ruurlu, the Netherlands), as shown in Fig. 2. A T-junction splits the gas flow to both instruments; the total flow is greater than the flow drawn into the instruments. Hence to maintain an inlet pressure close to ambient, the set-up includes an open split to vent additional gas. In order to assess variability and error, each experiment is repeated a minimum of three times consecutively. To detect instrumental drift between experiments, a target gas is measured before commencing each dilution sequence. An overview of each targeted cross interference, with information on the gases used and ranges spanned in laboratory tests, can be found in Table 1.

2.1.2 Gases

Throughout the experiments, four categories of gas were used: a zero air gas with measured residual concentrations of < 1 ppm CO_2, < 30 ppb CH_4 , ≈ 170 ppb CO, < 1 ppb C_2H_6 (Deuste-Steininger,Walldorf, Germany), working gases with variable concentrations of CO_2 and CH_4 in a natural air matrix (Deuste-Steininger,Walldorf, Germany), a C_2H_6 standard of 52 ppm in nitrogen (National Physics Laboratory (NPL), Teddington, United Kingdom), and dried ambient air in 40L aluminium cylinders filled using an oil-free RIX compressor (RIX industries, Benicia, USA). Details of the gas mixture used in each dilution series depends on the response targeted within the experiment. This information can be found in Table 1 and is also discussed in further detail throughout this chapter.

2.2 Determination of C_2H_6 corrections from H_2O, CH_4 and CO_2 interference

The value of C_2H_6 based on the standard CRDS data processing package (hereafter, the raw value) is biased by cross-sensitivities with H_2O, CO_2 and CH_4. Experiments were conducted at different constant C_2H_6 concentrations so that any shifts in the raw C_2H_6 are due to the cross sensitivity to other components in the measured samples. To alter the water vapour content of a sample, the experimental set-up described in Fig. 2 was modified by incorporating a humidifier. The humidifier consists of a liquid flow controller (Liquiflow, Bronkhorst, Ruurlu, the Netherlands) and a mass flow controller (El-flow, Bronkhorst, Ruurlu, the Netherlands) fed into a controlled evaporator mixer (CME) (Bronkhorst, Ruurlu, the Netherlands). The tube departing the CME contains a gas flow of 2 L min^{-1} and is heated to 40 °C to prevent any condensation. A short description and diagram of the humidifying bench can found in Laurent et al. (2015).

The H_2O interference on C_2H_6 was measured by using the humidifier to vary the H_2O content of zero air gas in the range of 0.25–2.5 % H_2O, representing the range of real world conditions. The humidifier set-up cannot reliably reach

humidity below 0.2 % H_2O, a range frequently reached when measuring gas cylinders or dried air. This low range was attained using a H_2O scrubber (Magnesium Perchlorate, Fisher Scientific, Loughborough, UK) connected to the CRDS instrument inlet while measuring ambient air. As the efficiency of the scrubber decreases over time, a slow increase of H_2O spanning low concentrations in the range of 0–0.5 % can be observed.

The CH_4 interference on C_2H_6 was measured by creating a dilution series of variable CH_4 content using zero air and a working gas of 6 ppm CH_4, 360 ppm CO_2, 310 ppb N_2O and 50 ppb CO in natural air. Methane concentrations ranged from 0 to 6 ppm. To keep other causes of interference at a minimum, the gas mixture passed through two scrubbers: the first a CO_2 scrubber (Ascarite(ii), Acros Organics, USA) and the second a H_2O scrubber (Magnesium Perchlorate, Fisher Scientific, Loughborough, UK). As an independent check on the linearity of the response functions, each dilution sequence was repeated at two humidities (0 % H_2O and 1 % H_2O) and four C_2H_6 concentrations (between 0 and 1.5 ppm).

The CO_2 interference on C_2H_6 was measured with a dilution series ranging 0–1500 ppm CO_2 created by mixing zero air and a working gas of 2000 ppm CO_2, 1.7 ppm CH_4 and 50 ppb CO in natural air. Any interference due to CH_4 was accounted for during data processing. This test was repeated at four water vapour levels (0, 0.5, 1 and 1.5 %) and five C_2H_6 concentrations (between 0 and 2.5 ppm).

2.3 C_2H_6 calibration set-up

In order to correctly use the C_2H_6 data from CRDS instruments, the data must be calibrated to an internationally recognized scale. To achieve this, the set-up described in Sect. 2.1 was modified to include the filling of removable samples (1 L glass flasks), the concentrations of which could be independently verified, as shown in Fig. 2. A gas mixture using the C_2H_6 standard and an ambient air cylinder was created via two MFCs before passing through the flask on its way to the instruments' inlets. Each step in the dilution series requires an individual flask, which was flushed for 20 min and then analysed for 10 min with an average precision of 0.02 ppm C_2H_6 on the CRDS instrument. The flask is subsequently sealed and removed for analysis on a gas chromatograph (GC) (Chrompack Varian 3400, Varian Inc, USA) which uses National Physics Laboratory (NPL) standards and has an uncertainty better than 5 %. The system is described in more detail in Bonsang and Kanakidou (2001).

In total 17 flasks were filled with gas mixtures spanning from 0 to 5 ppm C_2H_6, covering the range expected near a leak of ffCH_4 (Gilman et al., 2013; Jackson et al., 2014). In order to calibrate the linearity of the response at very high concentrations which may be expected from pure natural gas samples, we conducted a measurement at 100 % of the C_2H_6 standard (52 ppm ± 1 ppm).

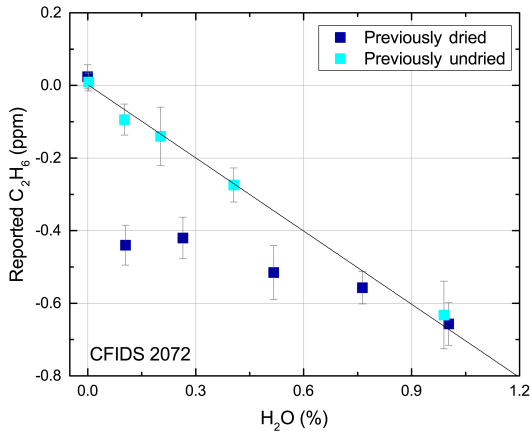


Figure 3. An example of the results from a H_2O interference experiment spanning the range 0–1 % H_2O. The reported C_2H_6 is altered due to the addition of water vapour when measuring zero air (< 1 ppb C_2H_6). Dark and light blue markers signify the response when dried and undried ambient air have been measured overnight by the instrument prior to the experiment respectively. Error bars signify the standard deviation of each measurement.

2.4 Determining the correction for $\delta^{13}CH_4$

Measured $\delta^{13}CH_4$ is altered in the presence of C_2H_6. To understand the magnitude of this effect, experiments were conducted using the method described in Sect. 2.1. The dilution series uses the C_2H_6 standard and a cylinder filled with ambient air, i.e. with a negligible C_2H_6 mixing ratio (< 1 ppb), to create concentration values spanning from 0 to 4 ppm C_2H_6. As there is only one source of CH_4 in the experiment, the addition of C_2H_6 should not affect the value of $\delta^{13}CH_4$; hence any change seen is an apparent shift of $\delta^{13}CH_4$ due to C_2H_6 interference. This concentration range was chosen as it encompasses a $C_2H_6 : CH_4$ ratio of 0 to 1, well within the likely range to be measured from fossil fuel sources (Yacovitch et al., 2014).

2.5 Calibration of $\delta^{13}CH_4$

The reported $\delta^{13}CH_4$ was calibrated to Royal Holloway University of London (RHUL) scale using four calibration gases spanning −25 to −65 ‰ that were created by different dilutions of pure CH_4 and CO_2 with ambient air. The aliquots were measured multiple times by isotope ratio mass spectrometry (IRMS) at RHUL. The precision for $\delta^{13}CH_4$, obtainable with this IRMS, is reported as 0.05 ‰ – detailed information on the measurement system can be found in Fisher et al. (2006). The calibration factor is determined from a linear regression and calibrations were performed once a day for 3 consecutive days before and after the laboratory experiments. A target gas was measured regularly to track any drift in $\delta^{13}CH_4$ as an independent check on the calibration quality.

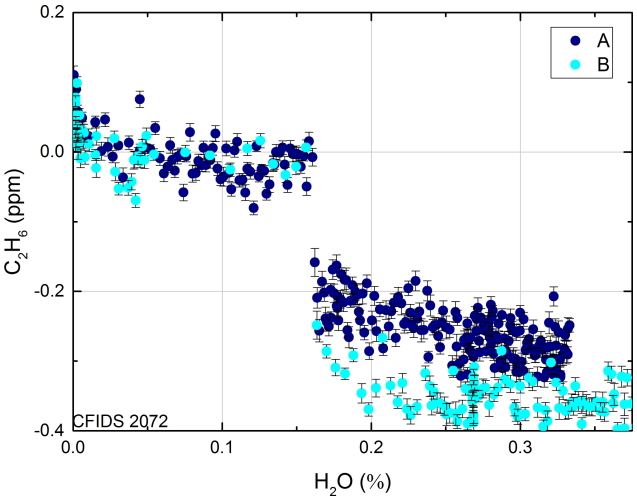


Figure 4. The discontinuity seen for instrument CFIDS 2072 for two repetitions denoted by different colours. After the discontinuity at 0.16 % the subsequent slope clearly differs between the two repetitions. Both instruments display a discontinuity at 0.16 % H_2O. Each point represents a 1 min average, the error bars represent the standard deviation of the raw data.

3 Results and discussion

This study focuses on determining a reliable correction and calibration scheme for a Picarro G2201-i when measuring methane sources with C_2H_6 interference. Findings from the experiments described in Sect. 2 are discussed in detail here.

In order to calibrate $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 values, there are a series of corrections that must take place beforehand (see Fig. 1). The initial correction to be applied is on C_2H_6 due to interference from CH_4, CO_2 and H_2O. Particular emphasis is placed on this correction due to the discovery of significant non-linear behaviour in the presence of H_2O, CH_4 and CO_2 in the sample gas. Once the C_2H_6 has been corrected, the calibration of C_2H_6 using independent GC measurements, the C_2H_6 interference correction on $\delta^{13}CH_4$ and finally the calibration of $\delta^{13}CH_4$ can be effected.

For our results to be applicable to future studies we examine the inter-instrument variability and stability over time, compare our results to current literature and discuss the uncertainties attributed to our results. Throughout this study we refer to raw, uncorrected C_2H_6 and $\delta^{13}CH_4$ concentrations as "reported" to highlight that they may be influenced by interferences and are uncorrected. Within this section negative C_2H_6 concentrations are often mentioned. We note that this is the "reported" C_2H_6 concentration by the instrument. Unless otherwise stated, the standard deviation reported is calculated from 1 min averages and depicted as error bars within figures.

3.1 Correcting reported C_2H_6

3.1.1 H_2O interference on C_2H_6

H_2O content was found to be the dominating source of interference to reported C_2H_6; its presence decreases the reported concentration of C_2H_6 with increasing H_2O concentration. Furthermore, the response function exhibits a hysteresis effect, which, although small, can be considerable when changing from dry to undried air samples (e.g. between dry calibration gas and undried ambient air). There are two distinct instrumental responses, depending on whether dried or undried ambient air are being measured during the night preceding the experiment, which are depicted in Figure 3 by light and dark blue markers respectively. When the CRDS instrument measures dry air prior to the experiment, a discontinuity is observed at 0.16 % H_2O. Figure 4 shows this effect in more detail; prior to 0.16 % H_2O the response function exhibits a stable linear response. The correction within this low range was found to be the same for both instruments, 0.44 ± 0.03 ppm C_2H_6/ %H_2O. After passing the 0.16 % H_2O threshold, the response exhibits a discontinuity with a magnitude and subsequent slope that are also dependent on the air moisture beforehand. This is seen in Fig. 4 whereby the discontinuity of two repetitions (A and B depicted by dark and light blue markers respectively) differs in magnitude by 0.1 ppm reported C_2H_6. The discontinuity occurs when the instrument passes the 0.16 % H_2O threshold, both when moving from dry to wet air and vice versa (see Fig. S2). If measuring undried air before the experiment, the interference due to H_2O can be described well by a linear response (blue markers in Fig. 3) and potentially causes large biases from the true C_2H_6. For example, if measuring at 1 % H_2O, both instruments display a change in reported C_2H_6 of approximately -0.9 ppm. The response function calculated for instruments CFIDS 2072 and 2067 differed, showing -0.72 ± 0.03 ppm C_2H_6 / %H_2O and -1.00 ± 0.01 ppm C_2H_6 / %H_2O with R^2 values of 0.98 and 0.99 respectively. The hysteresis effect is evident when measuring with undried air; the slope was seen to shift after each repetition, in total by 0.1 ppm C_2H_6 / %H_2O.

3.1.2 CO_2 interference on C_2H_6

For both instruments an increase in the CO_2 concentration results in lower reported values of C_2H_6, and it is furthermore apparent that the magnitude of this interference is dependent on air humidity. For a dry sample gas ($H_2O < 0.16$ % – demonstrated in the left-hand column of Fig. 5), the interference for both instruments is found to be highly stable and well characterized by a linear slope of $1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$ ppmC_2H_6/ppmCO_2 with a R^2 value of 0.9. There was no measurable difference in slope at any of the C_2H_6 concentrations tested (see Fig. S3). In contrast, for water vapour levels ≥ 0.5 % H_2O (see right-

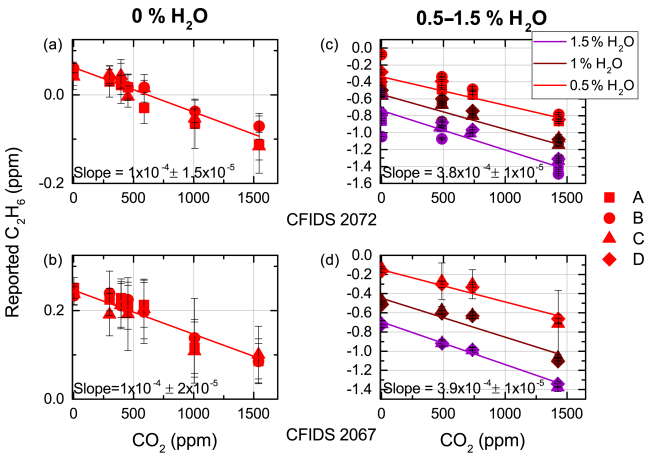


Figure 5. Relationship between reported C_2H_6 and concentration changes of CO_2 for instruments CFIDS 2072 and 2067 at varying values of H_2O, at 0 ppm C_2H_6 (within our instrumental precision). For each plot the bottom axis indicates the concentration of the targeted gas (CO_2). Plots **(a)** and **(b)** are at 0 % H_2O, **(c)** and **(d)** are experiments at varying humidities, distinguishable by colour. The legend denotes repetitions of the experiment. The error bars in each plot denote the standard deviation of each measurement. The R^2 values for the experiments at 0 % H_2O are 0.9 and 0.8 for all other H_2O experiments for both instruments.

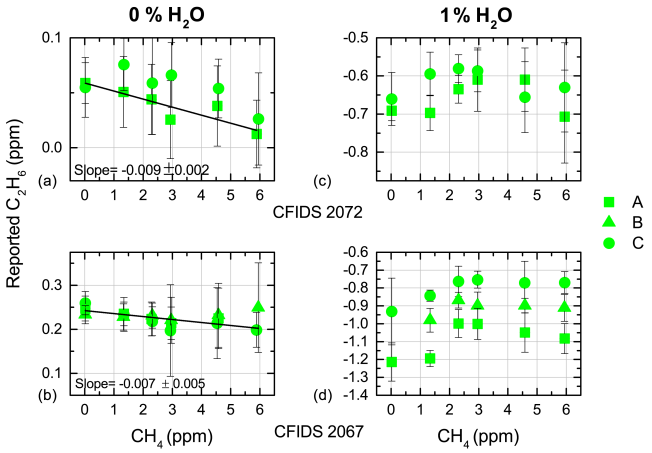


Figure 6. Relationship between reported C_2H_6 and concentration changes of CH_4 for both instruments at 0 ppm C_2H_6 (within our instrumental precision). For each plot, the bottom axis indicates the increase in concentration of the targeted gas. The vertical bars in each plot denote the standard deviation of each point. The legend denotes repetitions of the experiment. Plots **(a)** and **(b)** are at 0 % H_2O. The R^2 values are 0.4 and 0.6 for instruments CFIDS 2072 and 2067. Plots **(c)** and **(d)** show the response at 1 % H_2O. These two plots have a R^2 value of 0.2.

hand column of Fig. 5), measurements exhibit a higher scatter between repetitions. This is mainly attributed to a drifting intercept; however the experiments also show a smaller R^2 of 0.8. We calculate a characteristic linear slope of $3.8 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$ ppmC_2H_6/ppmCO_2 and $3.9 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$ for ≥ 0.5 % water vapour for instruments CFIDS 2072 and 2069 respectively. Therefore, when measuring undried ambient air, the presence of CO_2 at a level near 400 ppm will induce a shift in the reported C_2H_6 of approximately −0.15 ppm C_2H_6, whereas if the air is dried the reported shift is much smaller, at approximately −0.04 ppm C_2H_6.

3.1.3 CH_4 interference on C_2H_6

The CH_4 effect on C_2H_6, as shown in Fig. 6, is less prominent by at least an order of magnitude than both the H_2O and CO_2 interferences. At dried ambient CH_4 concentrations a typical change in reported C_2H_6 of approximately −0.008 ppm is observed within both instruments. Dried air experiments show a high scatter of points between repetitions, and R^2 values of 0.4 and 0.6 for instruments CFIDS 2072 and 2067 respectively are calculated. Despite its large uncertainty, the data suggest that both instruments display a similar response with a statistically significant slope within the range of C_2H_6 concentrations tested (see Fig. S3). In light of this we use a weighted mean to calculate a linear response of $9 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$ ppmC_2H_6/ppmCH_4 for dry air measurements for CFIDS 2067, and $7 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-3}$ ppmC_2H_6/ppmCH_4 for CFIDS 2072. The results obtained at 1 % H_2O show little correlation (as shown in the right-hand column of Fig. 6), with both instruments displaying a R^2 value of 0.2. An ANOVA test suggests the slopes are not significantly different from zero; thus we omit a CH_4 correction for this case.

3.1.4 Combining the CO_2, CH_4 and H_2O correction on C_2H_6

To fully take into account all (known) C_2H_6 cross-sensitivities, the corrections to reported C_2H_6 need to be combined. Due to the non-linearity of the discontinuity in reported C_2H_6 at 0.16 % H_2O and its subsequent slope we choose to report correction coefficients for the two found linear regimes, i.e. for continuous measurements with sample humidities below 0.16 % and sample humidities above 0.16 %. Within each range the proposed correction formula is given as follows:

$$(C_2H_6)_{\mathrm{CORRECTED}} = (C_2H_6)_{\mathrm{RAW}} + A^*(H_2O) + B^*(CH_4) + C^*(CO_2). \quad (1)$$

If the humidity is limited to less than 0.16 % before and during measurements, $A = 0.44 \pm 0.03$ ppmC_2H_6 / %H_2O, $B = 8 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$ ppmC_2H_6 / ppmCH_4, $C = 1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$ ppmC_2H_6 / ppmCO_2. Both instruments demonstrated good agreement for all the correction factors calculated at < 0.16 % H_2O.

Corrections for measurements undertaken at concentrations higher than or equal to 0.16 % H_2O are $A =$

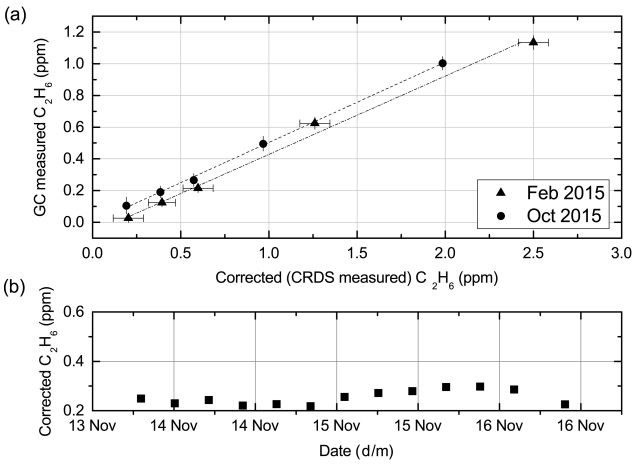


Figure 7. (a) Ethane calibration calculated from measurements of flask samples by both the GC and CRDS. The x-axis is the corrected C_2H_6 ($C_2H_{6\,COR}$) using the corrections described previously. The y-axis is the C_2H_6 as measured by a manual GC. The error bars indicate the standard deviation of each flask measurement, for certain flasks error bars are smaller than their respective markers. **(b)** 30 min target measurements over a period of 4 days, from 13 to 16 November 2015. The standard error of each target is smaller than the plotted marker. The baseline C_2H_6 is seen to drift with time.

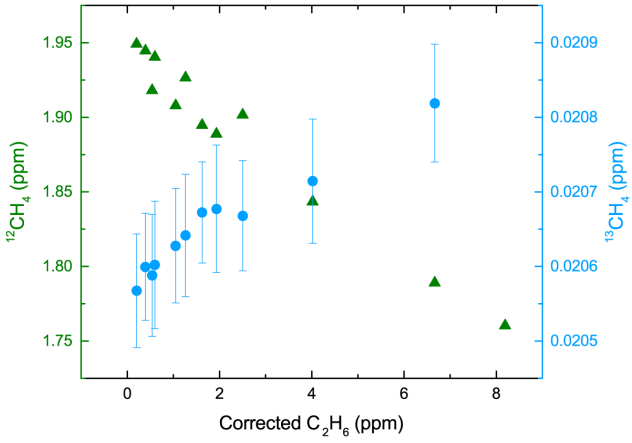


Figure 8. During a dilution sequence of ambient gas with C_2H_6, the CH_4 concentration decreases from its nominal concentration 1948.7 ppb ± 0.32 ,ppb as the contribution from C_2H_6 is increased. Thus both $^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$ undergo a similar decrease as the gas is diluted. However, what is observed is an increase in the reported value of $^{13}CH_4$, suggesting C_2H_6 interference. The $^{12}CH_4$ axis is plotted to the left in light green, whereas the $^{13}CH_4$ axis is plotted to the right in dark green at a different scale. Error bars represent the standard deviation, the $^{12}CH_4$ markers are larger than their associated error bars.

0.7 ± 0.03 ppmC_2H_6 / %H_2O, $B = 0$ ppmC_2H_6 / ppmCH_4, $C = 3.8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ ppmC_2H_6 / ppmCO_2 for CFIDS 2072 and $A = 1 \pm 0.01$ ppmC_2H_6/%H_2O, $B = 0$ ppmC_2H_6 / ppmCH_4, $C = 3.9 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ ppmC_2H_6 / ppmCO_2 for CFIDS 2067.

3.2 C_2H_6 calibration

To make use of the corrected C_2H_6 it should be calibrated to match an internationally recognized scale. This is achieved by measuring whole-air samples by CRDS and independently on a calibrated gas chromatograph, as discussed within Sect. 2. The calibration factor is determined by comparing the corrected C_2H_6 resulting from CRDS and C_2H_6 as confirmed by the GC and plotted in Fig. 7a. The relationship was found to be linear throughout the range of 0–5 ppm C_2H_6 with a slope of 0.505 ± 0.007 and 0.52 ± 0.01 for instruments CFIDS 2072 and 2067 respectively. The results are reported in Table 2 from which we can see the intercept of the calibration for instrument CFIDS 2072 shifts between the experiment in February and that in October, while the slope remains constant throughout the measured time period. The change in the intercept is attributed to a C_2H_6 baseline drift which we have monitored over time using regular target gas measurements; an example is given in Fig. 7b. To account for this drift and any elevated baselines (such as that of CFIDS 2067 – see Table 2), a regular measurement of a working gas is necessary, from which the instrument offset can be calculated. For the full calibration, we thus suggest using Eq. (2),

where D is the calibration factor (slope) for the instrument, i.e. for CFIDS 2072 $D = 0.505 \pm 0.007$ and Δ (WGS) the baseline drift determined using the working gas.

$$(C_2H_6)_{\text{calibrated}} = D^*((C_2H_6)_{\text{corrected}} - \Delta(\text{WGS})) \quad (2)$$

3.3 $\delta^{13}CH_4$ correction

By measuring the shift of the reported $\delta^{13}CH_4$ in C_2H_6-contaminated samples, we have observed that the instrument reports heavier values of $\delta^{13}CH_4$ in the presence of C_2H_6. The shift is a result of increased reported $^{13}CH_4$ in samples containing C_2H_6 (see Fig. 8). This is most likely caused by the overlapping of spectral lines within the 6029 wave number region (Rella et al., 2015). We calculate the $\delta^{13}CH_4$ correction by taking the slope of $\Delta\delta^{13}CH_4$ (the difference between the reported $\delta^{13}CH_4$ and the initially reported one of the C_2H_6-free gas) and the corrected C_2H_6 to CH_4 ratio. The ratio is used to permit the calculation of the $\delta^{13}CH_4$ response function per ppm CH_4 as the magnitude of interference is dependent on CH_4 concentration (Rella et al., 2015). The significance of the interference on $\delta^{13}CH_4$ concentrations is illustrated in Fig. 9; as the $C_2H_6 : CH_4$ ratio increases, the change in the reported $\delta^{13}CH_4$ increases linearly. Results obtained from tests carried out throughout the year, for both instruments are noted in Table 3 and plotted in Fig. 9. The correction equation can be expressed as follows:

Table 2. Summary of C_2H_6 calibration factors calculated for both instruments CFIDS 2072 and 2067.

	CFIDS 2072		CFIDS 2067	
C_2H_6 Calibration	Slope	Intercept (ppm)	Slope	Intercept (ppm)
Feb,15	0.49 ± 0.03	0.00 ± 0.01		
Oct,15	0.51 ± 0.01	-0.06 ± 0.04	0.52 ± 0.01	-0.12 ± 0.01

Table 3. The various response functions calculated for the $\delta^{13}CH_4$ correction due to C_2H_6.

	CFIDS 2072		CFIDS 2067	
$\delta^{13}CH_4$ Correction	Slope (‰ CH_4 / C_2H_6)	Intercept (‰)	Slope (‰ CH_4 / C_2H_6)	Intercept (‰)
July,15	$+24 \pm 2$	0.5 ± 0.6	–	–
Nov,15	$+23 \pm 1$	0.2 ± 0.6	$+23 \pm 1$	-2.3 ± 0.7
Nov,15*	$+24 \pm 1$	0.6 ± 0.6	$+24 \pm 2$	-2.5 ± 0.8

* Flask measurement.

$$(\delta^{13}CH_4)_{CORRECTED} = (\delta^{13}CH_4)_{RAW} - E^{*}C_2H_{6\,CORRECTED}/CH_4 + F, \quad (3)$$

where E is the slope of the response function and F is the intercept. E and F are $+23.6 \pm 0.4$ ‰ ppm CH_4/ppm C_2H_{64} and approximately $+0.4 \pm 0.2$ ‰ for instrument CFIDS 2072 and $+23.3 \pm 0.7$ ‰ ppm CH_4/ppm C_2H_6 and approximately -2.4 ± 0.4 ‰ for instrument CFIDS 2067 respectively. These corrections contain the inherent $\delta^{13}CH_4$ offset of the instrument. When calibrating the $\delta^{13}CH_4$ to a known scale (as described in Sect. 2.5) any instrumental offset will be incorporated within the calibration. Therefore, the correction equations can be simplified to

$$(\delta^{13}CH_4)_{CORRECTED} = (\delta^{13}CH_4)_{RAW} - E^{*}C_2H_{6\,CORRECTED}/CH_4. \quad (4)$$

Also highlighted in Fig. 9 is the typical measurement range for the majority of $ffCH_4$ sources related to dry and wet natural gas relative to calibrated C_2H_6 / CH_4 ratios given on the upper abscissa, whereby dry gas refers to natural gas that occurs in the absence of condensate/liquid hydrocarbons ($C_2H_6 : CH_4 = 1$–$6\,\%$) while wet gas typically contains higher concentrations of complex hydrocarbons ($C_2H_6 : CH_4 > 6\,\%$; Yacovitch et al., 2014). It is clear that within this range the bias on methane isotopic signatures is significant; dry gas will alter the reported $\delta^{13}CH_4$ by 0.8–4 ‰, while wet gas can cause a shift of up to 13 ‰ depending on its $C_2H_6 : CH_4$ ratio.

3.4 $\delta^{13}CH_4$ calibration

Full instrument calibrations as described in Sect. 2.4 were performed once in 2014 and once in 2015. The $\delta^{13}CH_4$ values obtained for the calibration gases by RHUL are measured by IRMS and are therefore not subject to interferences. The calibration gas aliquots were measured with an average standard deviation of 0.03 ‰. To calibrate $\delta^{13}CH_{4\,CORRECTED}$, the $\delta^{13}CH_{4\,CORRECTED}$ was calculated for each calibration gas and used within the linear regression. The calibrations were linear with $R^2 > 0.99$ on both occasions and no change (within our uncertainties) was observed between the two tests. By measuring an ambient air target regularly, we later detected a shift in the $\delta^{13}CH_4$ baseline. Two further calibrations were performed in 2016 to assess this incident which confirmed that the offsets of the linear regressions were significantly shifted, while the slopes agreed well with previous calibrations. Therefore, to account for a baseline drift, it is important to measure a target gas regularly and amend the offset of the calibration equation accordingly.

3.5 Typical instrumental performance and uncertainties

In order to characterize the repeatability of the C_2H_6 measured by the CRDS instrument, we have measured several targets and monitored the changes of the reported C_2H_6 signal over time. The raw signal is a measurement every 3 s, which displays on average a standard deviation of 90 ppb. By aggregating the data to 1 or 30 min intervals, the precision can be improved and a standard deviation of 20 or 8 ppb is reached. Furthermore, the 1 min standard deviation at 52 ppm C_2H_6 is 180 ppb. Thus by assuming a linear relationship the typical performance for 1 min averages is 20 ppb $\pm 0.3\,\%$ of reading.

Of course, there are some substantial uncertainties attributed with the C_2H_6 correction and calibration which need to be accounted for when discussing the uncertainty of the calibrated C_2H_6 concentrations. With regards to the C_2H_6

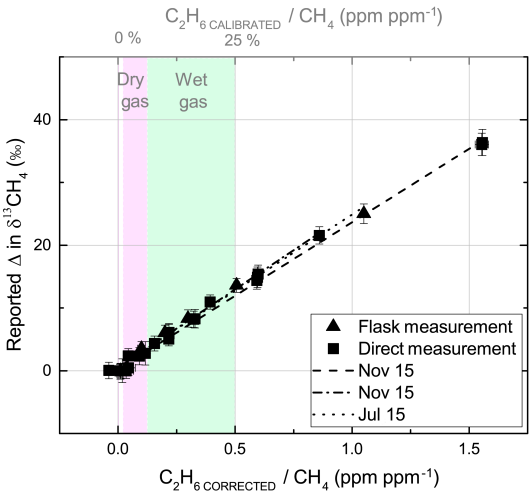


Figure 9. The effect of C_2H_6 on reported $\delta^{13}CH_4$. The slopes of reported $\delta^{13}CH_4$ vs. the $C_2H_{6\,\mathrm{CORRECTED}} : CH_4$ ratio are shown for three tests taken throughout the course of 1 year. Triangular markers imply whole-air sample measurements, while square markers are derived from direct measurements. Error bars indicate the standard deviation. In the presence of C_2H_6 the instrument reports heavier values of $\delta^{13}CH_4$. The typical range of (calibrated) $C_2H_6 : CH_4$ of dry and wet gas are highlighted in pink and green respectively, corresponding to the top axis.

correction for 1 min averages, if measuring dried ambient air the propagation of uncertainties are negligible with respect to the raw instrumental precision (20 ppb). However, if using 30 min averages the uncertainty augments from 8 to 10 ppb. Elevated CH_4, CO_2 and H_2O signals (> 5 ppm, > 1000 ppm, > 0.2 % respectively) will induce increased C_2H_6 uncertainty regardless of aggregation time. After calibration, the correction factor increases to $2^{1/2}$ times that of the corrected C_2H_6, so at ambient air concentrations calibrated C_2H_6 has an uncertainty of 30 ppb.

The repeatability of $\delta^{13}CH_4$ for 1 min averages on our instrument is a standard deviation of 0.66 ‰. The standard deviation is reduced to 0.29 and 0.09 ‰ by aggregating the raw data for 5 and 30 min respectively. For the correction of $\delta^{13}CH_4$ due to C_2H_6, error propagation of the factors applied in Eq. (4) must be taken into account. Therefore, at ambient concentrations, the uncertainty of a 1 min average will increase to 0.9 ‰.

3.6 Generalizability of corrections and calibrations

The experiments in this study were repeated multiple times and performed on two instruments to better understand how the instrument responses change over time and how they vary between instruments. The C_2H_6 correction and calibration, and $\delta^{13}CH_4$ correction experiments were repeated on CFIDS 2072 over the course of a year to determine any temporal drifts.

The coefficients of the C_2H_6 correction were examined over a 4-month period. Methane, carbon dioxide and water vapour coefficients for dried gas displayed no noticeable variation over this time frame. Both CH_4 and CO_2 coefficients for undried gas also showed good stability throughout this period; however the undried H_2O coefficient is seen to vary significantly (±0.1 ppmC_2H_6 / %H_2O). As discussed previously, the H_2O correction is subject to a hysteresis effect, which makes analysis of its long-term variation difficult. As we did not find a clear temporal pattern of the variations, we therefore suggest that this coefficient is not likely to be time dependent.

The calibration of C_2H_6 was calculated twice within a 9-month period (see Table 2). No variation of the slope of the response function is observed within this time frame. The intercept is prone to drift in time as discussed previously.

The $\delta^{13}CH_4$ correction has been examined three times throughout a 6-month period (see Table 3). The variability of the slope observed over 6 months is 1 ‰ ppmC_2H_6 / ppmCH_4. Given that the error attribution of each experiment is approximately ±1 ‰ ppmC_2H_6 / ppmCH_4, this variability is not statistically significant. The intercepts show good agreement with no variation outside the expected uncertainties.

The comparison of both CRDS instruments showed good agreement for all calculated C_2H_6 correction coefficients, with the exception of the undried H_2O coefficient at > 0.16 % H_2O. For this coefficient we calculate a difference of 0.3 ppmC_2H_6 / %H_2O between that of CFIDS 2072 and CFIDS 2067. The variance may be the consequence of spectrometer differences, a long-term hysteresis effect or differences in their past use (mostly dried samples on CFIDS 2072 and mostly undried samples for CFIDS 2067).

The slopes derived for the C_2H_6 calibration of both instruments correspond well, with no significant difference seen between the two. The intercepts differ by approximately 0.6 ppm, thus suggesting a distinct difference between intra-instrumental C_2H_6 baselines.

The slopes of the $\delta^{13}CH_4$ correction were found to be in good agreement between the two instruments. Where the instruments differ is with regards to their $\delta^{13}CH_4$ baselines, thus causing the observed disparity in intercept (seen in Table 3) of approximately 3 ‰.

To the best of our knowledge, at this time there is only one published study reporting on a correction due to C_2H_6 interference on an isotopic Picarro analyser. Rella

et al. (2015) have studied the interference using a Picarro G2132-i, a high-precision CH_4 isotope-only CRDS analyser which uses similar analysis algorithms and spectral regions to that of the Picarro G2201-i. Rella et al. (2015) obtained C_2H_6 correction parameters of $A = 0.658$ ppm C_2H_6 / ppm H_2O, $B = 5.5 \pm 0.1 \times 10^{-3}$ ppm C_2H_6 / ppm CH_4, $C = 1.44 \pm 0.02 \times 10^{-4}$ ppm C_2H_6 / ppm CO_2 in 2015. Factors B and C for CH_4 and CO_2 respectively agree well with the dried air coefficients attained within this study. The H_2O coefficient, as suggested by Rella et al. (2015) differs from both that of CFIDS 2072 and CFIDS 2067 but confirms the variability of this factor between instruments when measuring undried air samples. Lastly, Rella et al. (2015) report a correction factor for $\delta^{13}CH_4$ of 35 ‰ ppm CH_4/ppm C_2H_6 which indicates a different response to C_2H_6 contamination of the different instrument series.

4 Source identification at a natural gas compressor station

In order to quantify the effect of C_2H_6 contamination in a real world situation, we have applied the corrections and calibrations discussed in this paper to measurements taken at a natural gas site, with the aim of distinguishing emissions between two natural gas pipelines. In the following section we demonstrate the effect of C_2H_6 interference on $\delta^{13}CH_4$ at a fossil fuel site and discuss the alternative approach of using calibrated $C_2H_6 : CH_4$ ratios to distinguish source signatures, a method which has not been previously tested on a Picarro G2201-i.

4.1 Description of field campaign

4.1.1 Site description

Located in an industrial park in northern Europe, the campaign took place at a natural gas compressor station in summer 2014. Such stations serve the distribution of natural gas; their key purpose is to keep an ideal pressure throughout the transmission pipelines to allow continuous transport from the production and processing of natural gas to its use. The visited compressor site comprises two major pipelines with their corresponding compressors. The two pipelines carry gas of different origins to the site, where after pressurization, they are combined for further transmission. The site topography is flat and open with the surrounding area being predominantly farmland and in close proximity to a major road. $FFCH_4$ emissions were expected to emanate from various sources on site such as the compressors, methane slip from turbines and fugitive emissions due to the high pressure of gas (Roscioli et al., 2015). Other possible methane sources in the nearby region were identified as traffic and agriculture, including a livestock holding situated less than 500m south-west of the site.

4.1.2 Continuous measurements of CH_4, $\delta^{13}CH_4$ & C_2H_6

Two instruments were utilized for continuous measurements throughout the 2-week field campaign: a CRDS instrument (CFIDS 2072, characterized in detail in previous sections) and an automatic gas chromatograph with a flame ionization detector (GC-FID; Chromatotec, Saint-Antoine, France) measuring VOCs (light fraction C_2-C_6 hydrocarbons), described in detail in Gros et al. (2011). They were located at a distance of approximately 200–400 m from the pipelines and compressors.

The air measured by the CRDS instrument was dried consistently to < 0.16 % H_2O using a Nafion (Perma Pure LLC, Lakewood, USA). The $\delta^{13}CH_4$ was calibrated using the method described previously in Sect. 2. Every two days, 20 min measurements of two calibration gases were made to calibrate the CH_4 and CO_2 data and to track any drift in the isotopes. A C_2H_6 free working gas was measured every 12 h and used simultaneously as a target gas for the calibration of CH_4 and CO_2, and to track any drift in the C_2H_6 baseline for the calibration of C_2H_6.

The GC-FID was calibrated at the beginning and end of the campaign using a certified standard gas mixture (NPL, National Physics Laboratory, Teddington, UK). The sampling time is a 10 min average every half an hour; 10 min of ambient air is measured after which the following 20 min are used to analyse the input.

4.1.3 Grab sample measurements of CH_4, $\delta^{13}CH_4$ & C_2H_6 in pure natural gas samples

Grab samples of pure natural gas were taken of both pipelines, with the aim of characterizing the two differing gas supplies. The 0.8 L stainless steel flasks were evacuated prior to sampling to a pressure of the order of 10^{-6} mbar, after which they were filled to ambient pressure when sampling. The flasks were measured independently in the laboratory with a manual GC (described in Sect. 2.4) and, after dilution with zero air, by the CRDS instrument.

4.2 Impact of C_2H_6 on $\delta^{13}CH_4$ observations at the field site

To quantify the effect of C_2H_6 interference on $\delta^{13}CH_4$ a total of 16 events were selected from the 2-week field campaign, with criteria defined as a peak exhibiting both increasing CH_4 concentrations and a change in $\delta^{13}CH_4$ signature for a minimum of 1 h. Two such events are plotted in Fig. 10. Event 1 represents the majority of events measured during the field campaign, in which CH_4 and C_2H_6 are well correlated. This particular event has a maximum concentration of 11 ppm CH_4 and 0.6 ppm C_2H_6. On average the selected events have peak concentrations of 5 ppm CH_4 and 0.3 ppm C_2H_6. The methane isotopic signature was char-

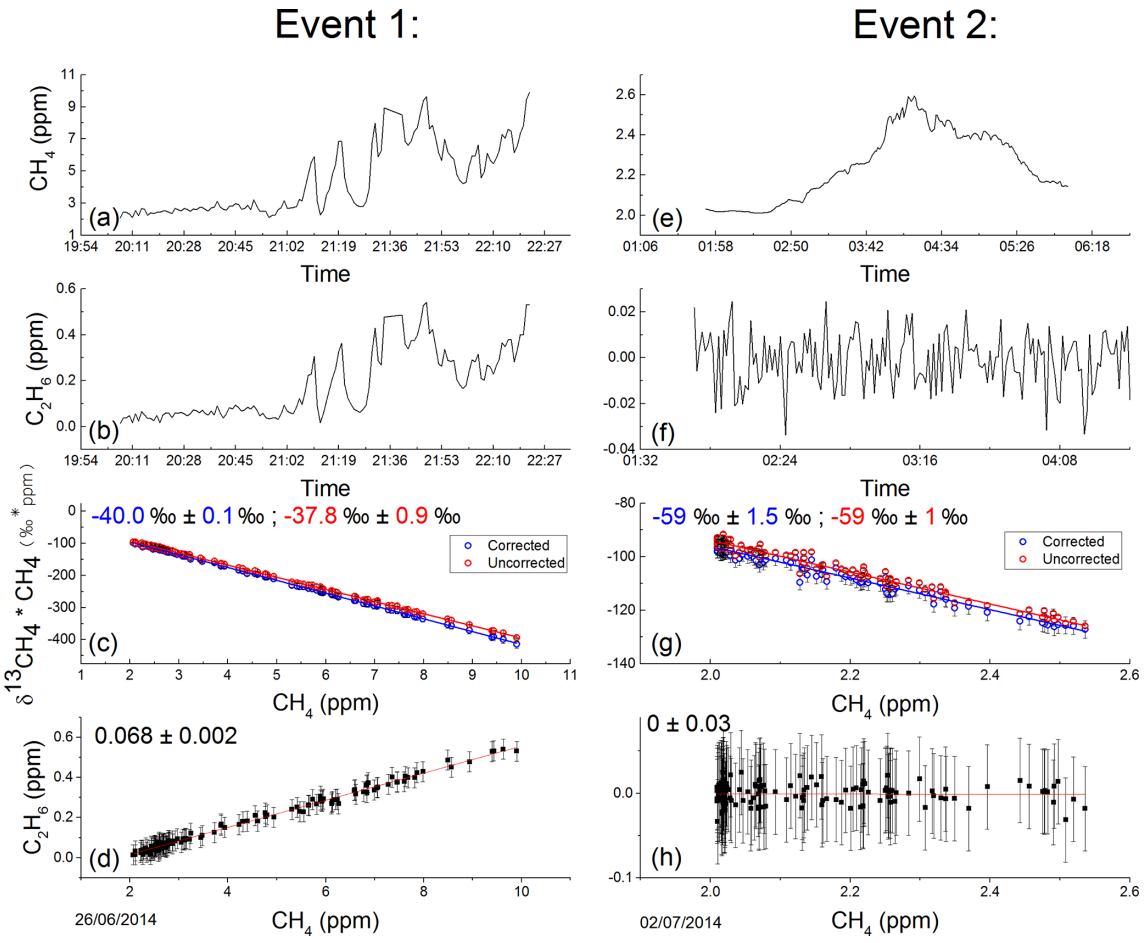


Figure 10. Ethane and methane content of two selected peaks. Methane and ethane 1 min averaged time series is shown in **(a)** and **(b)** for Event 1 and **(e)** and **(f)** for Event 2. Miller–Tans plots of the corresponding peaks are shown in **(c)** and **(g)**, blue for the corrected $\delta^{13}CH_4$ due to C_2H_6, and red representing uncorrected $\delta^{13}CH_4$. Event 1 includes elevated C_2H_6 emissions and thus displays a difference between the slope before and after C_2H_6 correction, corresponding to a shift in isotopic signature. Event 2, with no C_2H_6 shows no alteration in slope. The slopes of C_2H_6 vs. CH_4 are shown in **(d)** and **(h)**, signifying the $C_2H_6 : CH_4$ ratio of the emission. Errors of both the isotopic and $C_2H_6 : CH_4$ signatures are calculated from the standard error of the slope.

acterized using the Miller–Tans method (Miller and Tans, 2003), in which $\delta^{13}CH_4^* CH_4$ values are plotted against CH_4 to calculate the isotopic signature of the methane source in situations where the background is not constant. In order to avoid bias stemming from using ordinary least squared (OLS) regression, the York least squares fitting method was implemented, thus taking into account both the X and Y errors (York, 1968). All events excluding one were found to have $\delta^{13}CH_4$ signatures characteristic of natural gas, corresponding on average to -40 ‰. A single event (Event 2 plotted in Fig. 10) was detected with a $\delta^{13}CH_4$ signature of -59 ‰ $\pm$ 1.5 ‰. Such a signature suggests a biogenic source and, due to the south-westerly wind direction throughout the event (where the livestock holding is located), suggests the source is likely to originate from livestock, either as ruminant or manure emissions.

If the data are left uncorrected, sources containing C_2H_6 substantially bias the calculated isotopic signature of CH_4 events. This is demonstrated in Fig. 10 where, for Event 1, the slope of points after C_2H_6 correction (in blue) is shifted in comparison to the slope derived from points left uncorrected (in red), signifying a modification of the $\delta^{13}CH_4$ signature. Corrected $\delta^{13}CH_4$ suggests a signature of -40.0 ‰ $\pm$ 0.1 ‰, while uncorrected values imply -37.8 ‰ $\pm$ 0.08 ‰. When no C_2H_6 is present, i.e. Event 2, there is no disparity between the raw and corrected $\delta^{13}CH_4$ slope, resulting in a $\delta^{13}CH_4$ signature of -59 ‰ $\pm$ 1 ‰ for both methods. For the 15 natural-gas-related events, the average shift induced due to uncorrected data is 2 ‰. Consequently the bias in isotopic signatures due to C_2H_6 means that uncorrected data will always overestimate the source when a simple two end-member mixing model is applied.

4.3 Continuous field measurements of ethane

As an independent verification of the CRDS performance we compared two time series of C_2H_6 which were measured simultaneously by the CRDS and GC-FID during the natural gas field campaign by using a co-located air inlet. The CRDS data were averaged to identical time stamps as the GC-FID, i.e. a 10 min average every 30 min. From which we calculated a root mean squared error (RMSE) of 13 ppb. Given the precision of C_2H_6 measured by the CRDS instrument is 10 ppb for 10 min averages, and the uncertainty on the GC-FID is 15 %, we conclude that this is an extremely good agreement.

Furthermore, the flask samples, taken on the 4 July 2014, were measured by the CRDS to have a $C_2H_6 : CH_4$ ratio of 0.074 ± 0.001 ppm C_2H_6 / ppm CH_4 and 0.046 ± 0.003 ppm C_2H_6 / ppm CH_4 for the gas within Pipeline 1 and Pipeline 2 respectively. On the same day gas quality data from the on-site GC recorded a $C_2H_6 : CH_4$ ratio of 0.075 ppm C_2H_6/ppm CH_4 and 0.048 ppm C_2H_6 / ppm CH_4 respectively. Although the error associated with the later figures is unknown, the strong agreement between the two verifies our correction and calibration strategy of C_2H_6.

4.4 Use of continuous observations of C_2H_6: CH_4 by CRDS

The instruments' capability to now measure interference-corrected and calibrated C_2H_6 opens the door for using another proxy for source apportionment, namely the $C_2H_6 : CH_4$ ratio (Yacovitch et al., 2014, Roscioli et al., 2015, Smith et al., 2015). The $C_2H_6 : CH_4$ ratio that characterizes each source is determined by the slope of the C_2H_6 to CH_4 relationship. This method was applied to the 16 events identified within the natural gas field campaign, again using the York linear regression method, taking into account both X and Y error. Two examples of this method are displayed in the bottom panel of Fig. 10. Event 1, representing a natural gas emission has a measured $C_2H_6 : CH_4$ ratio of 0.068 ± 0.002 ppm C_2H_6 / ppm CH_4, suggesting a wet gas source. Biogenic events, such as Event 2, are absent of C_2H_6 (within our detection limit), thus resulting in a $C_2H_6 : CH_4$ ratio of 0 ± 0.2 ppm C_2H_6 / ppm CH_4. Excluding the biogenic event, on average the 15 natural gas emissions detected have a weighted mean $C_2H_6 : CH_4$ ratio of 0.069 ppm C_2H_6 / ppm CH_4 with an average event uncertainty of 0.006 ppm C_2H_6 / ppm CH_4. This figure agrees well with the median value for conventional gas ratios measured by Roscioli et al. (2015).

If the C_2H_6 data are left uncorrected and uncalibrated the $C_2H_6 : CH_4$ ratio calculated is significantly shifted by approximately +0.06. The average raw $C_2H_6 : CH_4$ ratio for the 15 natural gas events is 0.132 ± 0.007 ppm C_2H_6 / ppm CH_4, while the biogenic events $C_2H_6 : CH_4$ ratio calculated is negative and thus impossible.

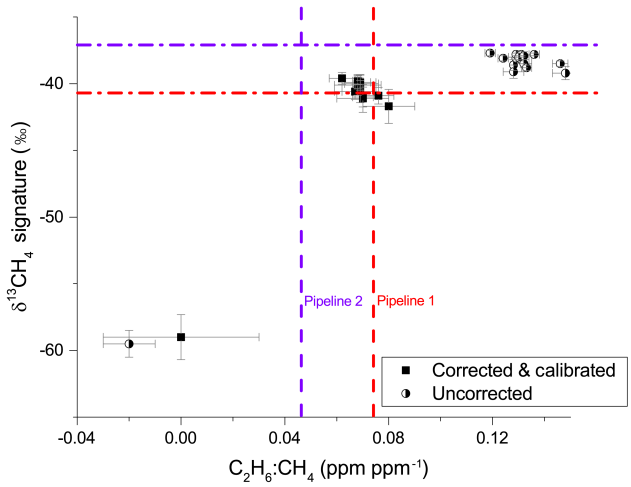


Figure 11. Distribution of 16 events according to their $C_2H_6 : CH_4$ ratios and isotopic signature. The red and purple dashed lines signify the characterizations of Pipeline 1 and 2 respectively as measured by the CRDS instrument from flask samples taken on the 4 July 14. For corrected and calibrated data (square markers), both the isotopic signature and $C_2H_6 : CH_4$ ratios identify the biogenic source (bottom-left point) and suggest the natural gas emissions emanate from Pipeline 1. Circular markers represent the uncorrected data which does not agree with the flask sample measurements of pipelines 1 or 2. The error bars indicate the standard error of the slope calculated from Miller–Tans and C_2H_6 vs. CH_4 plots for $\delta^{13}CH_4$ signature and $C_2H_6 : CH_4$ ratio respectively.

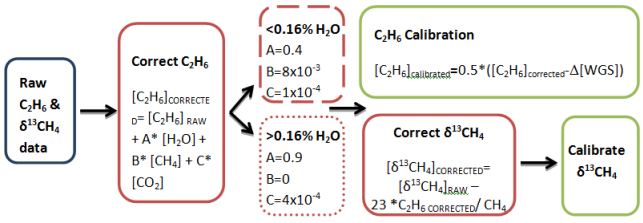


Figure 12. Flow chart illustrating the steps and the corresponding equations to calibrate C_2H_6 and $\delta^{13}CH_4$ as determined from this study. The coefficients are the mean of both CRDS instruments tested. We suggest removing H_2O from gas samples prior to analysis.

4.5 Combined method for CH_4 source apportionment

To distinguish which pipeline the emissions originate from, we compare both the $\delta^{13}CH_4$ signature and the $C_2H_6 : CH_4$ ratio source apportionment methods. The two pipelines were characterized from the whole-air samples taken on 4 July 2014; although the gas within the pipelines is subject to change as incoming gas varies, we assume here that this did not occur throughout the short duration of the campaign (24 June to 4 July 2014). The data collected from the aforementioned 16 events are compiled within Fig. 11, which illustrates the distribution of $\delta^{13}CH_4$ signature vs. $C_2H_6 : CH_4$

ratios. The results from the flask measurements, i.e. characteristics of Pipeline 1 and 2, are plotted as dashed purple and red lines. Both methods clearly identify the biogenic source, seen as an outlier in the bottom left corner of the plot. Furthermore, both methods are able to distinguish between the two pipelines. The isotopic signatures of the natural gas events (on average 40.2 ‰ ± 0.5 ‰) are clustered near the isotopic signature of Pipeline 1, which has a $\delta^{13}CH_4$ signature of 40.7 ‰ ± 0.2 ‰, thus suggesting the majority of the measured methane is an emission from this pipeline. When considering the $C_2H_6 : CH_4$ ratio a similar conclusion may be drawn as the mean $C_2H_6 : CH_4$ ratio is 0.069 ± 0.002 ppm C_2H_6 / ppm CH_4, much like that of Pipeline 1 at 0.074 ± 0.003. A future study will address the shift in measured events to the left of Pipeline 1 in Fig. 11 by using additional VOC data from the GC-FID to aid source identification. The uncorrected 16 events are also plotted in Fig. 11 as circular markers. These are found in the top right-hand corner of Fig. 11 and do not correspond well with either of the pipelines, thus reconfirming the importance of the corrections.

5 Concluding remarks

This study focuses on measurements of C_2H_6 contaminated methane sources by a CRDS (Picarro G2201-i), with emphasis on correcting $\delta^{13}CH_4$ and (although not intended for use by standard users) C_2H_6 for cross-interferences before calibration. Our extensive laboratory tests suggest that CRDS instruments of this model are all subject to similar interferences (as expected as they scan the same spectral lines) and that they can have a significant impact on reported concentrations and isotopic signatures if not accounted for properly when measuring industrial natural gas sources. For now, we suggest using constant, instrument-specific correction factors if possible or the ones found in this study (summarized in Fig. 12). As our study period only encompasses 1 year it is clear that the stability of the correction over the full life-time needs to be monitored further. To fully exploit the reported C_2H_6 data, we suggest drying gas samples to < 0.16 % H_2O, calibrating the instrument and taking frequent measurements of a working gas (or set of working gases) to monitor and correct for the instrumental baseline drift.

The results of our field campaign demonstrate the extent of the interferences of C_2H_6 on $\delta^{13}CH_4$ for a real world application and also support the validity of our C_2H_6 correction and calibration through the comparison with an independently calibrated GC-FID. In our case, when measuring wet gas emissions we detected an average shift in isotopic signature of 2.5 ‰ due to C_2H_6 interference; however the extent of this bias will vary according to the contribution of C_2H_6, therefore affecting each $ffCH_4$ source to a different degree which can cause problems for source determination. The results reported here are important for all future work of CRDS in fossil fuel regions (where sources consist of a $C_2H_6 : CH_4$ ratio between 0 and 1 ppm C_2H_6 / ppm CH_4) to create awareness of such interferences and correct for them accordingly. Our CRDS instrument is sufficient for measurements of strongly variable C_2H_6 sources, where if using calibrated 1 min C_2H_6 data, concentration variations above 150 ppb are required to achieve a signal-to-noise ratio of 5. Thus for industrial natural gas sites it offers a new opportunity to use continuous $C_2H_6 : CH_4$ observations as a means of source determination that is independent from $\delta^{13}CH_4$ methods. The recently released G2210-i analyser is dedicated to $C_2H_6 : CH_4$ ratio measurements and as such achieves a higher precision, making it suitable for a wider variety of ethane sources.

Finally, we successfully combined both the $\delta^{13}CH_4$ and $C_2H_6 : CH_4$ ratio source apportionment methods. At the natural gas compressor site both methods clearly distinguish biogenic sources from that of natural-gas-based sources. Combining those two independent methods yields a better fingerprint of the source and spurious C_2H_6 or $\delta^{13}CH_4$ can be more easily identified. Lastly, by characterizing both the $\delta^{13}CH_4$ and $C_2H_6 : CH_4$ ratio of our source, we gain insight into the formation and source region of the gas (Schoell, 1983).

Code and data availability. Code and data are available on request.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/amt-10-1-2017-supplement.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. The authors would like to thank the NPL team for organizing the field campaign, in particular the support from Rod Robinson, Fabrizio Innocenti and Andrew Finlayson. We thank our LSCE colleagues: Camille Yver Kwok and Sebastien Ars for assistance during the field campaign, as well as Bernard Bonsang and Dominique Basinee for their technical help and contributions on the GC instruments both on and off the field. We also thank Rebecca Fisher (RHUL) and Dave Lowry for their contributions, especially for measurements of $\delta^{13}CH_4$ for our calibration cylinders under the InGOS' TransNational Access programme (TNA-id-666; http://www.ingos-infrastructure.eu/project-info/workpackages/tna-transnational-access/). This work was supported by the Climate KIC through the FuME project (http://www.climate-kic.org/projects/fume/) and the funding of the PhD studies of Sabina Assan through the education of climate KIC.

Edited by: M. Hamilton
Reviewed by: three anonymous referees

References

Allen, D. T.: Methane emissions from natural gas production and use: reconciling bottom-up and top-down measurements, Current Opinion in Chemical Engineering, 5, 78–83, 2014.

Bonsang, B. and Kanakidou, M.: Nonmethane hydrocarbon measurements during the FIELDVOC 1994 experiment, Chemosphere, Global Change Science, 3, 259–273, 2001.

Fisher, R., Lowry, D., Wilkin, O., Sriskantharajah, S.. and Nisbet, G.: High- precision, automated stable isotope analysis of atmospheric methane and carbon dioxide using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometery, Rapid Commun. Mass Spectrom., 20, 200–208, 2006.

Gilman, J. B., Lerner, B. M., Kuster, W. C., and De Gouw, J. A.: Source signature of volatile organic compounds from oil and natural gas operations in northeastern Colorado, Environ. Sci. Technol., 47, 1297–1305, 2013.

Gros, V. , Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds Sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74–90, 2011.

Hiller, R. V., Bretscher, D., DelSontro, T., Diem, T., Eugster, W., Henneberger, R., Hobi, S., Hodson, E., Imer, D., Kreuzer, M., Künzle, T., Merbold, L., Niklaus, P. A., Rihm, B., Schellenberger, A., Schroth, M. H., Schubert, C. J., Siegrist, H., Stieger, J., Buchmann, N., and Brunner, D.: Anthropogenic and natural methane fluxes in Switzerland synthesized within a spatially explicit inventory, Biogeosciences, 11, 1941–1959, doi:10.5194/bg-11-1941-2014, 2014.

Höglund-Isaksson, L.: Global anthropogenic methane emissions 2005–2030: technical mitigation potentials and costs, Atmos. Chem. Phys., 12, 9079–9096, doi:10.5194/acp-12-9079-2012, 2012.

Jackson, R. B., Down, A., Phillips, N. G., Ackley, R. C., Cook, C. W., Plata, D. L., and Zhao, K.: Natural gas pipeline leaks across Washington, DC, Environ. Sci. Technol., 48, 2051–2058, 2014.

Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P., Castaldi, S., Chevallier, F., Feng, L., Fraser, A., Heimann, M., Hodson, E., Houweling, S., Josse, B., Fraser, P. J., Krummel, P. B., Lamarque, J., Langenfelds, R. L., Le Quéré, C., Naik, V., O'Doherty, S., Palmer, P. I., Pison, I., Plummer, D., Poulter, B., Prinn, R. J., Rigby, M., Ringeval, B., Santini, M., Schmidt, M., Shindell, D. T., Simpson, I. J. Spahni, R., Steele, l. P., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., van der Werf, G. R., Voulgarakis, A., van Weele, M., Weiss, R. F., Williams, J. E., and Zeng, G.: Three decades of global methane sources and sinks, Nat. Geosci., 6, 813-823, 2013.

Lamb, B. K., McManus, J. B., Shorter, J. H., Kolb, C. E., Mosher, B., Harriss, R. C., Allwine, E., Blaha, D., Howard,T ., Guenther, A., Lott, R. A., Siverson, R., Westburg, H., and Zimmerman, P.: Development of atmospheric tracer methods to measure methane emissions from natural gas facilities and urban areas, Environ. Sci. Technol., 29, 1468–1479, 1995.

Laurent, O. et al.: Icos ATC Metrology Lab: Metrological performance assessment of GHG analyzers, Atmospheric Measurement Techniques 8.10 4075–4082, Poster session presented at: 18th WMO/IAWA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT), 13–17 September, California, CA, 2015.

Lowry, D., Holmes, C. W., Rata, N. D., O'Brien, P., and Nisbet, E. G.: London methane emissions: Use of diurnal changes in concentration and δ13C to identify urban sources and verify inventories, J. Geophys. Res.-Atmos., 106, 7427–7448, 2001.

Malowany, K., Stix, J., Van Pelt, A., and Lucic, G.: H_2S interference on CO_2 isotopic measurements using a Picarro G1101-i cavity ring-down spectrometer, Atmos. Meas. Tech., 8, 4075–4082, doi:10.5194/amt-8-4075-2015, 2015.

Miller, J. B. and Tans, P. P.: Calculating isotopic fractionation from atmospheric measurements at various scales, Tellus B, 55.2, 207–214, 2003.

Nara, H., Tanimoto, H., Tohjima, Y., Mukai, H., Nojiri, Y., Katsumata, K., and Rella, C. W.: Effect of air composition (N_2, O_2, Ar, and H_2O) on CO_2 and CH_4 measurement by wavelength-scanned cavity ring–down spectroscopy: calibration and measurement strategy, Atmos. Meas. Tech., 5, 2689–2701, doi:10.5194/amt-5-2689-2012, 2012.

Phillips, N. G., Ackley, R., Crosson, E. R., Down, A., Hutyra, L. R., Brondfield, M., Karr, J. D., Zhao, K., and Jackson, R. B.: Mapping urban pipeline leaks: Methane leaks across Boston, Environ. Pollut., 173, 1–4, 2013.

Rella, C. W., Hoffnagle, J., He, Y., and Tajima, S.: Local- and regional-scale measurements of CH_4, $\delta^{13}CH_4$, and C_2H_6 in the Uintah Basin using a mobile stable isotope analyzer, Atmos. Meas. Tech., 8, 4539–4559, doi:10.5194/amt-8-4539-2015, 2015.

Roscioli, J. R., Yacovitch, T. I., Floerchinger, C., Mitchell, A. L., Tkacik, D. S., Subramanian, R., Martinez, D. M., Vaughn, T. L., Williams, L., Zimmerle, D., Robinson, A. L., Herndon, S. C., and Marchese, A. J.: Measurements of methane emissions from natural gas gathering facilities and processing plants: measurement methods, Atmos. Meas. Tech., 8, 2017–2035, doi:10.5194/amt-8-2017-2015, 2015.

Schoell, M.: Genetic characterization of natural gases, AAPG bulletin, 67, 2225–2238, 1983.

Smith, M. L., Kort, E. A., Karion, A., Sweeney, C., Herndon, S. C., and Yacovitch, T. I.: Airborne ethane observations in the Barnett shale: Quantification of ethane flux and attribution of methane emissions, Environ. Sci. Technol., 49, 8158–8166, 2015.

Stevens, C. M. and Engelkemeir, A.: Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources, J. Geophys. Res.-Atmos., 93, 725–733, 1988.

Subramanian, R., Williams, L. L., Vaughn, T. L., Zimmerle, D., Roscioli, J. R., Herndon, S. C., Yacovitch, T. L., Floerchinger, C., Tkacik, D. S., Mitchell, A. L., Sullivan, M. R., Dallmann, T. R., and Robinson, A. L.: Methane emissions from natural gas compressor stations in the transmission and storage sector: Measurements and comparisons with the EPA greenhouse gas reporting program protocol, Environ. Sci. Technol., 49, 3252–3261, 2015.

US Environmental Protection Agency: Inventory of U.S Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2014, EPA 430-R-16-002, Annex 7, available at: https://www3.epa.gov/climatechange/Downloads/ghgemissions/US-GHG-Inventory-2016-Annex-7-Uncertainty.pdf (last access: 2 May 2017), 2016.

Vogel, F. R., Huang, L., Ernst, D., Giroux, L., Racki, S., and Worthy, D. E. J.: Evaluation of a cavity ring-down spectrometer for in

situ observations of $^{13}CO_2$, Atmos. Meas. Tech., 6, 301–308, doi:10.5194/amt-6-301-2013, 2013.

Yacovitch, T. I., Herndon, S. C., Roscioli, J. R., Floerchinger, C., McGovern, R. M., Agnese, M., Pétron, G., Kofler, J., Sweeney, C., Karion, A., Conley, S. A., Kort, E. A., Nähle,L., Fischer, M., Hildebrandt,L., Koeth,J., McManus, J. B., Nelson, D. D., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Demonstration of an ethane spectrometer for methane source identification, Environ. Sci. Technol., 48, 8028–8034, 2014.

Yacovitch, T. I., Herndon, S. C., Pétron, G., Kofler, J., Lyon, D., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Mobile laboratory observations of methane emissions in the Barnett Shale region, Environ. Sci. Technol., 49, 7889–7895, 2015.

York, D.: Least squares fitting of a straight line with correlated errors, Earth Planet. Sc. Lett., 5, 320–324, 1968.

Yvon-Lewis, S. A., Hu, L., and Kessler, J.: Methane flux to the atmosphere from the Deepwater Horizon oil disaster, Geophys. Res. Lett., 38, L01602, doi:10.1029/2010GL045928, 2011.

Supplement

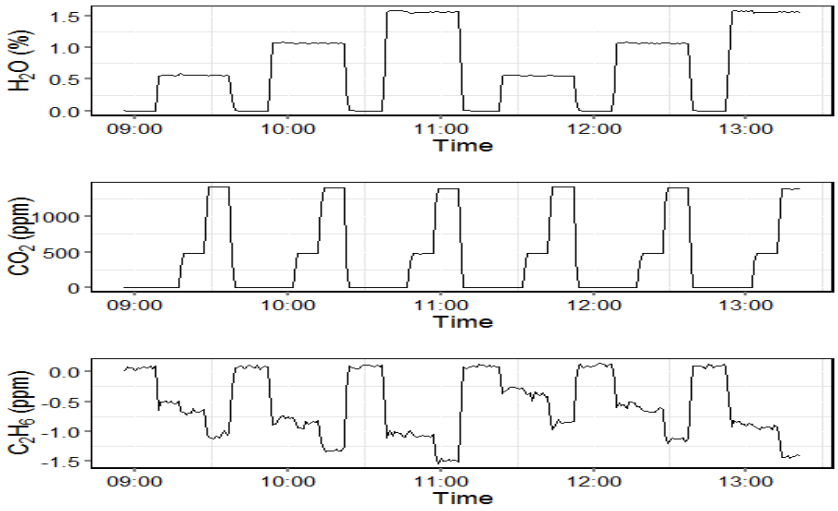


Figure S1: Time series of CO_2 interference experiment at varying H_2O concentrations. As H_2O and CO_2 are altered, the reported C_2H_6 is expected to be constant given there is no C_2H_6 input. However due to interference the corresponding shifts of reported C_2H_6 are evident

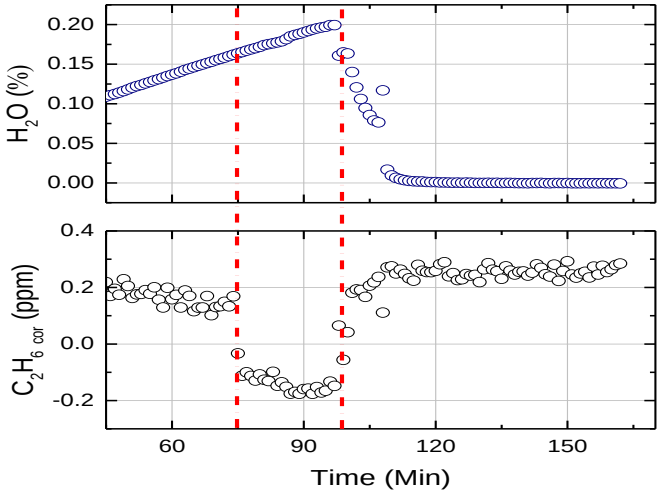


Figure S2: Time series of the discontinuity for instrument CFIDS 2067, the H_2O content is increased and decreased crossing the 0.16% H_2O threshold twice. The point at which 0.16% H_2O humidity is reached is marked by red dashed lines. The discontinuity is present when moving from dry to wet air, and inversely from wet to dry air.

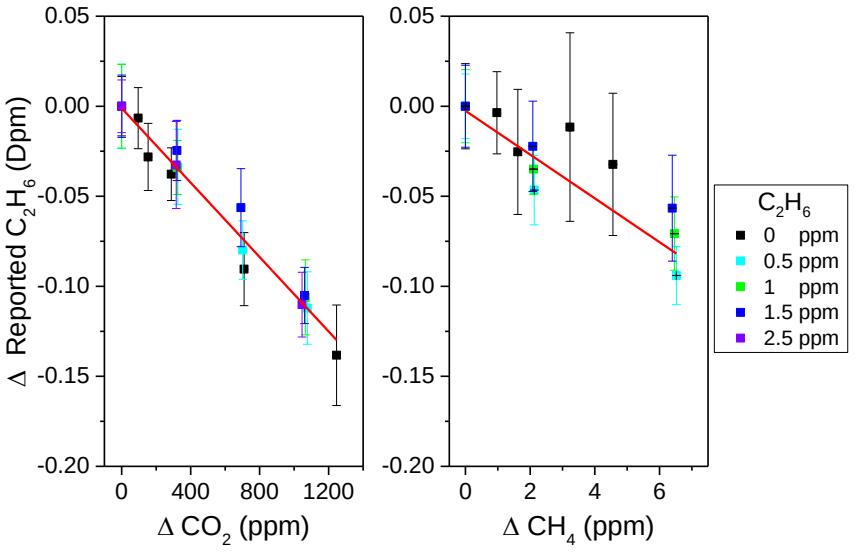


Figure S3: Relationship between the reported C_2H_6 and concentration changes of CO_2 (left) and CH_4 (right) at 5 C_2H_6 concentrations for instrument CFIDS 2072. The concentration change (from background levels) of the targeted gas is plotted on the x-axis, while the change in reported C_2H_6 is plotted on the y-axis. Markers represent a 20 minute average, with error bars denoting the standard deviation. For each dilution series, C_2H_6 concentration was kept constant at different concentrations, represented by the coloured markers. The CH_4 correction was examined up to 1.5 ppm C_2H_6 to sustain a C_2H_6:CH_4 ratio <1, well above the upper range expected from natural gas sources. At all C_2H_6 concentrations examined, for both ΔCO_2 and ΔCH_4, the response function agreed within the uncertainties to that calculated at 0 ppm C_2H_6. The red line represents the linear fit taking into account both X and Y error; Pearson's R is -0.99 and -0.89 for concentration changes of both CO_2 and CH_4 respectively.

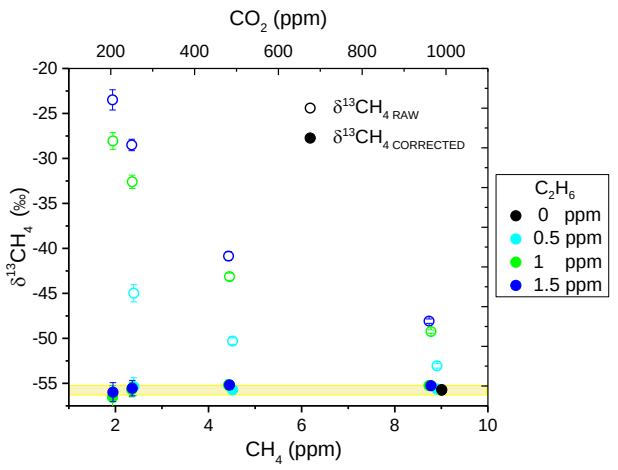


Figure S4: Isotopic signal (raw and corrected) from the CRDS for varying mixtures of CH4, CO2 and C2H6 at ~0% H2O. The top and bottom x-axis represent the CO2, and CH4 concentration respectively. The y-axis represents the methane isotopic signal before and after correction, shown by empty and filled markers respectively. For each dilution series, CO2 and CH4 were altered while C2H6 concentration was kept constant at different concentrations (ppm), represented by the coloured markers. The raw δ13CH4 signal is subject to large biases, while the corrected δ13CH4 maintains the standard value, -55.7 +/- 0.2 (highlighted in yellow).

ANNEXE B –
Poster présenté à l'European Geosciences Union (EGU) en Avril 2015

Ambient air/near-field measurements of Methane and Volatile Organic Compounds from a natural gas facility in Northern Europe

B134

Alexia Baudic[1], Valérie Gros[1], Bernard Bonsang[1], Dominique Baisnée[1], Félix Vogel[1], Camille Yver Kwok[1], Sébastien Ars[1], Sabina Assan[1], Andrew Finlayson[2], Fabrizio Innocenti[2] and Rod Robinson[2]

[1]*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE, UMR CNRS-CEA-UVSQ, Gif-sur-Yvette, Ile-de-France, 91191, France*
[2]*National Physical Laboratory (NPL), Teddington, Middlesex TW11 0LW, United Kingdom*

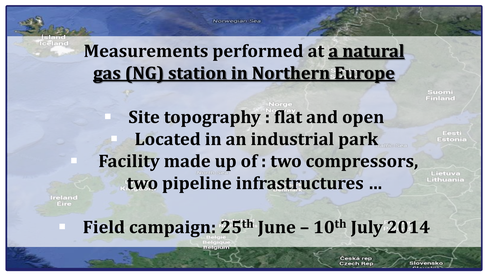
Presenting author email : **alexia.baudic@lsce.ipsl.fr**

Abstract

Since the 1970's, the **natural gas** consumption has seen a rapid growth in large urban centers, thus becoming an **important energy resource** to meet continuous needs of factories and inhabitants. Nevertheless, it can be a substantial source of **methane (CH_4) and pollutants** in urban areas. For instance, we have determined that about 20% of Volatile Organic Compounds (VOCs) in downtown Paris originate from this emission source (Baudic, Gros et al., in preparation). Within the framework of the **'Fugitive Methane Emissions' (FuME) project** (Climate-KIC, EIT); 2-weeks of gas measurements were conducted at a **gas compressor station** in Northern Europe. Continuous ambient air measurements of methane and VOCs concentrations were performed using respectively a cavity ring-down spectrometer (*model G2201, Picarro Inc., Santa Clara, USA*) and two portable GC-FID (*Chromatotec, Saint-Antoine, France*). On-site near-field samplings were also carried out at the source of two **pipelines** using stainless steel flasks (later analyzed with a laboratory GC-FID).

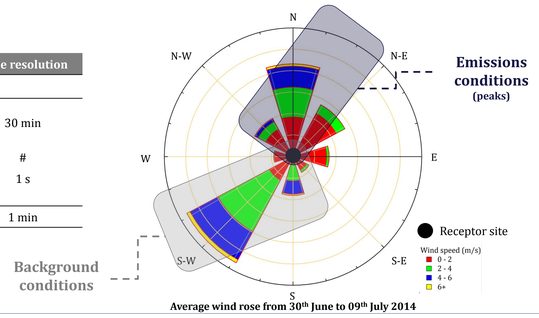
The objective of this study aims to use **VOCs as additional tracers** in order to better characterize the fugitive methane emissions in a complex environment, which can be affected by several urban sources (road-traffic, others industries, etc.). These measurements allowed to determine the chemical composition of this specific source. Our results revealed that the temporal variations of methane and some VOCs were (rather) well correlated, especially for **light alkanes** (ethane, propane, etc.). An analysis of selected events with strong concentrations enhancement was performed using ambient air measurements; thus allowing the preliminary identification of different emission sources. In addition, some flasks were also sampled in Paris to determine the local natural gas composition. Preliminary results from these experiments are presented here.

Material & Methods



Instruments	Parameters	Time resolution
Gas measurements		
GC-FID	Volatile hydrocarbons Light fraction : C_2-C_6 hydrocarbons Heavy fraction: C_6-C_{12} hydrocarbons	30 min
GC Varian 3400	For the sampling flasks analysis	#
Picarro Isotope	CH_4, CO_2	1 s
Meteorological data	Wind speed/direction	1 min

Instrumental deployed during the experiment



Average wind rose from 30th June to 09th July 2014

The 'source-receptor' **Positive Matrix Factorization (PMF)** statistical method (EPA, 5.0, 2014)

(Model developed by Paatero & Tapper in 1994)

$$X = F * G + E$$

- X: **PMF Input data [Concentrations & Uncertainties]** 22 VOCs & 425 samples*
- F: Sources Contributions
- G: Sources Profiles
- E: Residual Matrix (unexplained measurements by the model)

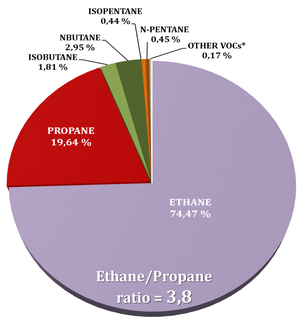
Alkanes : ethane, propane, i/n-butane, i/n-pentane, n-hexane, 2me-pentane, 2me-heptane, n-decane
Alkenes : ethylene, propene
Alkynes: acetylene ; **Dienes** : isoprene
Aromatics : benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylenes, styrene, n-propylbenzene, 1,2,4 TMB

** Data from 25th June to 3rd July 2014 (30 min.)*

Main results

VOCs fingerprint of Natural Gas source

Gas composition assessed from an analysis of two pipelines using 7 stainless steel flasks

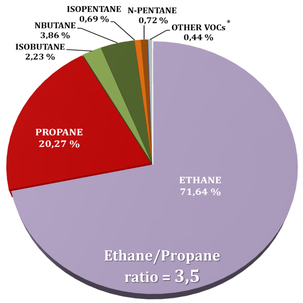


PIPELINE N°1

Mainly dominated by **light alkanes** such as **ethane (72-74%)**, **propane (20%)**…

Significant difference for ethane between the two pipelines (~ 3 %)

Difference in isomer proportions for butanes and pentanes (***n- > iso***)



PIPELINE N°2

** Including light alkenes (ethene, propene, isobutene…), heptane and benzene in lower proportions*

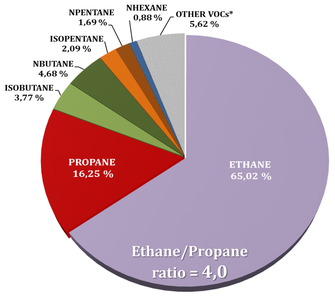
Passant N.R (2002)

Gas leakage speciation profile

Similar main hydrocarbons: **ethane (65%), propane (16%)**

Lower contribution of ethane

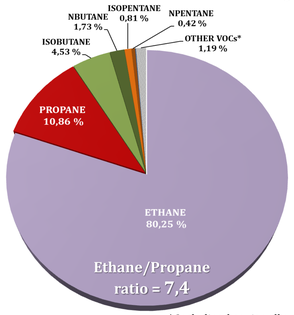
Higher contributions for butanes and pentanes



** Including heavy alkanes and aromatics (benzene, toluene, xylenes)*

NG composition in Paris

Average chemical speciation evaluated from an analysis of a domestic gas flue using 3 stainless steel flasks

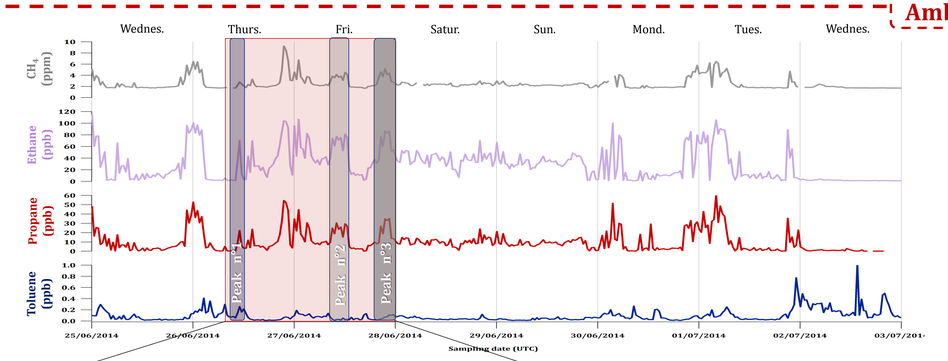


Essentially characterized by **light alkanes** : **ethane (80 %)**, **propane (11 %)**…

Difference in isomer percentages for butanes and pentanes (***iso- > n-***)

** Including heavier alkanes, butenes and benzene in lower proportions*

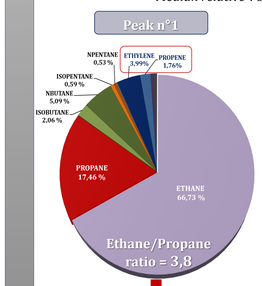
Ambient air VOCs composition



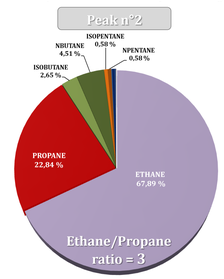
A **good agreement** between **methane** (CH_4), **ethane** and **propane** was observed during the experiment **(NG emissions)**, whereas **a poor co-variation with toluene** was obtained (widely used as road-traffic tracer)

Gas composition of selected peaks

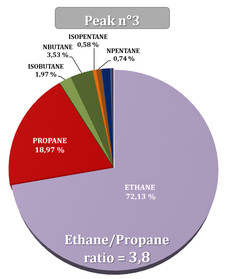
Median relative VOCs composition subtracted from background concentrations



NG & TRAFFIC MIXTURE



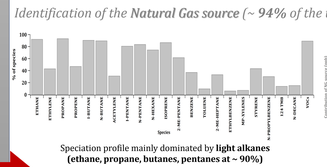
PIPELINE N°2

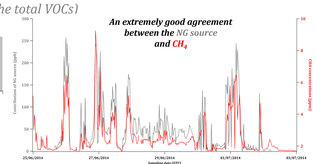


PIPELINE N°1

Preliminary results from the PMF analysis

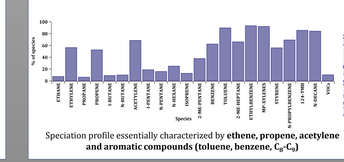
*Identification of the **Natural Gas source** (~ 94% of the total VOCs)*

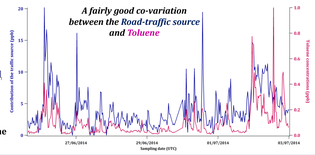




Speciation profile mainly dominated by **light alkanes (ethane, propane, butanes, pentanes at ~ 90%)**

*Identification of the **Road-traffic source** (~ 6 % of the total VOCs)*





Speciation profile essentially characterized by **ethene, propene, acetylene and aromatic compounds (toluene, benzene, C_8-C_9)**

Conclusions

- ✓ The chemical composition of the **Natural Gas (NG) source** is mainly dominated by **light alkanes** : **ethane, propane, butanes and pentanes.**
- ✓ Significant differences in the NG composition between Northern Europe and Paris were observed (due to gas origins/imports)

- ✓ First identification of the emission sources (NG/Road-traffic) using an analysis of selected events, combined with the Positive Matrix Factorization method.
- ✓ Used as additional tracers, VOCs are **worthwhile** in this study because they allowed to better characterize fugitive CH_4 emissions in a multi-source environment.

References

Paatero P. et Tapper U., 1994, *Positive Matrix Factorization : a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values*, Environmetrics, 5, 111-126

Passant N.R, 2002, Speciation of UK emissions of non-methane organic compounds, AEAT, Report n°0545, Issue 1, 289p.

ANNEXE C – Présentation de soutenance de thèse effectuée le 09 décembre 2016

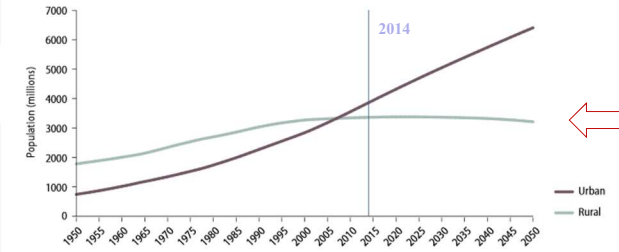
Caractérisation expérimentale et statistique des sources de Composés Organiques Volatils (COV) en région Île-de-France

Soutenance de thèse d'**Alexia BAUDIC**
effectuée sous la direction de Mme Valérie Gros et Mr Bernard BONSANG
au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)

Orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette,
le **9 décembre 2016**

Vers une urbanisation mondiale croissante…

EVOLUTION DE LA POPULATION MONDIALE



Source: World Urbanization Prospects : The 2014 Revision, United Nations, 2014

POPULATION URBAINE MONDIALE
54 % en 2014
à 70 % d'ici 2050

Développement de vastes mégapoles (> 10 M. d'hab.)

Concentration population + activités

***Hot spots* de polluants atmosphériques**

Modification de la composition de l'atmosphère

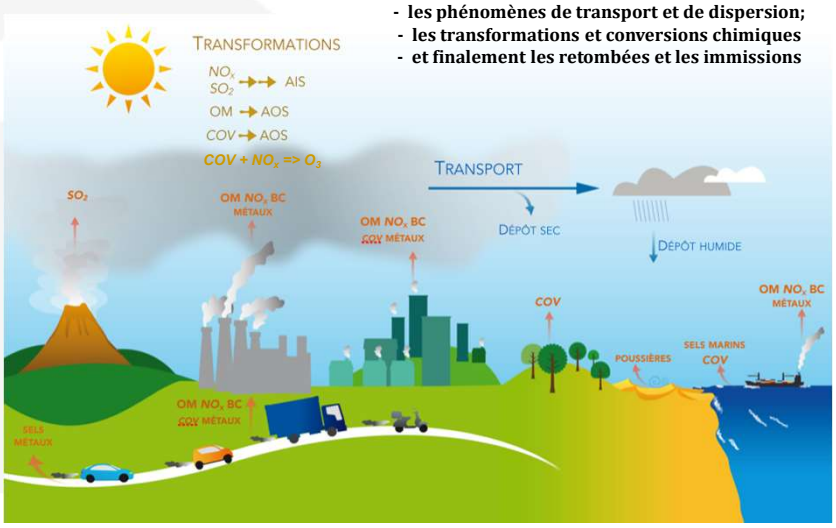
Altération de la qualité de l'air

3.3 M. de morts prématurés dans le monde (Particules fines et Ozone) – Lelieveld (2015)

2/43

Le cycle de la pollution atmosphérique

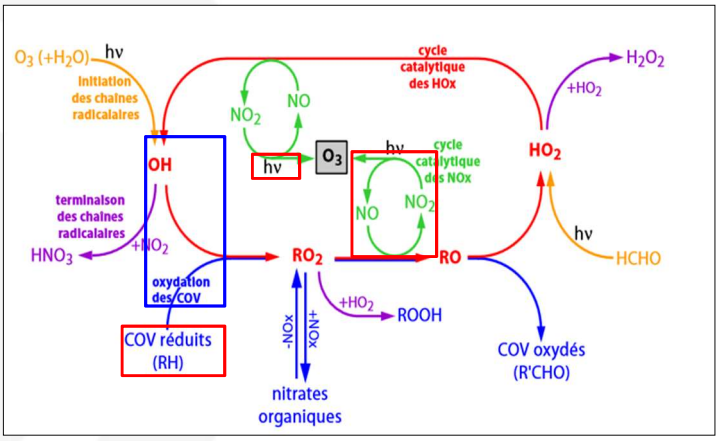
Equilibre complexe entre:
- **les différentes sources d'émissions et les apports des polluants;**
- **les phénomènes de transport et de dispersion;**
- **les transformations et conversions chimiques**
- **et finalement les retombées et les immissions**



J.-E. Petit (2014)

Rôle des COV dans la formation d'ozone troposphérique

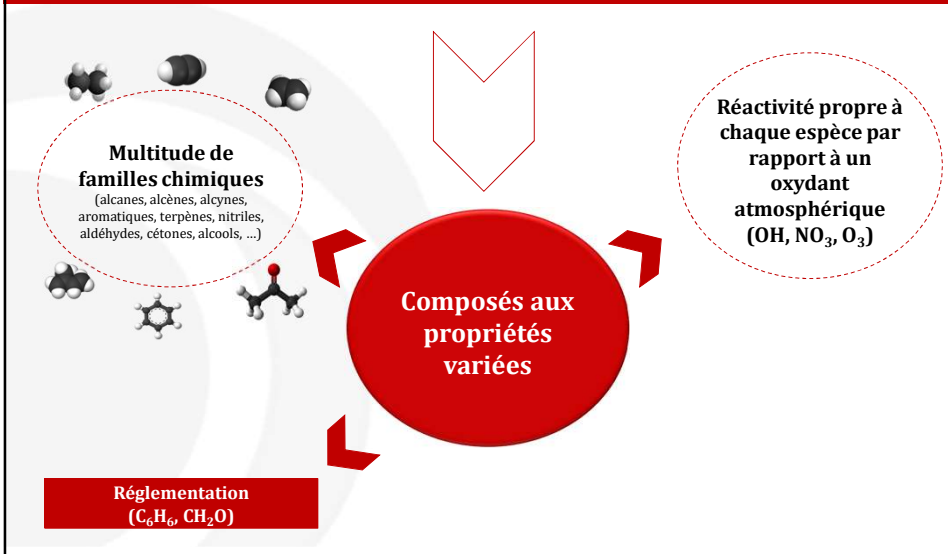
NO_x = Oxydes d'azote ($NO+NO_2$)
COV = Composés Organiques Volatils



Camredon and Aumont (2007)

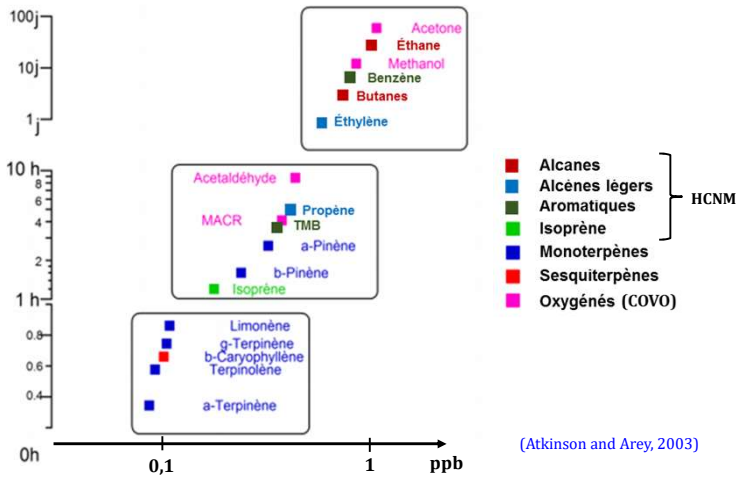
Importance des COV en tant que précurseurs de composés secondaires (O_3 et AOS)

Temps de vie atmosphérique de quelques COV vis-à-vis des réactions avec OH



5/43

Temps de vie atmosphérique de quelques COV vis-à-vis des réactions avec OH

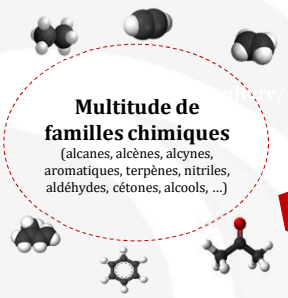


(Atkinson and Arey, 2003)

Concentrations des COV dans l'atmosphère

5/43

Les Composés Organiques Volatils (COV)



Multitude de familles chimiques
(alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques, terpènes, nitriles, aldéhydes, cétones, alcools, ...)

Composés aux propriétés variées

Réactivité propre à chaque espèce par rapport à un oxydant atmosphérique (OH, NO_3, O_3)

Diversité des sources d'émissions

Réglementation (C_6H_6, CH_2O)

6/43

Les principales sources primaires de COV

SOURCES

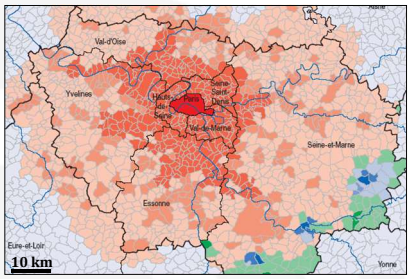
biogéniques → **anthropiques**

Echelle globale: Emissions biogéniques dominantes (~90%)

Echelle mégapole: Emissions anthropiques dominantes

Enjeu actuel :
Réduction de la pollution en zone urbaine
=> Estimer au mieux la part respective des différentes sources d'émissions

Quelques spécificités franciliennes



- Paris : 2ème mégapole Européenne
- **Forte pression démographique**: **12 Millions d'habitants**
- Nombreuses activités économiques; Trafic routier dense

Les teneurs des polluants PM, NO_2, C_6H_6, O_3 restent encore préoccupantes [Airparif, 2016]

AIRPARIF :
Observatoire de surveillance de qualité de l'air en Île-de-France

Paris et sa région en **régime COV dépendant** [Deguillaume et al., 2008]

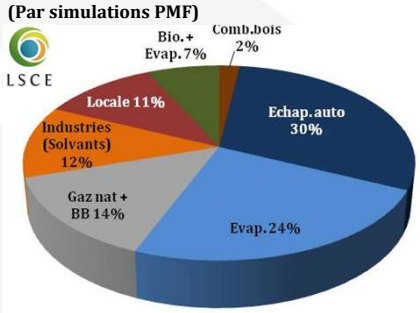
Etude de réduction des émissions [Cerea (2016)] **: Réduction significative des émissions de COV pour réduire les taux d'O_3 en IDF**

Politiques de réduction ⇔ Identification et caractérisation des différentes sources de COV

7/43

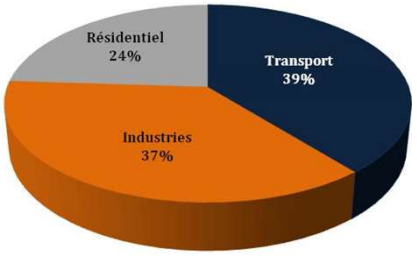
1ère estimation des sources de COV – Paris, Printemps 2007

Etude de Gaimoz et al., 2011
(Par simulations PMF)



TRANSPORT = 54 %
RESIDENTIEL = 14 %
INDUSTRIES / SOLVANTS = 12 %

Inventaire d'émission AIRPARIF 2005



TRANSPORT = 39 %
RESIDENTIEL = 24%
INDUSTRIES = 37 %

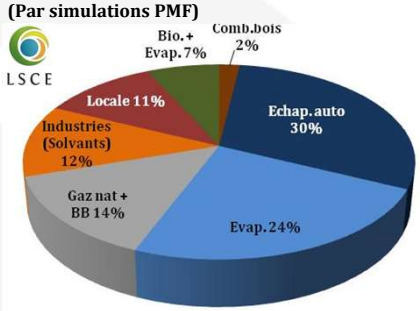
dont solvants = 45 %

✓ **Importantes disparités entre les deux approches**

1/ Surestimation source SOLVANTS dans l'inventaire (45 % *vs.* 12 %)
[Allemagne : Niedojadlo et al., 2007 ; Suisse : Lanz et al., 2008]
2/ Sous-estimation source TRANSPORT dans l'inventaire (39 % *vs.* 54 %)

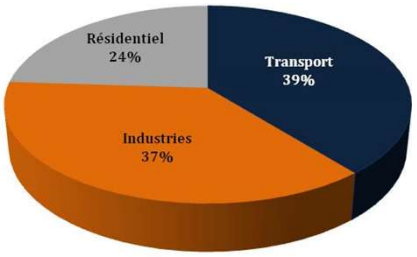
1ère estimation des sources de COV – Paris, Printemps 2007

Etude de Gaimoz et al., 2011
(Par simulations PMF)



TRANSPORT = 54 %
RESIDENTIEL = 14 %
INDUSTRIES / SOLVANTS = 12 %

Inventaire d'émission AIRPARIF 2005



TRANSPORT = 39 %
RESIDENTIEL = 24%
INDUSTRIES = 37 %

dont solvants = 45 %

✓ Importantes disparités entre les deux approches

ETUDE BASEE SUR 1 MOIS DE MESURES … REPRESENTATIVITE DES RESULTATS ?

Objectifs scientifiques & Stratégie de la thèse

Caractérisation des sources majeures de COV en région IDF

OBJECTIFS

P1 Détermination des profils chimiques de 3 sources anthropiques importantes

P2 Caractérisation des principales sources (nature, variabilités temporelles) affectant l'atmosphère ambiante parisienne

Estimation des contributions des sources COV identifiées

P3 Evaluation indépendante des inventaires d'émissions

Combinaison de plusieurs approches complémentaires

STRATEGIE

Stratégie expérimentale, couplant des *techniques analytiques online et offline*

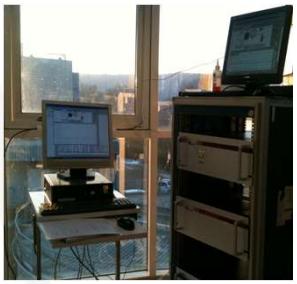
Réalisation de mesures atmosphériques *« en champ proche »* et en air ambiant

Analyse descriptive des données récoltées

Application des modèles *source-récepteurs*

9/43

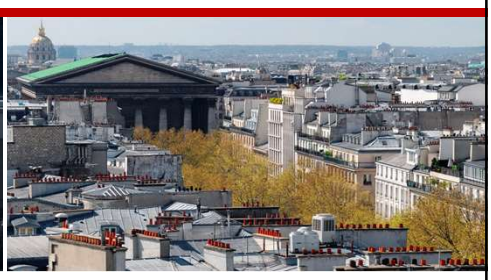
Techniques analytiques employées

	Chaîne GC-FID de laboratoire (VARIAN CP 3400)	Chaînes GC-FID automatiques (AirmoVOC C_2C_6 - AirmoBTX)	Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometer (PTR-MS)
			
	Chaîne exclusivement réservée à l'analyse de flacons prélevés sur site (OFF LINE)	Parc analytique implanté sur le terrain (ON-LINE)	
Composés mesurés	alcanes, alcènes, alcynes, diènes, composés aromatiques		diènes, aromatiques + oxygénés, nitrés
Résolution temporelle		30 minutes	1 minute
Incertitudes analytiques		± 15 %	± 20 %

IMPLICATIONS

Prise en main des GC-FID
Tests de **validation** du parc analytique
Traitements et **interprétation** des chromatogrammes

Traitements et **interprétation** des données PTR-MS



PARTIE I

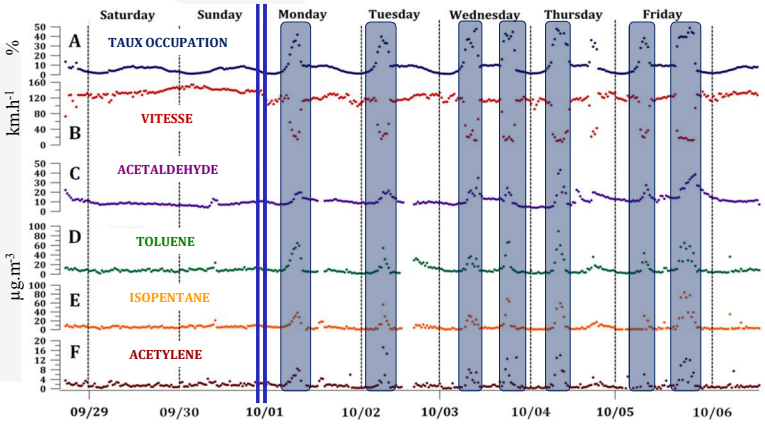
DÉTERMINATION DE PROFILS DES SOURCES DE COV EN RÉGION ÎLE-DE-FRANCE

Campagnes de mesures COV *« à la source »*

15/43

Campagne Tunnel (Automne 2012)

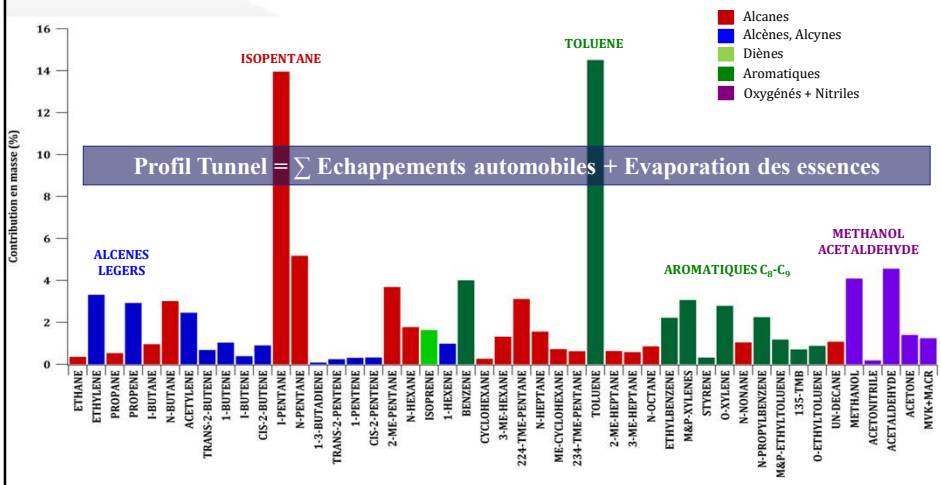
Tunnel Guy Môquet,
Autoroute A86
(Thiais, Val de Marne)
~ 20 km Sud-Est de Paris



Cycle diurne marqué par d'importants pics de COV en période de congestion (7-9 h et 17-19 h)

16/43

Profil moyen COV du trafic routier francilien



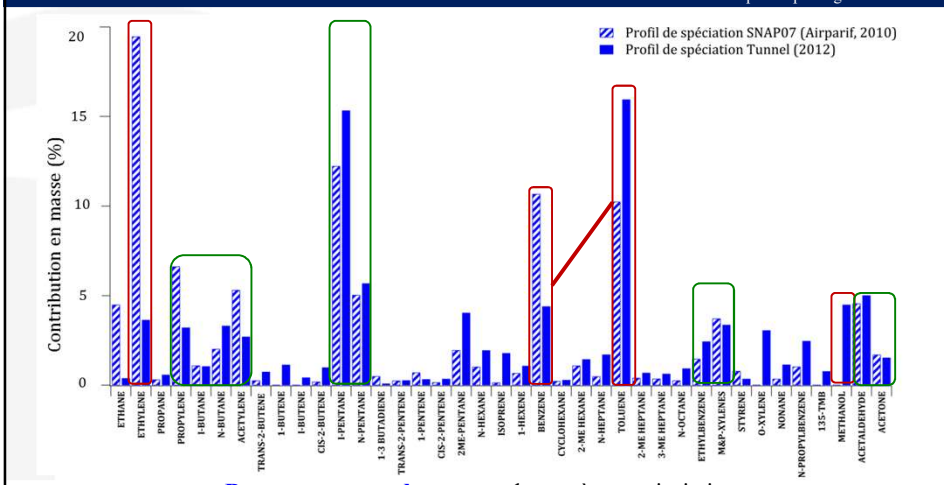
Signature chimique principalement caractérisée par la présence de :

- **Toluène** & **Isopentane**
- **Alcènes légers** (**éthylène**, propène) + **Acétylène**
- Quelques **aromatiques** (benzène, xylènes, TMB)
- **Composés oxygénés** (méthanol, acétaldéhyde)

17/43

Comparaison avec l'inventaire d'émissions d'Airparif

Echelle spatiale privilégiée: Île-de-France



Bonne correspondance pour les espèces majoritaires
(**pentanes**, **toluène**, **benzène**, **alcènes légers**, **acétaldéhyde**)

Problèmes dans l'inventaire

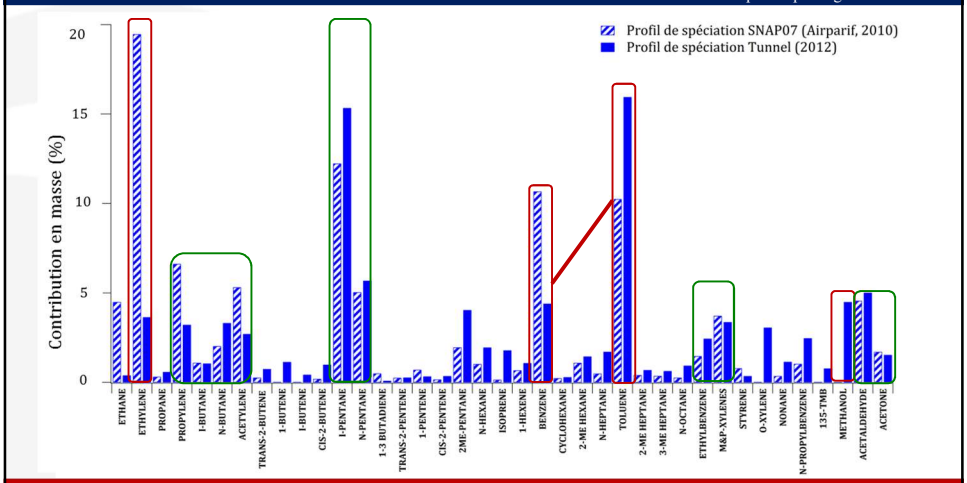
Ethylène: espèce dominante (~ 20 %)

Benzène & Toluène émis dans les mêmes proportions

18/43

Comparaison avec l'inventaire d'émissions d'Airparif

Echelle spatiale privilégiée: Île-de-France



Utilisation d'une matrice de spéciation inadéquate dans l'inventaire

Problèmes dans l'inventaire

Ethylène: espèce dominante (~ 20 %)

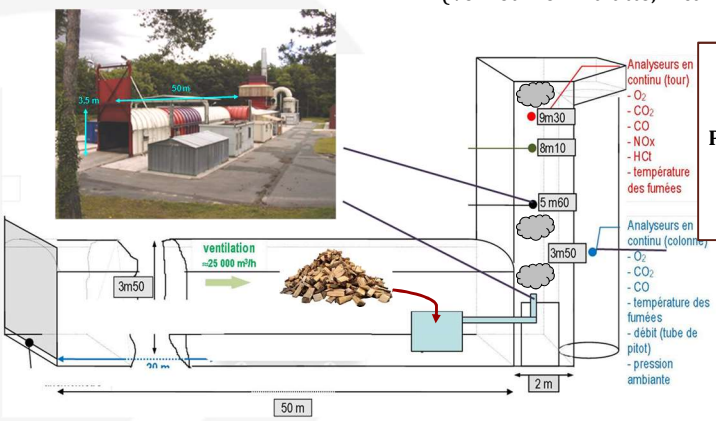
Benzène & Toluène émis dans les mêmes proportions

19/43

Campagne Feux de Bois (Mars 2013)

Installation expérimentale
Cheminée contrôlée

Investigations réalisées à l'INERIS (Verneuil-en-Halatte, Picardie)



Mesures en champ proche:

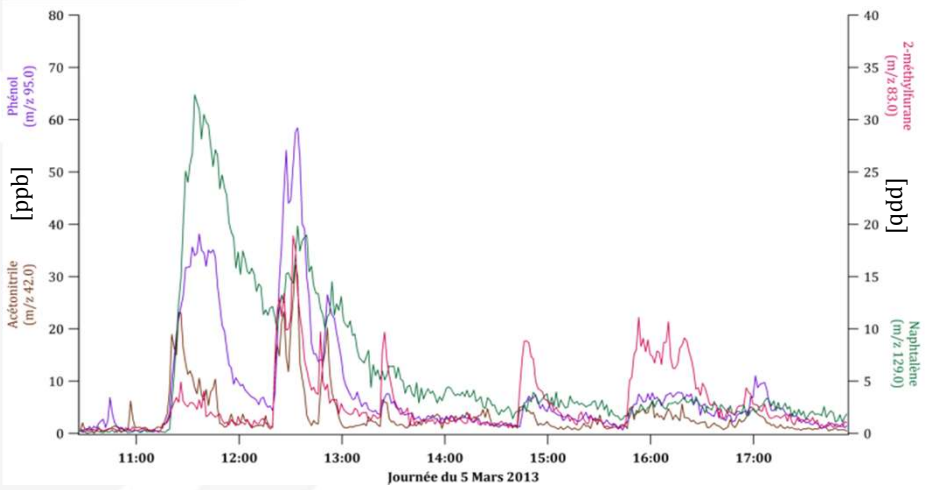
PTR-MS (+ aérosols)

Prélèvement de flacons

Caractériser les émissions liées à l'utilisation du chauffage au bois sous différentes conditions opératoires (e.g. appareillage, allures nominale et réduite)

16/43

Mise en évidence de nouveaux traceurs de combustion

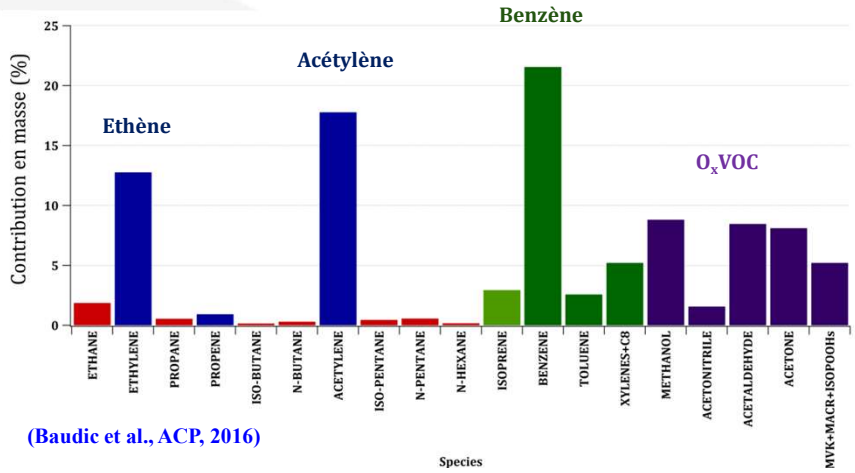


Importance de nouvelles espèces comme précurseurs d'AOS:
phénols, **furanes (2-méthylfurane)** et **HAP (Naphtalène)** **(Bruns et al., ACP, 2016)**

21/43

Profil COV indicatif du chauffage au bois

Profil de spéciation basé sur un nombre limité de données (1 essai)



(Baudic et al., ACP, 2016)

Profil chimique principalement caractérisé par la présence de :

- **Alcènes légers (éthylène) + Acétylène**
- Quelques **aromatiques** (benzène, xylènes)
- **Composés oxygénés** (méthanol, acétaldéhyde, acétone)

22/43

Conclusions Partie I

Espèces majoritaires: ***iso*pentane, toluène, alcènes légers…**
Cohérence du profil avec la littérature et les données d'inventaire

Profil tunnel = **∑ Echappements automobiles + Evaporation des essences**

Espèces majoritaires:
alcènes légers, benzène, OVOC, quelques **précurseurs d'AOS**

Limitation dans l'interprétation quantitative de ce profil

Espèces majoritaires: **alcanes légers (C_2H_6, C_3H_8)**

Profils de spéciation comme **empreinte chimique de référence**
=> Identification et Interprétation des résultats de type PMF

23/43

PARTIE II

CARACTÉRISATION DES SOURCES DE COV À PARTIR D'UNE ANNÉE DE MESURES AMBIANTES À PARIS

Objectifs et Stratégies scientifiques

ANALYSE DESCRIPTIVE

1. Documenter les **niveaux de concentrations** et la **variabilité temporelle (diurne et saisonnière)** des COV (HCNM + COVO)

UTILISATION D'UN OUTIL STATISTIQUE SOURCE-RECEPTEUR

2. **Déconvoluer et quantifier** les sources majeures de COV à Paris

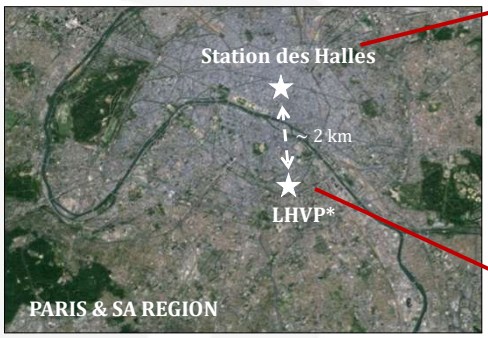
- ***Identification*** *des sources ambiantes à l'aide des empreintes chimiques acquises en champ proche*
- *Description des* ***variations temporelles*** *des facteurs identifiés*
- *Détermination de la* ***contribution relative (annuelle, saisonnière, mensuelle)*** *des sources*

ANALYSES CPF & POLAR PLOTS

3. Déterminer **l'origine géographique** des sources

25/43

Une année de mesures ambiantes COV (2010)



15/01 – 16/02 (Prog. MEGAPOLI/Hiver-LHVP)
24/03 – 22/11 (Prog. FRANCIPOL)

Données AIRPARIF

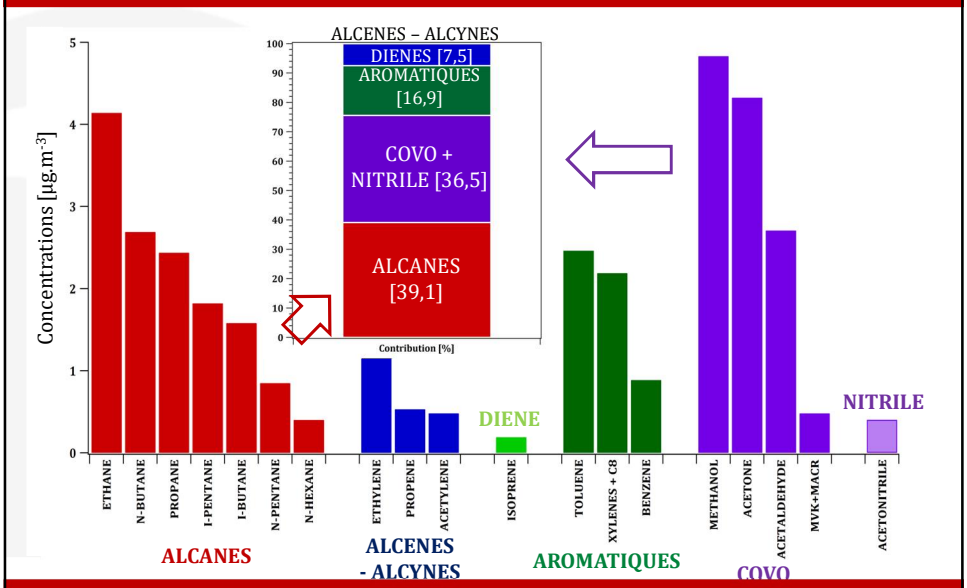
GC-FID (COV)
Mesures NO, NO_2, O_3

PTR-MS (COV)
Mesures CO, BC, NO_x

* LHVP : Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris → SPSE (Service Parisien de Santé Environnementale) localisé dans le XIIIème arrondissement.

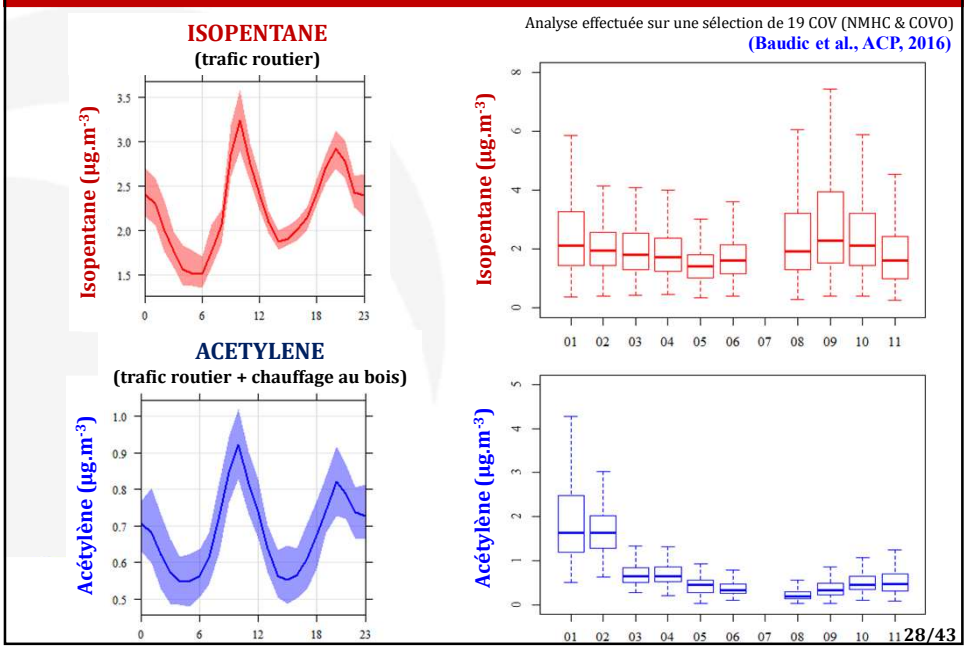
26/43

Teneurs médianes annuelles mesurées à Paris (2010)



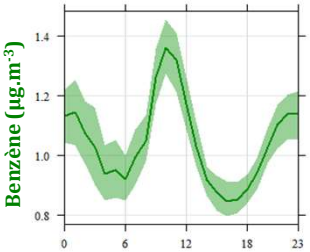
Importance du poids des COVO sur la masse totale COV mesurée

Variabilités temporelles des COV

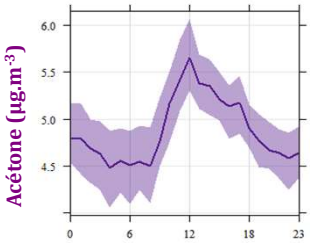


Variabilités temporelles des COV

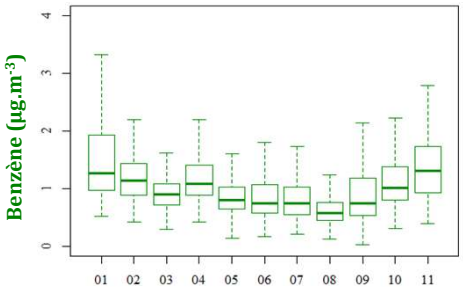
BENZENE
(trafic routier + chauffage au bois)

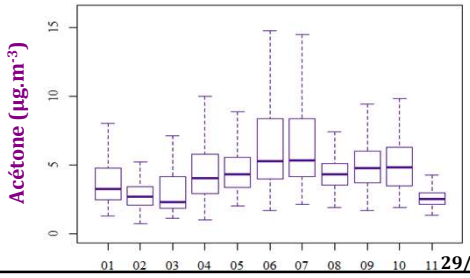


ACETONE
(origine anthropique + biogénique)



Analyse effectuée sur une sélection de 19 COV (NMHC & COVO)
(Baudic et al., ACP, 2016)





29/43

Le modèle Positive Matrix Factorization (PMF, EPA)

(Méthode développée par **Paatero P. et Tapper U., 1994**)

X = F x G + E

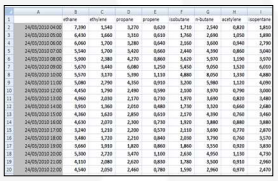
MATRICE RESIDUELLE (part non expliquée par le modèle)

DONNEES ENTREE

NOMBRE D'ECHANTILLONS
***n* = 6 446 (1h)**
15/01 – 22/11/2010

ESPECES CHIMIQUES
***m* = 19 COVs**

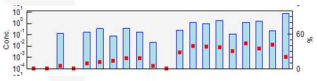
MATRICE ENTREE



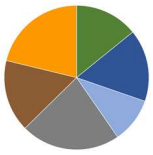
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		ethane	éthylène	propane	propène	isobutane	n-butane	acétylène	cispentène
2	24/03/2010 04:00	7,200	1,540	3,270	0,620	1,710	2,240	0,820	1,850
3	24/03/2010 05:00	6,430	1,660	3,310	0,610	1,760	2,690	1,050	1,890
4	24/03/2010 06:00	6,060	1,700	3,280	0,640	2,050	3,000	0,940	2,790
5	24/03/2010 07:00	5,540	1,700	3,420	0,660	2,440	4,590	0,860	3,040
6	24/03/2010 08:00	5,090	2,380	4,270	0,860	3,620	5,970	1,190	3,970
7	24/03/2010 09:00	5,670	3,440	6,080	1,250	5,450	9,050	1,530	6,010
8	24/03/2010 10:00	5,570	3,170	5,590	1,110	4,880	8,050	1,330	4,880
9	24/03/2010 11:00	5,080	2,790	4,550	0,910	3,200	5,980	1,110	4,090
10	24/03/2010 12:00	4,450	1,790	2,490	0,590	2,030	3,970	0,790	3,000
11	24/03/2010 13:00	4,060	2,030	2,170	0,730	1,970	3,690	0,810	3,480
12	24/03/2010 14:00	3,910	1,360	2,010	0,680	1,730	3,320	0,660	2,680
13	24/03/2010 15:00	4,260	1,610	2,830	0,910	2,170	4,390	0,760	3,460
14	24/03/2010 16:00	4,630	2,070	2,300	0,730	1,910	3,880	0,880	3,080
15	24/03/2010 17:00	3,240	1,210	2,200	0,570	2,310	5,690	0,770	2,870
16	24/03/2010 18:00	3,480	1,710	2,210	0,840	2,010	3,790	0,760	3,570
17	24/03/2010 19:00	3,660	1,910	1,820	0,860	1,860	3,550	0,810	3,830
18	24/03/2010 20:00	3,300	2,210	3,470	1,100	2,610	4,950	1,130	4,790
19	24/03/2010 21:00	4,110	2,080	2,620	0,830	1,780	3,500	0,910	2,960
20	24/03/2010 22:00	4,140	2,050	1,840	0,780	1,590	2,960	0,870	2,470

DONNEES INCERTITUDES
(LoD + *u*)

MATRICE PROFILS DE SPECIATION



MATRICE CONTRIBUTIONS SOURCES



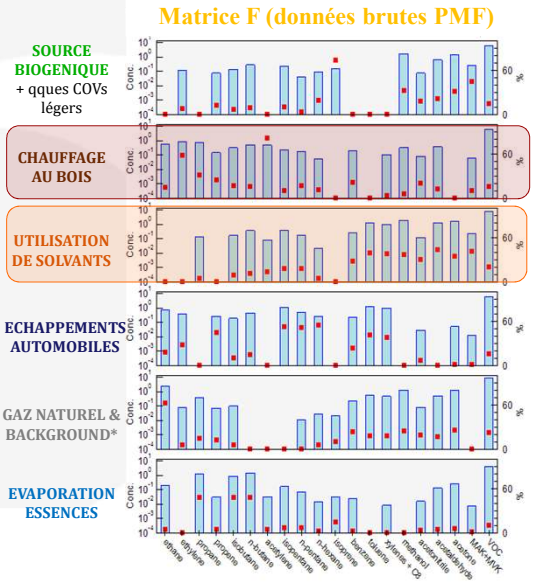
MATRICES SORTIE

DONNEES ADDITIONNELLES (TRACEURS)
CO, NO, NO_2, BC, météo…

Choix du nombre de facteurs optimal = Processus itératif
(phases d'apprentissage, optimisation des critères de sélection, identification géophysique)

Profils de spéciation des facteurs PMF

Solution optimale considérée : 6 facteurs/sources



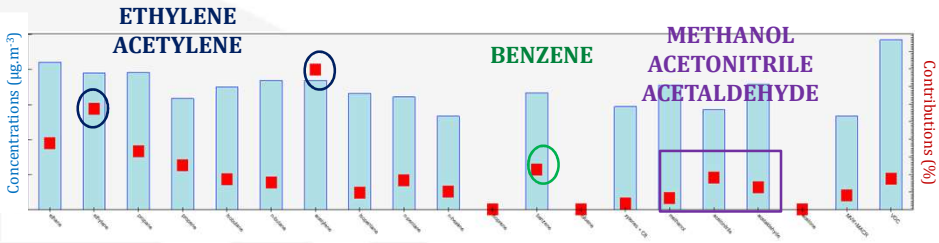
Identification des facteurs à l'aide de la **littérature** et à partir **des empreintes chimiques acquises en champ proche:**

- **Mesures Tunnel**
- **Mesures Feux de bois**
- **Mesures Gaz Naturel domestique**

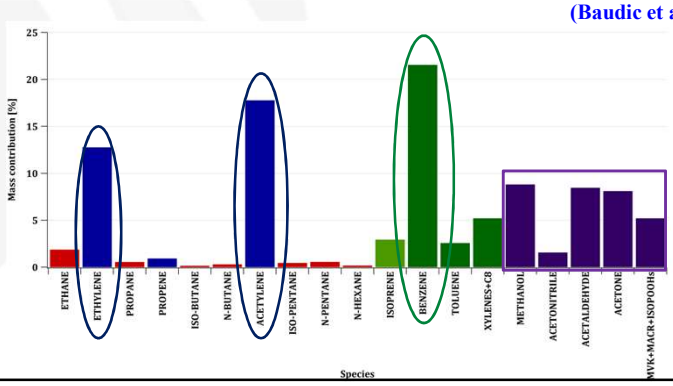
(Baudic et al., ACP, 2016)

* Background : Bruit de fond atmosphérique

Empreinte chimique du chauffage au bois

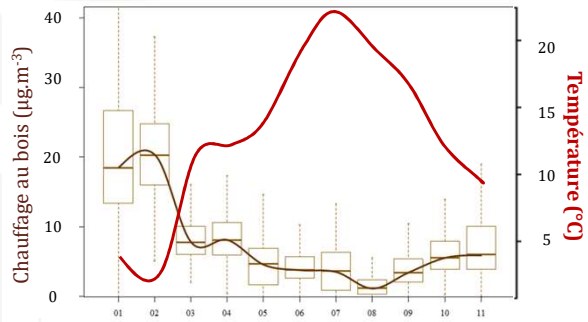


(Baudic et al., ACP, 2016)



Variabilités temporelles de la source Chauffage

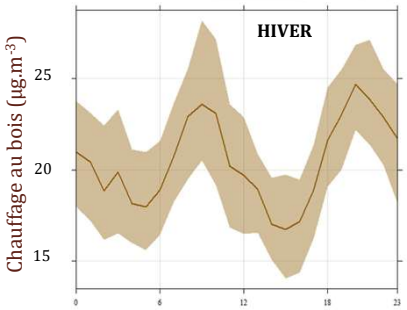
(Baudic et al., 2016)

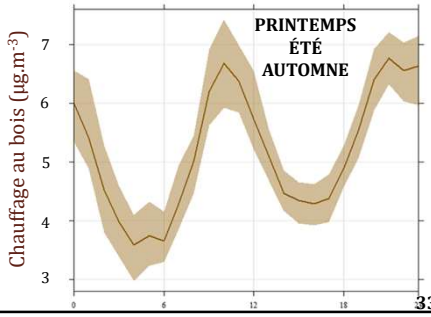


Cycle saisonnier fortement **marqué en hiver**

Anti corrélation marquée avec la **température** (R = -0,56)

Profil diurne **« double vague »** avec un pic matin et soir



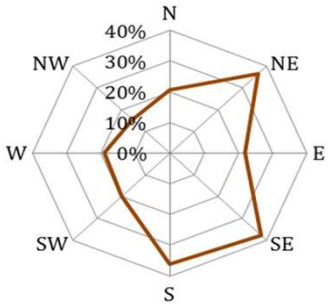


33/43

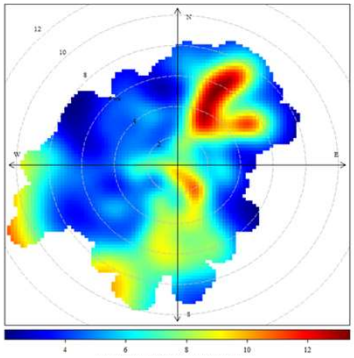
Répartition spatiale du facteur Chauffage

Source d'origine locale et régionale (Île-de-France et alentours)

ANALYSE CPF
(Fonction de Probabilité Conditionnelle)
(75ème percentile)



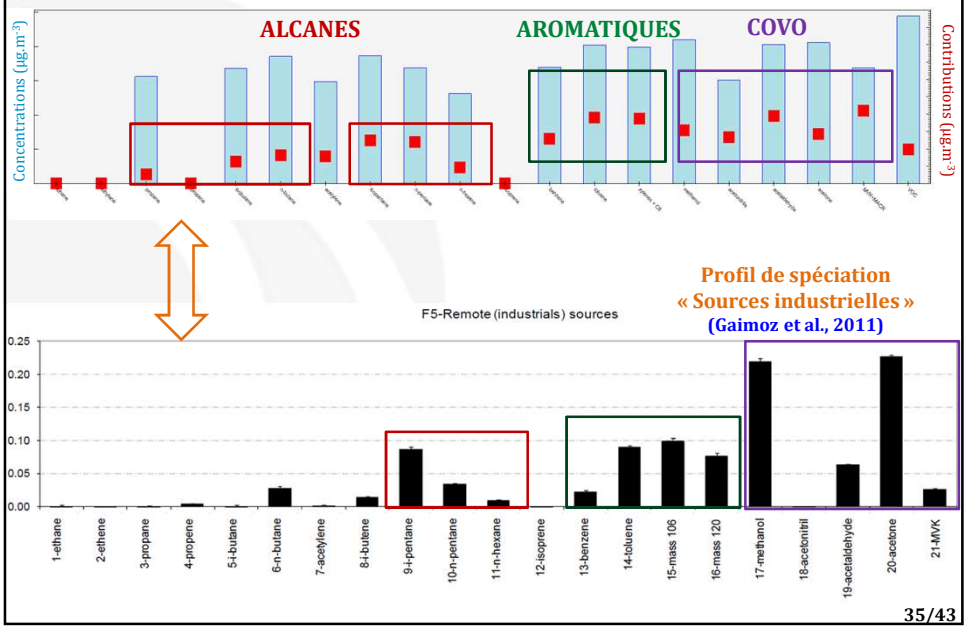
ANALYSE
POLAR PLOT



Contributions Chauffage au bois (µg.m-3)

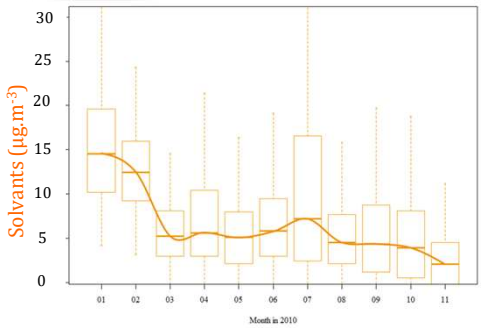
34/43

Signature chimique en COV des solvants



35/43

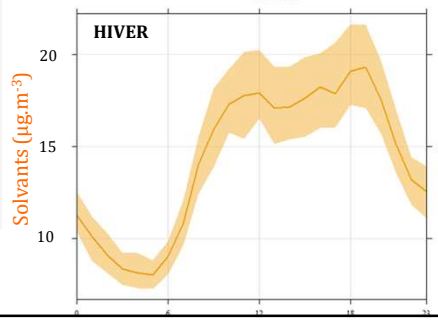
Variabilités temporelles de la source Solvants

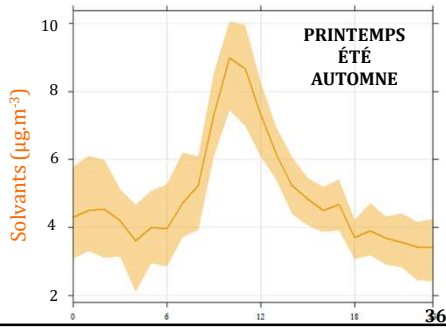


Cycle saisonnier plutôt **marqué en hiver**

Profil diurne **différent en hiver**
comparé aux autres saisons
[Emissions (pratiques d'utilisation), chimie, météorologie, dynamiques atmosphériques]

(Baudic et al., 2016)



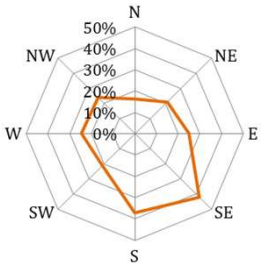


36/43

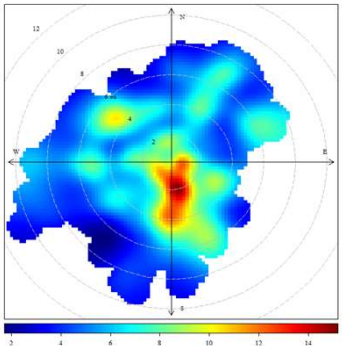
Répartition spatiale du facteur Solvants

Contributions de cette source en provenance des
secteurs Sud et Sud-Est

ANALYSE CPF
(75ème percentile)



ANALYSE POLAR PLOT

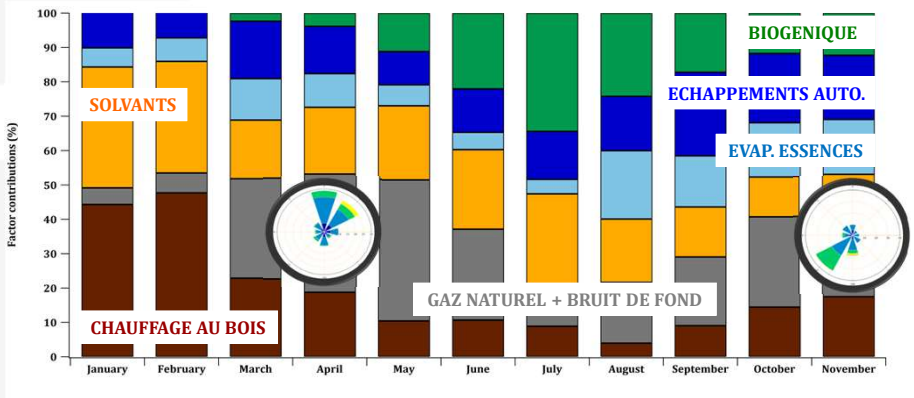


Contributions Solvants (µg.m^{-3})

37/43

Variabilité saisonnière des sources modélisées

(Baudic et al., ACP, 2016)



✓Contribution globalement stable de la source trafic routier, avec un **maximum à l'automne** (Bressi et al., 2014 -- Petit et al., 2015)

✓Contribution de la source biogénique maximale en **été (~ 30 %)**

✓Source chauffage au bois significative en **hiver (~ 50 %)**

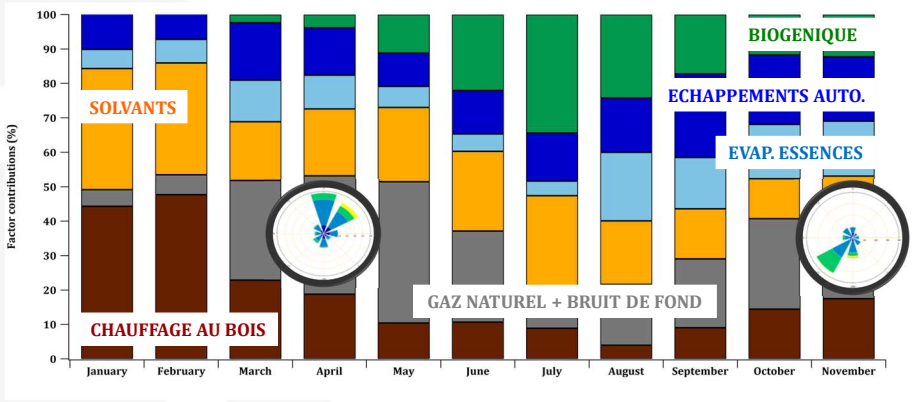
✓Contribution de la source solvants maximale en **hiver** et en juillet

✓Source mixte *Gaz naturel + Bruit de fond* max. au **printemps (N-NE, imports continentaux)** et à **l'automne (S-SE, utilisation du chauffage domestique)**

38/43

Variabilité saisonnière des sources modélisées

(Baudic et al., ACP, 2016)



✓Contribution globalement stable de la source trafic routier, avec un **maximum à l'automne** (Bressi et al., 2014 -- Petit et al., 2015)

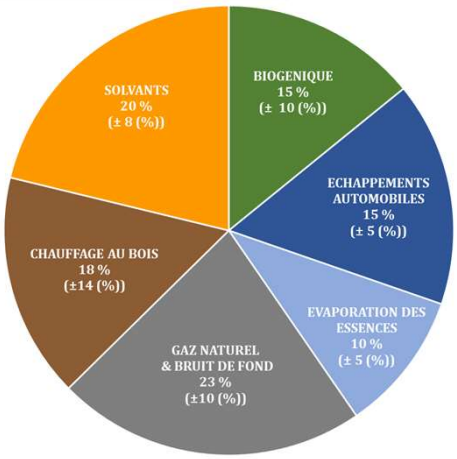
✓ Contribution de la source biogénique maximale en **été (~ 30 %)**

✓Source chauffage au bois significative en **hiver (~ 50 %)**

✓Contribution de la source solvants maximale en **hiver** et en juillet

Variabilité des sources modélisées contrôlée par une combinaison de facteurs (émissions, réactions chimiques, météorologie, dynamiques atmosphériques)

Contributions moyennes des sources de COV à Paris en 2010



- **Le trafic routier (∑ Echappements automobiles & Evaporation des essences) apparaît comme la principale source de COV à Paris (~ 30%)**
- **La source *Gaz naturel* n'a pas pu être correctement isolée du *Bruit de fond* (23 %)**
- **Source industrielle : 1/5 des émissions COV**
- ***Chauffage au bois* résidentiel: 18 %**
- **Source biogénique : 15 % (Poids prépondérant des COVO)**

40/43

PARTIE III

EVALUATION DES CONTRIBUTIONS DE SOURCES DE COV

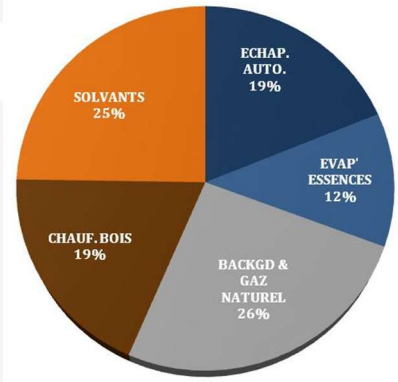
⇒ Comparaison avec **l'inventaire d'Airparif (2010)** et avec **la littérature**

⇒ Evaluation des sources en termes de
potentiel de formation de composés secondaires

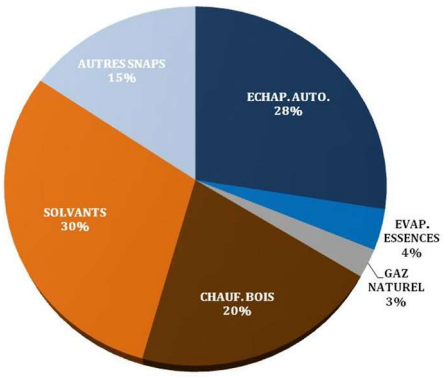
Comparaison avec l'inventaire d'Airparif (2010)

** Comparaison uniquement réalisée à partir des sources anthropiques existantes*

OBSERVATIONS*
(NOTRE ETUDE)



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



Similitudes entre observations et inventaire :
- Source *« Trafic Routier »* **(30 %)**
- Source *« Chauffage au bois »* **(20 %)**

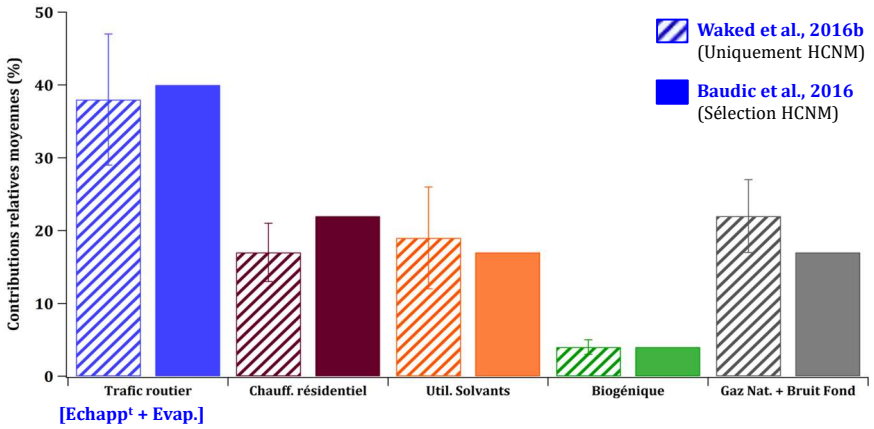
Disparités observées :
- % *« Echappements »* & *« Evaporation » (inv.)*
- Source mixte : le *« Bruit de fond »* n'est pas considéré dans l'inventaire (3 % vs. 26 %)
- **Source *« Solvants »***

Représentativité de notre étude ?

42/43

Comparaison des résultats PMF à l'échelle pluriannuelle (2005-2013)

Etude de **Waked et al. (2016b):** Répartition des différentes sources d'HCNM, par application du modèle PMF, à partir d'un jeu de **mesures pluriannuelles d'Airparif (2005-2013).**

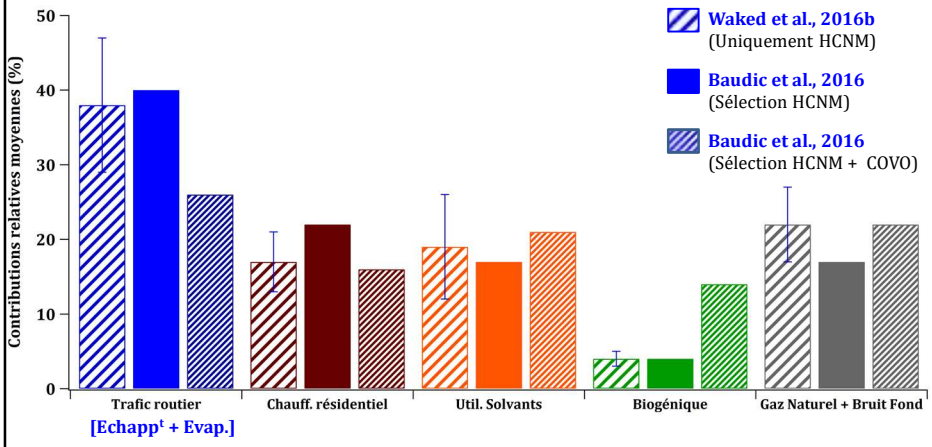


Bonne cohérence entre les deux études
= Représentativité de nos résultats

43/43

Comparaison des résultats PMF à l'échelle pluriannuelle (2005-2013)

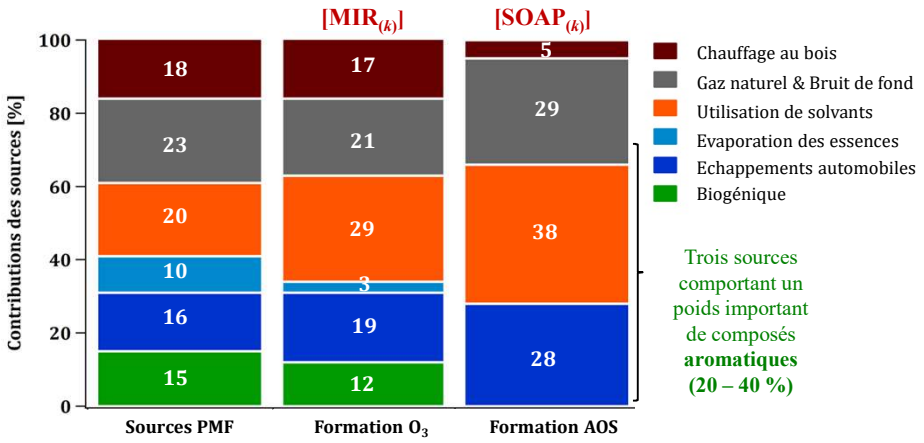
Etude de **Waked et al. (2016b):** Répartition des différentes sources d'HCNM, par application du modèle PMF, à partir d'un jeu de **mesures pluriannuelles d'Airparif (2005-2013).**



Apports significatifs des COVO aux sources modélisées pour
les sources <u>biogénique, solvants et Gaz Naturel + Bruit de fond</u>

44/43

Implication potentielle des sources sur la formation de composés secondaires (O_3, AOS)



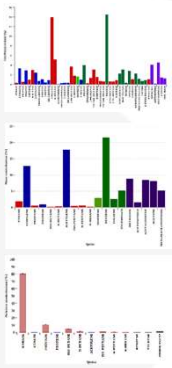
⇒ **Contribution significative des sources «Utilisation des solvants», « Gaz naturel & Bruit de Fond » et « Echappements automobiles » au regard de la formation de composés secondaires (O_3 et AOS)**

45/43

CONCLUSIONS [1/3]

Caractérisation des sources majeures de COV en région IDF

OBJ.1 : Détermination de 3 profils de sources anthropiques à partir de mesures *en champ proche*



Elaboration de la composition chimique en COV des sources **trafic routier**, **chauffage au bois** et **gaz naturel**

Etude comparative globalement cohérente avec les données existantes et les inventaires d'émissions

MAIS …

Différences recensées entre observations et inventaire s'expliquant par :
⇒ Utilisation d'une matrice de spéciation trop ancienne ?
⇒ **Trafic**: Parc roulant/Conditions de conduite… ;
⇒ **Feux de bois**: Type de bois brûlé/Régime de brûlage…;
⇒ Utilisation de facteurs d'émissions moyens

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., and Chevallier,F.: Atmospheric measurements of ratios between CO2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 14, 12871–12882, doi:10.5194/acp-14-12871-2014, 2014.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds(VOCs) in the Paris megacity (France), Atmos. Chem. Phys., 16, 11961-11989, 2016.

Assan, S., Baudic, A., Guemri, A., Ciais, P., Gros, V. and Vogel, F. R. : Characterisation of a Cavity Ring Down Spectrometer for in-situ observations of $\delta^{13}CH_4$ and C_2H_6 at industrial sites, in preparation for AMT Journal, 2016.

39/43

CONCLUSIONS [2/3]

Caractérisation des sources majeures de COV en région IDF

OBJ.2 : Caractérisation sur une année des principales sources de COV ambiantes à Paris

Etude inédite : **Saisonnalité** des COV(O) en mégapole parisienne

Niveaux ambiants: Large dominance des **COVO (> 33 %)**

Identification de **6 principales sources de COV**
(1 source biogénique, 1 source mixte et 4 sources anthropiques uniques)
(Baudic et al., 2016)

⇒ **Trafic routier**: source dominante de COV à Paris
⇒ **Feux de bois**: source significative en hiver (50 %)
⇒ **Biogénique**: source importante en été (30 %)

Etude **PMF plus robuste** à l'aide des observations à la source

Etude **COV cohérente** avec les aérosols
(Bressi et al., 2014; Petit et al., 2015, Beekmann et al., 2016)

40/43

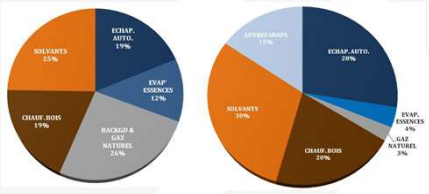
CONCLUSIONS [3/3]

Caractérisation des sources majeures de COV en région IDF

OBJ.3 : Evaluation indépendante des sources d'émissions identifiées

Source **Utilisation de Solvants**: Source réactive participant fortement à la formation de composés secondaires (O_3 et AOS)

Cohérence/Pertinence de notre étude PMF COV 2010 avec les études menées à long terme
(Waked et al., 2016b)



Bon accord entre les observations et les inventaires Airparif pour les sources **trafic routier** et **chauffage au bois**

Différences significatives observées entre la part des échappements et des évaporations des essences.

41/43

PERSPECTIVES

PERSP. (à court terme): Evaluation plus approfondie des inventaires d'émissions

Thèse H. Petetin: Identification des **forces** et des **faiblesses** du modèle de prévision de qualité de l'air d'Airparif (modèle de chimie-transport CHIMERE)

Améliorations inventorielles
(Source Solvants : temporalisation et facteurs d'abattement)

Réutilisation de la base de données existantes pour appréciation des inventaires d'émissions
Comparaisons espèces observées/modélisées
Retour critique sur les inventaires d'émissions
(en cours de réalisation avec Airparif)

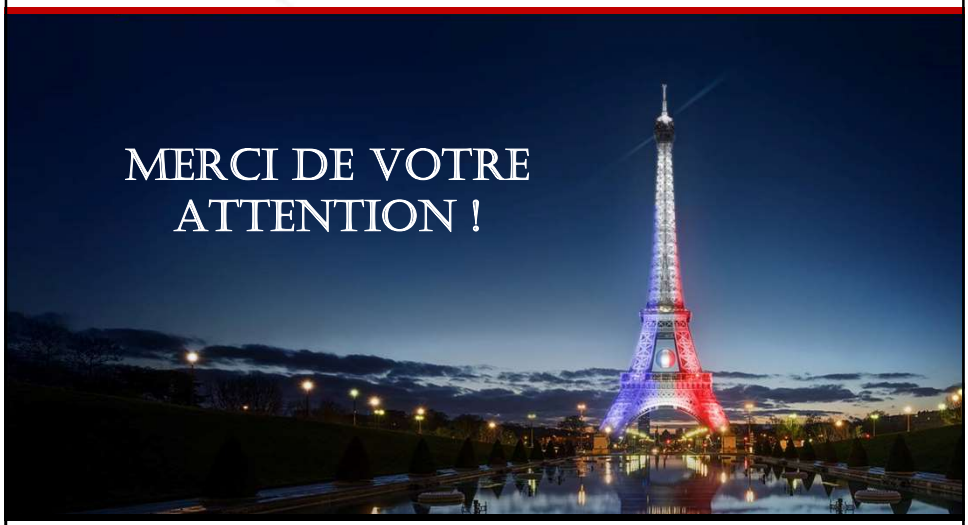
PERSP.2: Mesures additionnelles *en champ proche*

Trafic Routier: Déconvolution des sources Echappements automobiles (Part respective Diesel/Essence) et Evaporation des essences par application d'un modèle source-récepteur

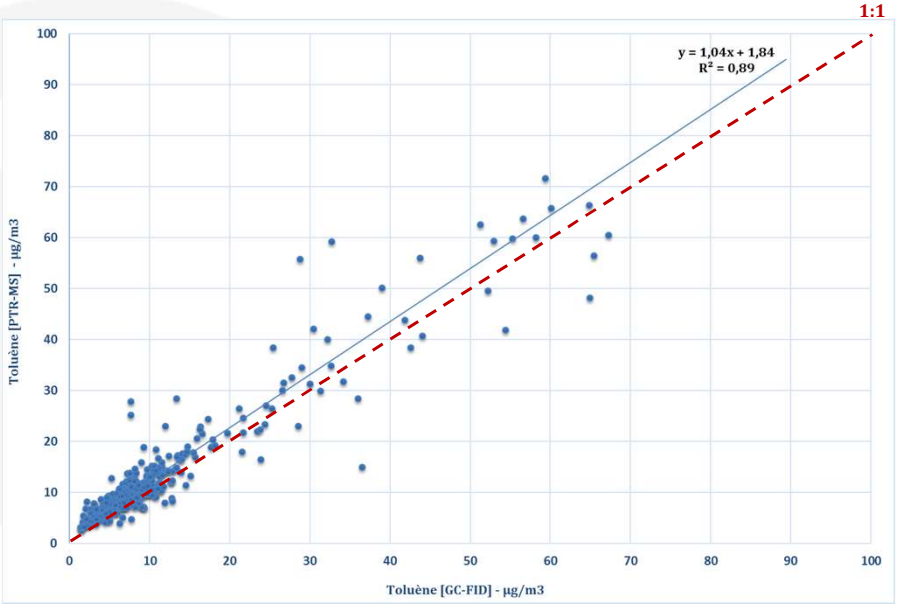
PERSP.3: Affranchissement des limitations du modèle PMF

Utilisation de contraintes pour (1) déconvoluer toute source mixte et (2) évaluer l'impact des profils de spéciation sur les résultats modélisés (du type CMB)

42/43

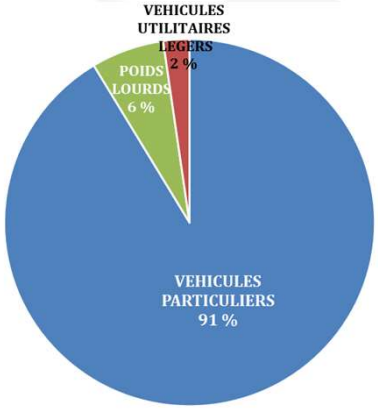


TUNNEL = Intercomparaison Toluène (GC-FID & PTR-MS)

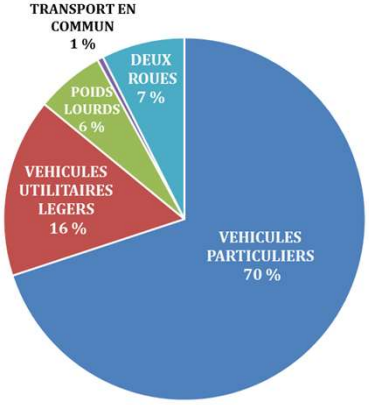


Répartition du Parc Roulant Tunnel - PARIS

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

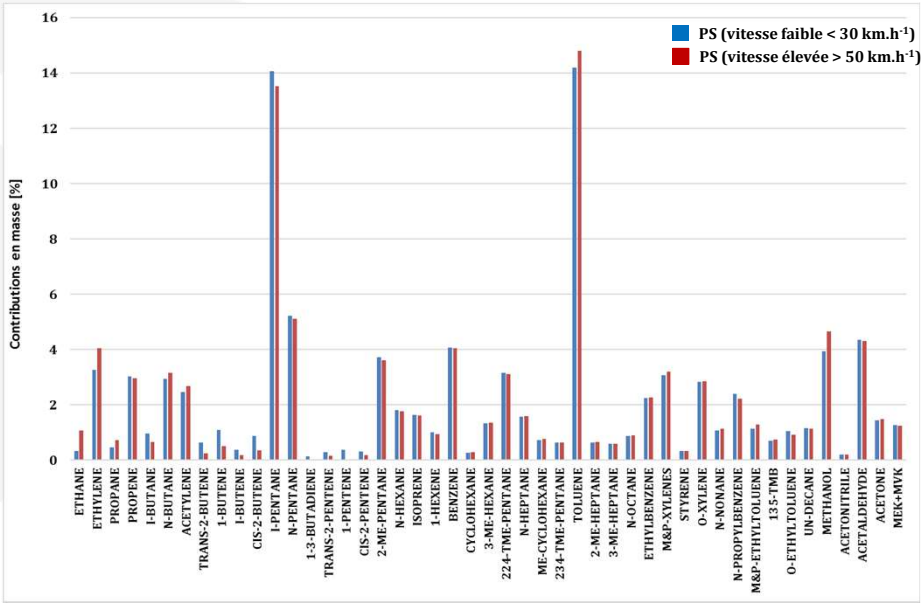


TUNNEL GUY MÔQUET
[DRIEA, 2012]



PARIS INTRA-MUROS
[Airparif, 2014]

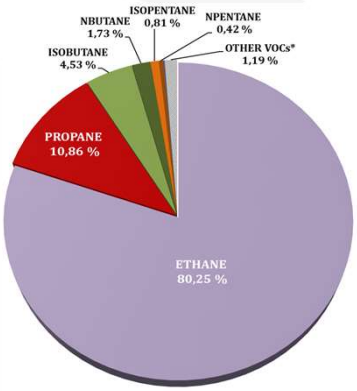
Impact des conditions de trafic (vitesse ?) sur les résultats de spéciation



Mesures additionnelles -- Gaz naturel

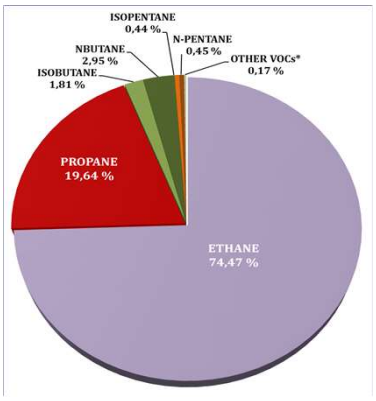
Paris

Conduit domestique gaz naturel



Royaume-Uni

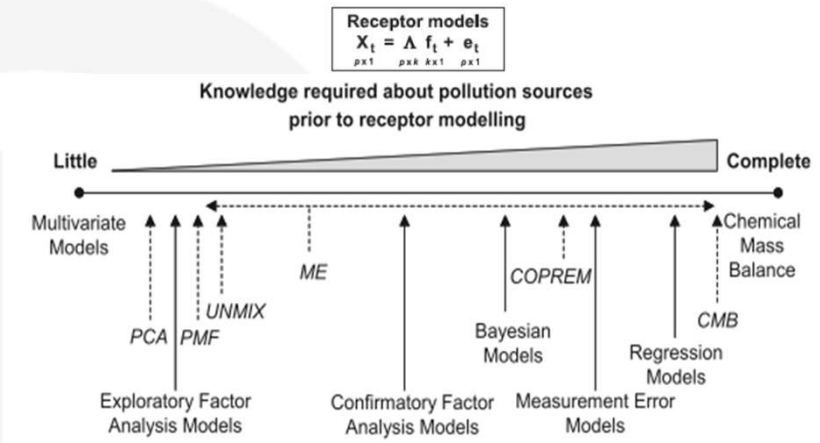
Site compression, stockage et distribution gaz naturel



Famille chimique majoritaire : alcanes légers (éthane, propane)
Contributions légèrement différentes entre Paris et Royaume-Uni (6 – 10 %)
⇨ Origine différente du gaz naturel importé

* Comprend des alcanes plus lourds (e.g. cyclopentane/hexane, diméthyl butanes) et butènes en faible proportions.

Modèles *Source-Récepteurs*

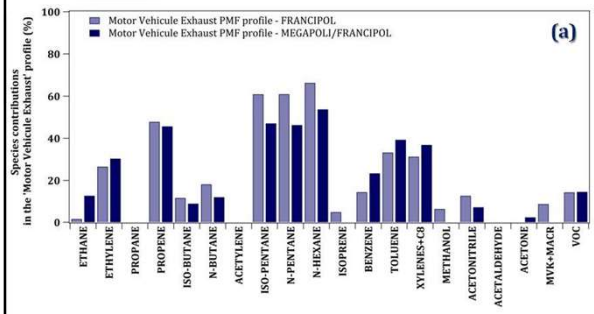


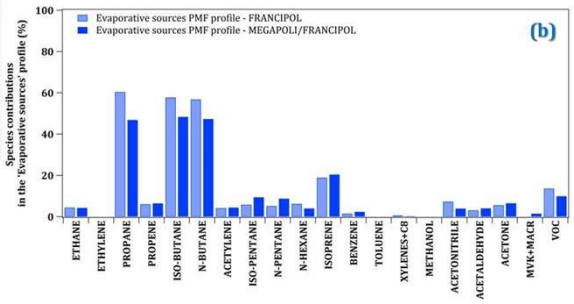
(Viana et al., 2008)

Jeu de données initial

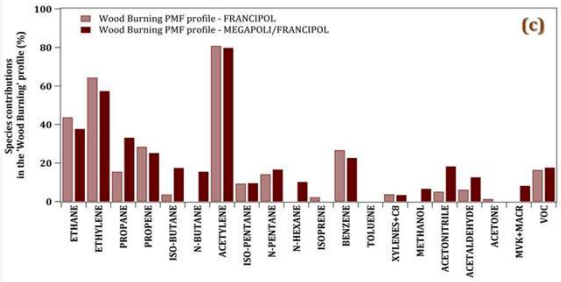
19 COVs SELECTION	ALCANES	*Éthane, propane, iso/n-butane, iso/n-pentane, n-hexane*
	ALCENES	*Ethylène, propène*
	ALCYNES	*Acétylène*
	DIENES	*Isoprène*
	AROMATIQUES	*Benzène, toluène, xylènes + C_8*
	ALCOOLS	*Méthanol*
	NITRILES	*Acétonitrile*
	ALDEHYDES	*Acétaldéhyde*
	CETONES	*Acétone*
	ENONES	*MVK+MACR*
Nb Points d'Observations	6 446 PO à résolution temporelle d'une heure	
Concentrations	Estimées en $\mu g.m^{-3}$	
Impact des valeurs manquantes sur l'ensemble du jeu de données compris entre 21% (Composés mesurés par PTR-MS) et 54% (Isoprène)		

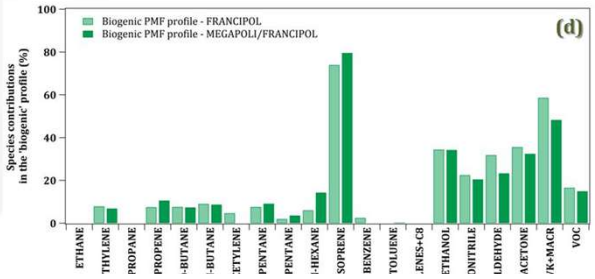
Représentativité des sites [1/3]



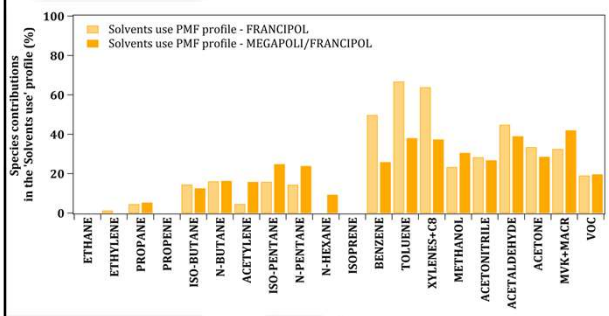


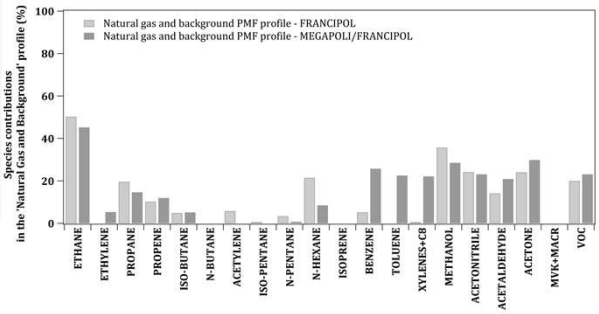
Représentativité des sites [2/3]





Représentativité des sites [3/3]





LoD & Incertitudes associées

Espèces chimiques	LD_MEGAPOLI (µg/m3)	LD_FRANCIPOL (µg/m3)	Incertitude analytique
Ethane	0,025	0,024	15,00 %
Ethène	0,023		
Propane	0,037		
Propène	0,035		
Isobutane	0,048		
N-butane	0,048		
Acétylène	0,022		
Isopentane	0,060		
N-pentane	0,060		
N-hexane	0,013		
Isoprène	0,024		20,00 %
Benzène	0,071		
Toluène	0,240		
Xylènes + C8	0,259		
Méthanol	0,317	0,330	
Acétonitrile	0,068	0,084	
Acétaldéhyde	0,167		
Acétone	0,092	0,118	
MVK + MACR	0,020		

Implantation Données PMF

Matrice de concentrations

⇨ **JEU DE DONNEES INITIAL**
Valeurs manquantes -999.000 automatiquement substituées par la médiane (concentrations) et par 4*médiane (incertitudes)

Matrice d'incertitudes

⇨ **Connaissance des LIMITES DE DETECTION et des INCERTITUDES ANALYTIQUES utilisées**

Deux principales conditions opératoires :

Concentrations > LD

Incertitude spécifique calculée à partir de l'algorithme :

$$Unc = \sqrt{(Error\ Fraction \times concentration)^2 + (0.5 \times MDL)^2}$$

(EPA PMF 5.0 Fundamentals & User Guide, 2014)

Concentrations < LD

** Valeurs = LD/2
(Hopke, 2000 ; Brown, 2007)

** $\varepsilon = 5/6 * LD$
(Polissar et al., 1998; Hopke, 2000 ; Brown, 2007)

Paramètres & Résultats techniques PMF (I)

JEU DE DONNEES INITIAL	Séquence temporelle enregistrée	15 janvier 2010 au 22 novembre 2010
	Nombre d'échantillons (*n*)	6 446 points d'observation (1h)
	Nombre d'espèces (*m*)	19 COVs
	Incertitudes*	0 % (Incertitude optionnelle – Extra Modeling Uncertainty)

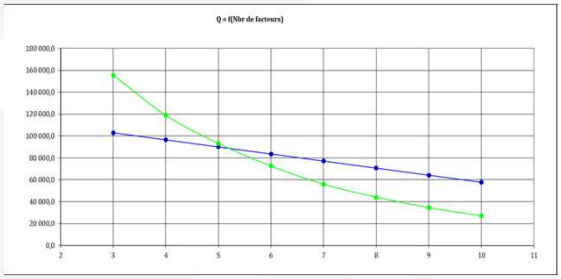
*Incertitudes additionnelles :

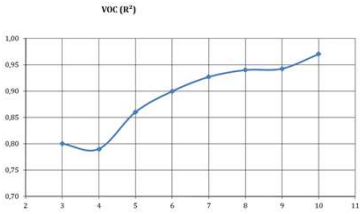
ESPECES CHIMIQUES	CATEGORIE	S/N (1H)
ETHANE	STRONG	4.3
ETHYLENE	STRONG	4.3
PROPANE	STRONG	3.9
PROPENE	STRONG	4.2
ISOBUTANE	STRONG	4.3
N-BUTANE	STRONG	4.3
ACETYLENE	STRONG	4.1
ISOPENTANE	STRONG	4.3
N-PENTANE	STRONG	4.2
N-HEXANE	STRONG	3.6
ISOPRENE	STRONG	1.7
BENZENE	STRONG	3.1
TOLUENE	STRONG	3.1
XYLENES + C8	STRONG	3.0
METHANOL	STRONG	3.1
ACETONITRILE*	WEAK	2.7
ACETALDEHYDE	STRONG	3.2
ACETONE	STRONG	3.2
MVK + MACR	STRONG	3.2
VOC (TOTAL VARIABLE)	WEAK (DEFAULT)	4.0

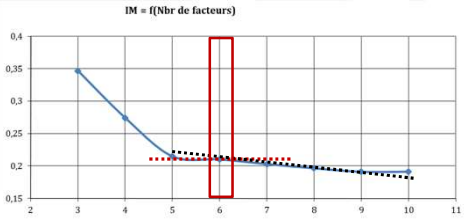
* Problème d'éventuelles contaminations locales

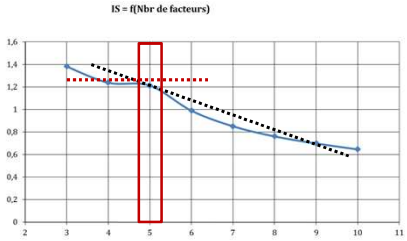
Choix du nombre de facteurs optimaux (p)

Simulations PMF effectuées entre 3 et 10 facteurs

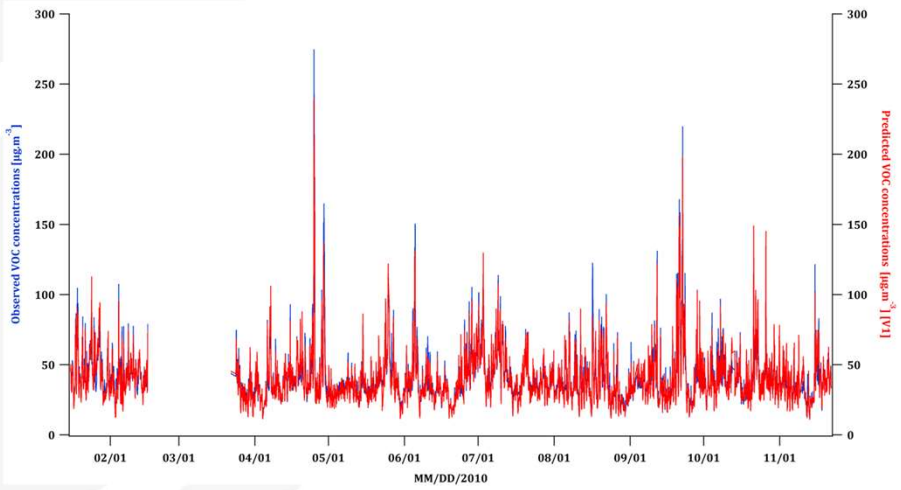




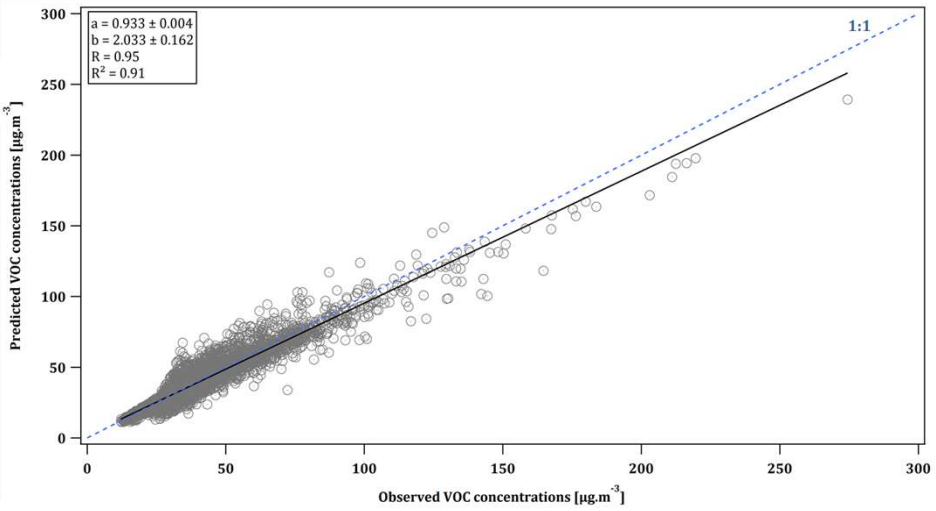




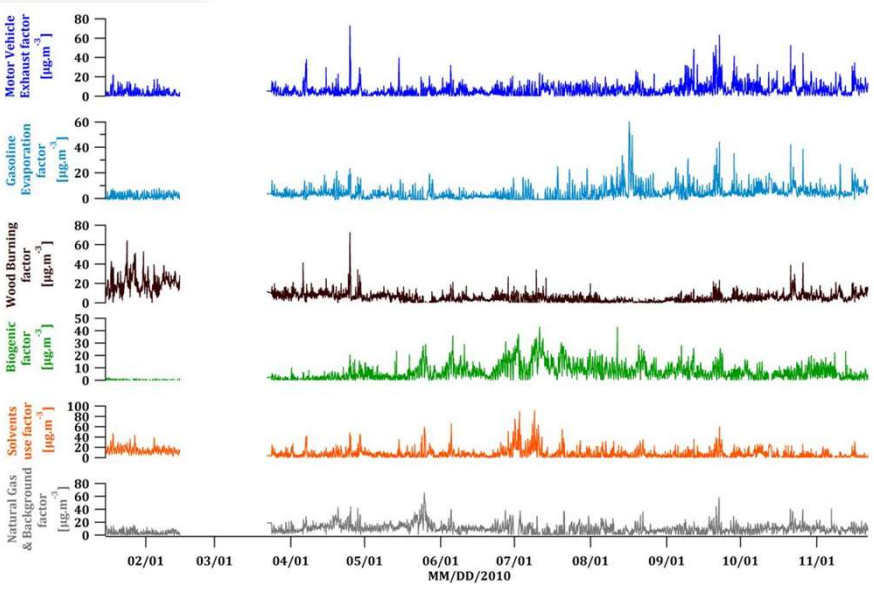
Concentrations COV observées & modélisées [1/2]



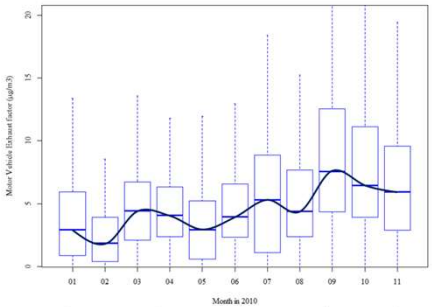
Concentrations COV modélisées *versus* observées [2/2]



Variabilités temporelles des sources modélisées



Facteur: Échappements automobiles

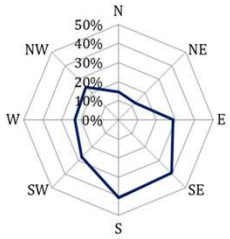


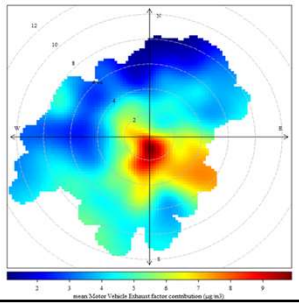
Cycle saisonnier légèrement **marqué à l'automne** [Cohérence avec **Bressi et al., 2014, Petit et al., 2015 et Waked et al., 2016**]

Profil diurne **« double vague »** avec un pic matin et soir (périodes de congestion)

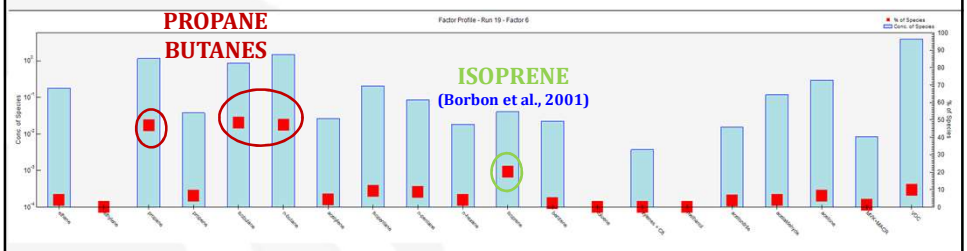
Bonne co-variation avec **NO, NO_2, CO et BC_{ff}** ($0,53 < r < 0,64$)

Source d'origine locale, en provenance des secteurs Sud et Sud-Est

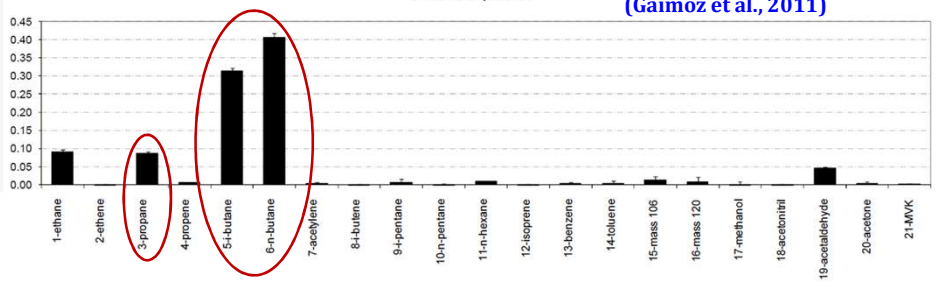




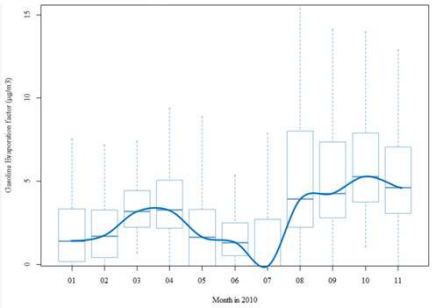
Composition chimique de l'évaporation des essences



Profil de spéciation « Evaporation des essences » (Gaimoz et al., 2011)



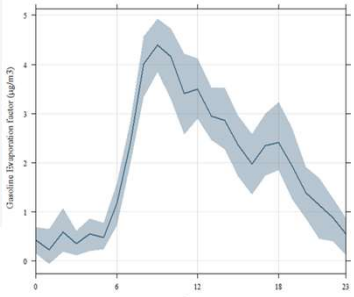
Variations temporelles



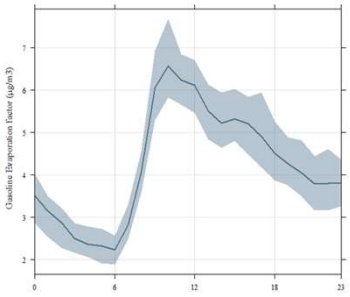
Variabilité saisonnière équivoque, légèrement **marqué à l'automne** en accord avec le cycle saisonnier des échappements automobiles (F1)

Profil diurne avec un **pic matinal** intense

Co-variation avec **NO** (R = 0,35)



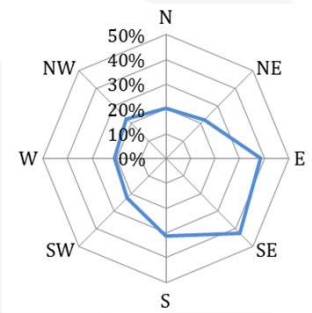
HIVER



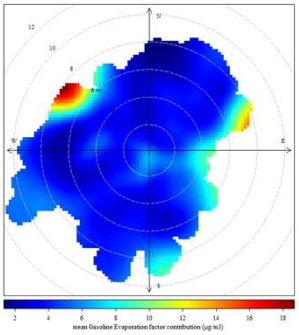
P-E-A

Variabilité spatiale

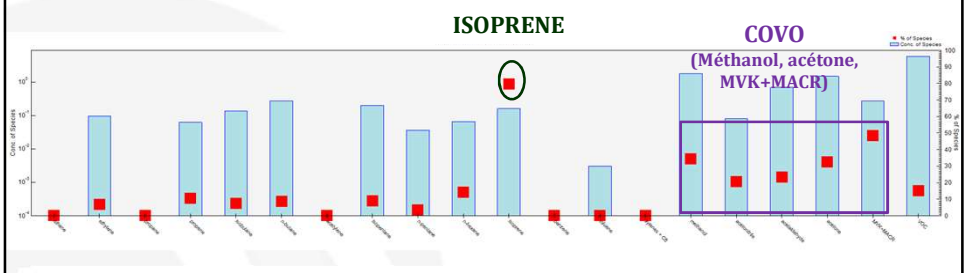
ANALYSE CPF
(75ème percentile)

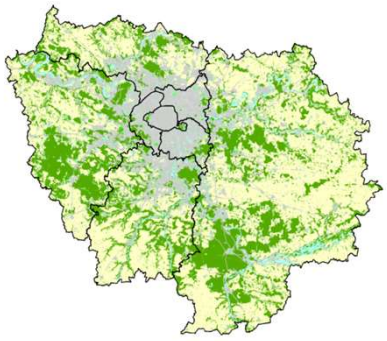


ANALYSE POLAR PLOT



Facteur: Source biogénique



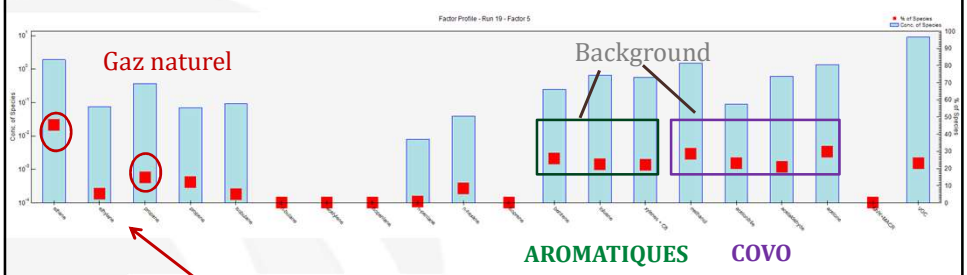


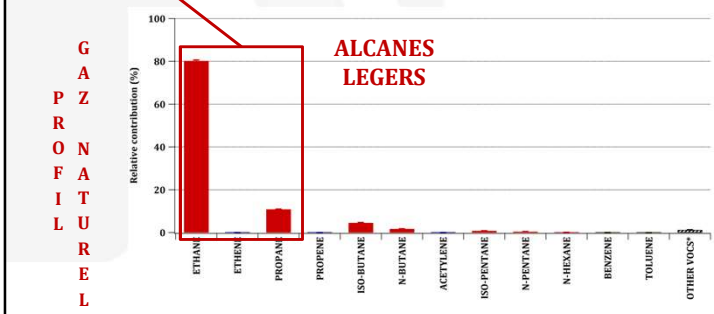
Cycle saisonnier fortement **marqué au printemps et en été**

Profil diurne dépendant de la **température (r > 0,7)** et du **rayonnement solaire (PAR)**

Emissions biogéniques en provenance des **secteurs Est et Sud-Ouest**, en **adéquation avec la localisation des principaux couverts forestiers** en IDF

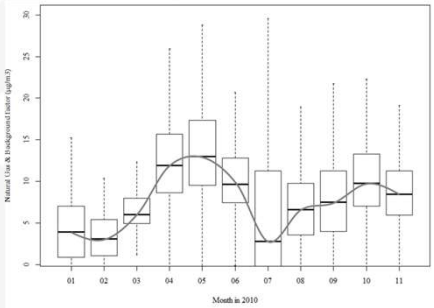
Composition chimique du facteur Gaz naturel & Bruit de fond





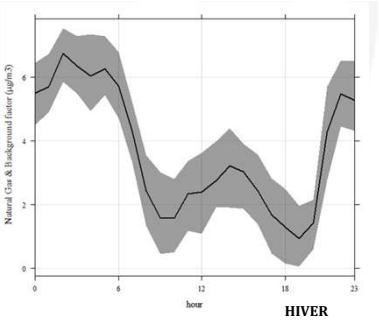
Profil constitué d'espèces à moyenne durée de vie

Variations temporelles

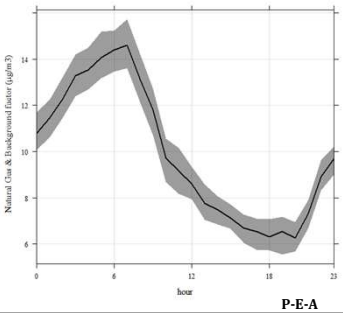


Cycle saisonnier **marqué au printemps et à l'automne**

Profil diurne basé sur la **variabilité journalière de l'éthane**



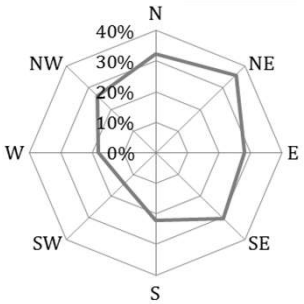
HIVER



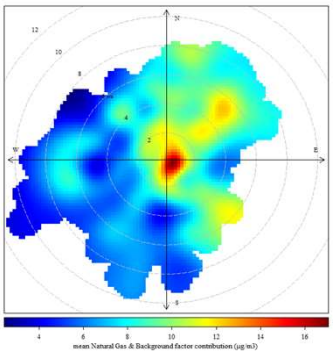
P-E-A

Variabilité spatiale

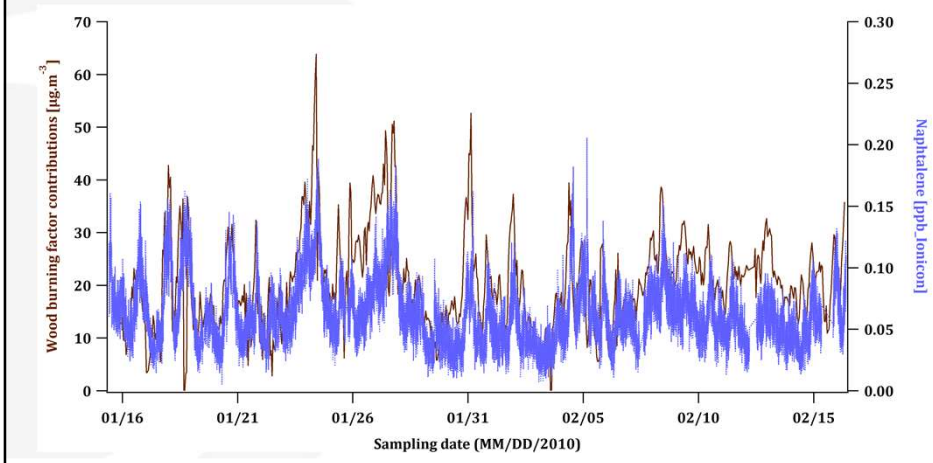
ANALYSE CPF
(75ème percentile)



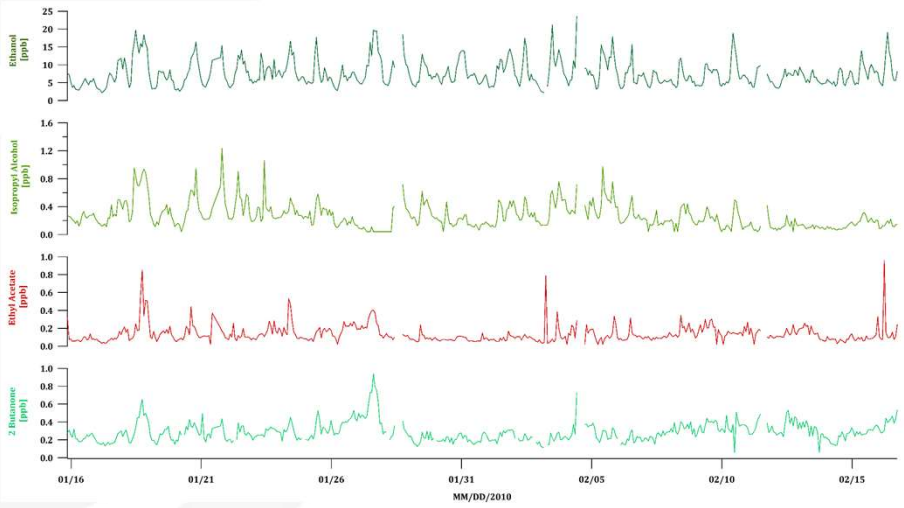
ANALYSE POLAR PLOT



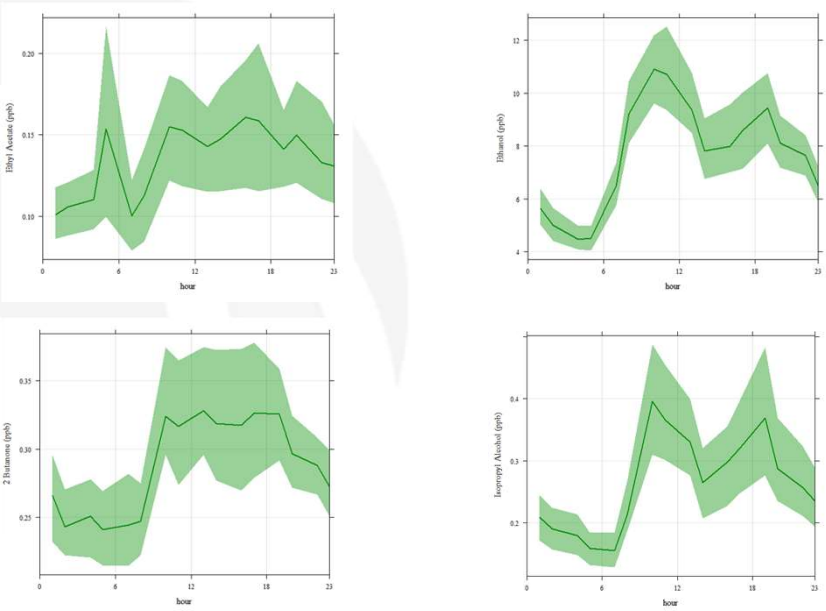
WOOD BURNING – NAPHTALENE (*m/z* 129.0)



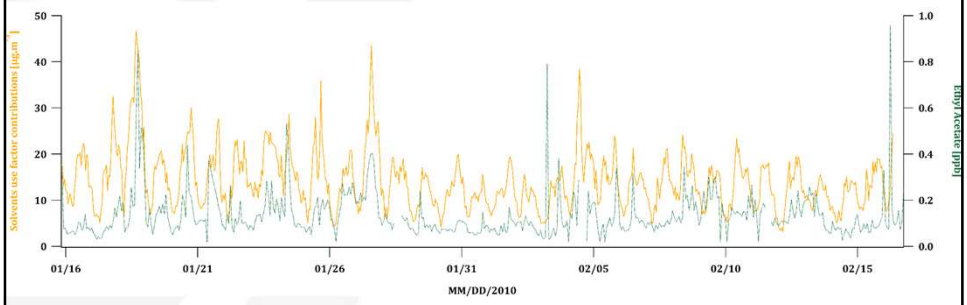
TIME VARIATION – OVOC (EMD)



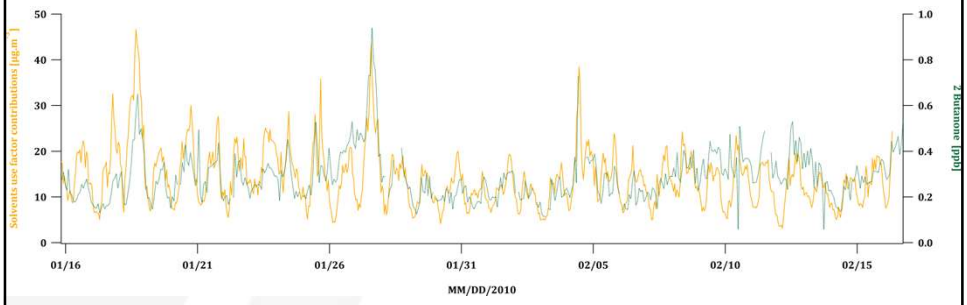
OVOC (GC-MS) / JAN.-FEB.



SOLVENTS USE – ETHYL ACETATE



SOLVENTS USE – 2 BUTANONE



CARACTERISTIQUES DE L'INVENTAIRE 2010

- **2005-2010 : Changements notables dans les inventaires à la fois d'ordre quantitatif et qualitatif**

✓ **Nouvelle méthodologie adoptée - Inventaire 2010 privilégié**

1/ Emissions liées au trafic routier : meilleure représentation des véhicules deux roues et plus d'émissions des poids-lourds

2/ Emissions liées à l'utilisation de solvants : baisse en raison de l'utilisation de faibles EF et/ou application de facteurs d'abattement (suite au travail de Gaimoz et al., 2011).

✓ Etude inventorielle réalisée avec niveaux 1 et 2 des SNAPs

✓ Analyse restreinte aux 19 COV sélectionnés pour cette étude

Réactivité des sources modélisées

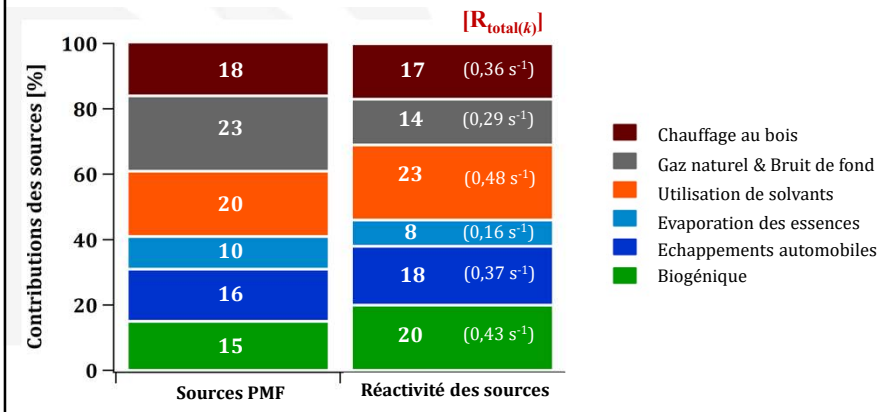
Sources les plus réactives

⇒ **Utilisation des solvants**
(Acétaldéhyde, 50 %; Aromatiques, 25 %)

⇒ **Source biogénique**
(Isoprène + Acétaldéhyde = 66 %)

Source la moins réactive

⇒ Source **Evaporation des essences**
(présence de gaz plus stables: Alcanes)



ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Caractérisation expérimentale et statistique des sources de Composés Organiques Volatils (COV) en région Île-de-France.

Mots clés : COV, Paris, Campagnes de mesures, Profils de source, Modèle PMF, Inventaires d'émissions.

Résumé: Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle majeur au sein du système atmosphérique puisqu'ils interviennent en tant que précurseurs d'ozone troposphérique et d'aérosols organiques secondaires (composés aux divers impacts sanitaires et climatiques) ; d'où le réel besoin de mieux les caractériser. A ce jour, de fortes incertitudes demeurent quant à leur nature, leur quantification et la contribution de leurs sources d'émissions respectives. Cette thèse propose, au travers d'expérimentations de laboratoire et de terrain, une caractérisation exhaustive des COV et de leurs principales sources d'émissions en région Île-de-France. Les méthodes mises en place dans ce travail de thèse reposent sur la détermination de profils de spéciation caractéristiques du trafic routier, du chauffage au bois et du gaz naturel à partir d'investigations en champ proche (en tunnel, en cheminée et à partir d'un conduit de gaz domestique). Ces différents profils de source ont été utilisés comme empreinte chimique de référence pour l'identification des principales sources d'émissions de COV, dont les contributions respectives ont été estimées à l'aide du modèle *source-récepteur* Positive Matrix Factorization (PMF), appliqué sur une année d'acquisition de mesures COV (HCNM+COVO) à Paris. Ce travail de thèse a ainsi permis, pour la première fois, d'étudier la variabilité saisonnière des COV et de leurs sources majeures. Les émissions liées au trafic routier ont été révélées comme la principale source de COV d'origine locale/régionale à Paris (contribuant à ¼ des émissions totales à l'échelle annuelle). L'impact prépondérant du chauffage au bois en hiver (50 % de la masse totale COV mesurée) a également été mis en évidence. Les résultats de cette étude de répartition de sources ont été confrontés à l'inventaire des émissions d'Airparif. Nous avons souligné un bon accord entre nos observations et l'inventaire pour les sources liées au trafic automobile et au chauffage au bois. Cette évaluation indépendante des inventaires est essentielle puisque ces derniers sont aujourd'hui utilisés comme données d'entrée au sein des modèles de prévision de qualité de l'air.

Title: Experimental and statistical characterization of Volatile Organic Compounds (VOC) sources within the Île-de-France region.

Keywords : VOC, Paris, Measurement campaigns, Source profiles, PMF model, Emissions inventories.

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) play a key role within the atmospheric system acting as precursors of ground-level ozone and secondary organic aerosols (causing health and climatic impacts); hence the growing interest of better characterizing them. Significant uncertainties are still associated with compounds speciation, quantification and respective contributions from the different emission sources. This thesis proposes, through several laboratory and intensive field campaigns, a detailed characterization of VOCs and their main emissions sources within the Île-de-France region. We used methods based on the determination of speciation profiles indicative of road traffic, wood burning and natural gas sources obtained from near-field investigations (inside a tunnel, at a fireplace and from a domestic gas flue). These different source profiles were used as chemical fingerprints for the identification of the main VOC emission sources, which respective contributions were estimated using the Positive Matrix Factorization (PMF) *source-receptor* model applied to one-year VOCs (including NMHC+OVOC) measurements in Paris. This thesis allowed, for the first time, to evaluate the seasonal variability of VOCs and their main emission sources. Road traffic-related emissions are major VOC local/regional sources in Paris (contributing to a quarter of total annual emissions). The important impact of wood burning in winter (50 % of the VOC total mass) was observed. Results obtained from this approach were compared with the regional emissions inventory provided by the air quality monitoring network Airparif. Finally, a good agreement was found between our observations and the inventory for road traffic and wood burning-related sources. This independent assessment of inventories is of great interest because they are currently used as input data within air quality prediction models.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France