



THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Thérèse SALAME

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR MINES DOUAI, L'UNIVERSITE LILLE 1 ET L'UNIVERSITE SAINT JOSEPH DE
BEYROUTH**

Sources d'émission du carbone organique gazeux à Beyrouth

Soutenue le 14 novembre 2014 devant le jury d'examen :

Président	M. Toufic RIZK, Professeur, U.S.J, Beyrouth
Rapporteur	M. Bernard BONSANG, Directeur de recherche CNRS, CEA, Gif sur Yvette
Rapporteur	M. Christian SEIGNEUR, Professeur, CEREAS, Marne la Vallée
Examineur	M. Edgard CHEHAB, Représentant PNUD, Liban
Examinatrice	Mme Isabelle CHIAPPELLO, Chargée de Recherche CNRS, LOA, Lille
Examineur	M. Stéphane SAUVAGE, Maître Assistant, SAGE, Mines Douai
Directrice de thèse	Mme Nadine LOCOGE, Professeur, SAGE, Mines Douai
Co-directeur de thèse	M. Charbel AFIF, Maître de conférences, U.S.J, Beyrouth
Membre invité	Mme Agnès BORBON, Chargée de Recherche CNRS, LISA, Créteil

Département « Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement »
de Mines Douai

Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Laboratoire des
Emissions, Mesures et Modélisation Atmosphérique, Centre d'Analyses et de Recherche,
Faculté des sciences, Université Saint Joseph de Beyrouth

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille 1)

Je tiens à remercier tout d'abord Mines Douai, ARMINES, le programme CEDRE (Coopération pour l'Évaluation et le Développement de la Recherche), le Conseil National de la Recherche Scientifique Libanais (CNRS-L) et l'Université Saint Joseph de Beyrouth pour le financement de cette thèse.

Merci à tous ceux qui ont suivi ce travail au cours des 3 ans de thèse

Mme Nadine Locoge, M. Charbel Afif et M. Stéphane Sauvage pour votre confiance, votre disponibilité, vos conseils et vos encouragements continus.

Merci aux membres du Jury

Je remercie M. Toufic Rizk d'avoir présidé le jury de thèse. Je remercie également les rapporteurs MM. Bernard Bonsang et Christian Seigneur, les examinateurs Mme Isabelle Chiapello, Mme Agnès Borbon et M. Edgard Chehab d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier M. Patrice Coddeville pour m'avoir accueilli au département SAGE et pour m'avoir donné la chance d'exposer mon travail dans des conférences nationales et internationales.

Merci à M. Thierry Léonardis pour ses conseils précieux et sa bonne humeur lors des campagnes de terrains.

Merci aux collègues et amis du labo SAGE, chercheurs, techniciens, secrétaires et doctorants, sans oublier les moments agréables qu'on a partagés pendant les pauses-café.

Je remercie également mes collègues au Liban, à la faculté des sciences de l'USJ et le personnel administratif.

Enfin, mes remerciements vont à ma famille : à ma sœur et mes frères pour leur soutien sans faille et leurs encouragements.

A celle que je ne pourrais jamais remercier par des mots : à ma mère

Et, une pensée pour mon père... ❀

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE 1 : Les COV dans l'atmosphère	17
1. Généralités sur les COV	19
1.1. Définition et caractéristiques	19
1.2. Effets directs et indirects des COV	20
2. Sources de COV	22
2.1. Les inventaires d'émissions :	23
2.2. Les profils d'émissions	24
2.3. Emissions d'origines anthropiques :	25
2.3.1. Emissions liées au transport routier	26
2.3.2. Le secteur résidentiel :	28
2.3.3. Sources industrielles :	28
2.4. Emissions biogéniques :	29
3. Le comportement des COV dans l'atmosphère	30
3.1. Les phénomènes chimiques dans la troposphère	30
3.1.1. Mécanismes d'oxydation des COV	31
3.1.2. Formation d'espèces secondaires.....	35
<i>a- Le potentiel de formation d'ozone par les COV</i>	37
3.2. Durée de vie des COV dans la troposphère	43
3.3. Processus de dépôt et d'adsorption.....	44
3.4. Processus de transport des polluants	45
3.4.1. Transport vertical	45
3.4.2. Transport horizontal.....	46
4. Les modèles de chimie-transport (CTM)	48
5. L'étude et la mesure des COV dans le monde	49
6. Méthodes de mesure et d'analyse de données	54
6.1. Mesures « on-line »	54
6.1.1. Mesures par chromatographie en phase gazeuse en mode on-line	55
6.1.2. Analyse par PTR-MS	56
6.2. Méthodes de mesures « off-line » :	58
6.2.1. Prélèvements d'échantillons gazeux par canisters	58

6.2.2.	Prélèvement par préconcentration sur cartouches d'adsorbants	59
6.3.	Méthodes d'analyse de données et modèles sources-récepteurs	66
7.	Objectifs et cadre de l'étude :	71
 CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes		73
1.	Présentation des instruments	75
1.1.	Mesures off-line : Prélèvement par tubes actifs et analyse sur GC-FID/MS	76
1.2.	Mesure par TD-GC-FID on-line	78
2.	Performances du système analytique	84
3.	Taux de fonctionnement des appareils de mesures	85
4.	Intercomparaison des méthodes on-line et off-line	86
5.	Méthode de validation des données	89
6.	Evaluation de l'incertitude sur la mesure de COV avec le TD-GC-FID	90
6.1.	Détermination de la précision	90
6.2.	Erreurs systématiques	90
6.2.1.	L'erreur liée à la calibration est calculée selon l'équation	91
6.2.2.	L'erreur liée à l'intégration est calculée selon l'équation	91
6.2.3.	L'erreur liée au volume de prélèvement	91
6.2.4.	L'erreur liée aux blancs d'analyse est calculée selon l'équation	91
6.3.	Evaluation de l'incertitude globale	92
7.	Matériel mis en œuvre lors des prélèvements effectués auprès des sources d'émission:	93
7.1.	Démarche expérimentale	93
7.2.	Démarche contrôle qualité	95
8.	Conclusion :	96
 CHAPITRE 3 : Les déterminants des COV à Beyrouth.....		97
1.	Présentation de l'aire d'étude :	99
1.1.	Contexte météorologique :	101
1.2.	Localisation des sources d'émission potentielles	102
1.3.	Classification du site de mesure	103
2.	Les campagnes de mesure :	104
2.1.	Périodes de mesure	104

2.2.	Paramètres météorologiques	104
2.3.	Choix des COV mesurés.....	105
2.4.	Indicateurs de la qualité de l'air	105
3.	Les déterminants à l'origine de l'évolution des concentrations de COV : .	108
3.1.	Aperçu des résultats :.....	108
3.1.1.	Variabilité temporelle de quelques COV	108
3.1.2.	Les monoterpènes et l'isoprène	109
3.1.3.	COV anthropiques primaires	109
3.2.	Facteurs contrôlant l'évolution des concentrations de COV en été et en hiver :	112
4.	Conclusion	139
CHAPITRE 4 : Profils des sources de COV à Beyrouth		141
Introduction.....		143
Speciation of Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon.....		146
Conclusion.....		170
CHAPITRE 5		171
1.	Méthodologie d'application du PMF	173
1.1.	Données d'entrée	173
1.2.	Détermination du nombre de facteurs optimal	177
Source apportionment of non-methane hydrocarbons (NMHC) and seasonal variability of the sources in an urban area of the Middle East.....		181
Conclusion.....		206
CONCLUSION GENERALE		207
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		213
Liste des illustrations		229
Liste des figures		231
Liste des tableaux.....		233
RÉSUMÉ		235

INTRODUCTION GENERALE

La composition de l'atmosphère n'a jamais été constante, les interactions entre la surface de la Terre et son enveloppe gazeuse induisent des modifications importantes de cette composition avec des conséquences sur le climat et la vie. Le changement de la composition de l'atmosphère a été accéléré depuis le début de l'ère industrielle. Les activités humaines ont conduit à une augmentation des émissions anthropiques ainsi qu'au changement de l'évolution des émissions biogéniques dans une moindre mesure. Ces modifications peuvent avoir un impact global sur le système de la Terre, au niveau (i) du changement climatique, (ii) de la qualité de l'air, et (iii) des effets néfastes sur les écosystèmes. Ces changements peuvent aussi affecter la santé humaine et la production alimentaire. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), on estime qu'au niveau mondial, 1,3 million de personnes meurent chaque année en raison de la pollution de l'air des villes. Par ailleurs, Les conclusions d'une évaluation menée en 2013 par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de l'OMS ont montré que la pollution de l'air extérieur est cancérigène.

Plusieurs épisodes de pollution ont eu lieu en différents endroits causant de graves problèmes sanitaires et environnementaux. Parmi ces épisodes de pollution, l'épisode de smog photochimique qui a eu lieu à Los Angeles au début des années 1940 est particulièrement intéressant. En 1952, Haagen-Smit a montré que ce smog était dû aux réactions d'oxydes d'azote avec des composés organiques volatils en présence de rayonnement solaire. Actuellement, ce phénomène est une des manifestations les plus répandues de la pollution urbaine. Il est par ailleurs important de noter que l'urbanisation est une des tendances mondiales majeures des XX et XXIe siècle puisqu'entre 1950 et 2010, le pourcentage de la population mondiale vivant en zone urbaine est passé de 29,4% à 51,6% (Nations Unies, 2011) et on estime qu'en 2050, plus de 70% de la population mondiale vivra dans les villes.

Face à ce problème, la mise en place des politiques de gestion de la qualité de l'air est devenue un enjeu majeur afin de réduire les émissions anthropiques dans l'atmosphère. En conséquence, une amélioration de la connaissance de la composition de l'atmosphère est essentielle pour mettre en place des stratégies efficaces de développement durable et évaluer l'impact des recommandations, en particulier en termes de réduction des émissions, sur le développement durable.

En termes de polluants atmosphériques, les oxydes d'azote ou de carbone ou les particules en suspension sont, parmi d'autres espèces, susceptibles d'être abondamment émis

dans les milieux urbains et ainsi d'en altérer la qualité de l'air ambiant. Cependant, il existe une catégorie qui compte parmi les polluants directement mis en cause et aboutit à la formation de polluants secondaires notamment l'ozone, les aérosols organiques secondaires et les peroxyacylnitrates (PAN) : ce sont les composés organiques volatils (COV).

Les COV sont très nombreux et d'origines diverses. Certains ont un impact direct sur l'homme (irritations cutanées ou respiratoires, troubles cardiaques, etc.) ; à titre d'exemple, le benzène et le 1,3-butadiène ont une action cancérigène avérée. Les COV ont également un impact indirect par leur participation aux mécanismes de pollution photo-oxydante.

Les sources de COV peuvent avoir une origine anthropique ou biogénique. Les sources liées aux différentes activités humaines, sont principalement les transports (échappement automobile, évaporation des carburants), le chauffage résidentiel, les activités industrielles (production et stockage de carburants, usage de solvants, procédés de combustion). Une part importante des émissions est également attribuable aux sources biogéniques.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux efforts ont été consacrés au bilan des sources des COV et de leur participation aux mécanismes photochimiques, à travers la mise en place de vastes programmes de recherche internationaux (PRIMEQUAL et MEGAPOLI en France, SCOS97-NARSTO et CalNex aux Etats-Unis, etc.). Or, cette connaissance demeure encore insuffisante du fait des limites des méthodologies mises en œuvre. Les inventaires d'émissions, longs et coûteux à réaliser apparaissent souvent incomplets faute d'une information exhaustive et pérenne sur les sources (composition des émissions, niveaux de précision, représentativité, facteurs de variation), et notamment en terme de résolution temporelle et de spéciation des COV. En effet, la spéciation des espèces n'est pas réalisée dans tous les inventaires et les émissions des différentes activités sont données en COV totaux.

Les modèles déterministes sont utilisés comme outils de prévision d'épisodes de pollution et pour des études d'impacts et de prospectives pour évaluer l'effet sur les concentrations observées pour différents scénarios de réduction des émissions. Les approches sources-récepteur qui sont complémentaires aux modèles déterministes, sont appliquées pour établir des relations entre les concentrations mesurées sur un site récepteur et les profils d'émission des sources.

Les COV ont fait l'objet d'études dans divers endroits du monde, en particulier, en Europe, aux États-Unis et en Asie. Bien qu'à l'Ouest de la Méditerranée, nombreuses études

sur la pollution atmosphérique ont été réalisées dans le cadre du projet ChArMEx en particulier, au Moyen-Orient et plus spécifiquement à l'Est du bassin méditerranéen, ce type d'études reste limité à l'heure actuelle. En raison de sa situation géographique, à l'intersection de trois continents (l'Afrique, l'Europe et l'Asie) (cf. figure 1) et dans une zone fermée et fortement ensoleillée, cette région est marquée comme « hot spot » de la pollution photochimique (Lelieveld et al., 2009). Souvent les teneurs en ozone et en particules dépassent les limites de la qualité de l'air (Kanakidou et al., 2011).

Des études antérieurement menées à Beyrouth, la capitale du Liban qui est un pays du Moyen-Orient situé à l'Est de la mer Méditerranée (cf. figure 1), ont montré que le dioxyde d'azote (NO₂), les PM10 et PM2,5 dépassent les valeurs guides de l'OMS (Afif et al., 2009 ; Massoud et al., 2011). Ces résultats sont dus aux sources d'émissions locales, au transport longues distances des polluants et aux conditions météorologiques (Afif et al., 2008). Le Liban représente donc, un bon exemple pour étudier la pollution due aux COV. Un inventaire d'émission a été récemment établi pour le Liban par Waked et al. (2012) en se basant sur les facteurs d'émission par type de source figurant dans le guide EMEP 2009 (EEA 2009) puisque des facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban sont inexistant, ce qui peut potentiellement entraîner de fortes incertitudes dans l'application des modèles déterministes (Waked et al., 2013). Par ailleurs, étant donné que l'inventaire n'est pas spéicié et que les COV possèdent des potentiels de formation d'ozone et d'aérosols largement différents selon les espèces, la connaissance de la composition chimique des principales sources est indispensable.

Pour toutes ces raisons, la connaissance des COV, aussi bien en termes de teneurs que de variabilité de ces teneurs que de liens entre ces teneurs ambiantes et les sources qui en sont à l'origine, est une nécessité dans cette région. Dans ce contexte, le projet « Emission and Chemistry of Organic Carbon in East Mediterranean - Beirut » (ECOCEM - Beirut) qui vise à caractériser le carbone organique à Beyrouth a été lancé en septembre 2009. Ce projet consiste à mesurer, entre autres, les COV dans la ville de Beyrouth durant deux campagnes de mesures, une estivale en juillet 2011 et une hivernale en janvier - février 2012. La caractérisation des COV à Beyrouth sera bénéfique pour la communauté scientifique libanaise et internationale et sera utile pour une meilleure gestion de la qualité de l'air.



Figure 1: Situation géographique de la ville de Beyrouth à l'est de la Méditerranée.

L'objectif de ce travail est donc, de caractériser les COV dans cette région non renseignée et contribuer à une meilleure compréhension des principaux déterminants qui gouvernent leur variabilité ainsi qu'identifier la composition des sources d'émission de COV à Beyrouth et estimer les contributions relatives des principales sources à leurs teneurs ambiantes.

La première étape a été de participer aux campagnes d'observations intensives et de collecter une large base de données d'environ 70 espèces de COV de C2 à C16. Ensuite, il s'agit de mettre en œuvre et d'adapter des outils d'analyse de données appropriés pour répondre à nos objectifs.

Le premier chapitre de ce mémoire décrit tout d'abord les différentes caractéristiques des COV, leurs sources et les facteurs influençant la concentration de ces espèces dans l'atmosphère. Les techniques de mesure et quelques méthodes de caractérisation des teneurs comme les analyses descriptives ou les modèles sources-récepteurs seront présentées. Enfin, la problématique de l'étude termine cette première partie, elle permet de fixer les objectifs et la méthodologie.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de mesure des données utilisées sur le site récepteur. Il comprend l'optimisation et la mise en place d'une chaîne de mesure automatique,

horaire en continu permettant de quantifier les teneurs ambiantes en COV représentatifs de l'aire d'étude ainsi qu'une méthode off-line par l'intermédiaire de tubes actifs analysés par GC-FID-MS. En outre, un volet assurance qualité qui permet de garantir la qualité des données exploitées est discuté. Les performances de ces méthodes sont évaluées notamment en ce qui concerne l'incertitude de mesure, élément requis pour l'exploitation des données de concentration et en particulier pour l'utilisation d'un modèle récepteur.

Le troisième chapitre décrit de manière très complète l'aire d'étude. Tout d'abord, le choix du site de mesure dit "site récepteur" a été justifié. Ensuite, l'inventaire et la localisation de l'ensemble des sources susceptibles d'influencer le site récepteur sont réalisés. Ce chapitre présente l'exploitation des résultats de mesure concernant les indicateurs de qualité de l'air ainsi que les COV de manière plus qualitative, avec la mise en évidence des sources majeures et de leur variation d'intensité au cours du temps. L'influence des différents processus impactant les concentrations des COV est analysée et sera une base d'interprétation des résultats des chapitres suivants.

Dans le quatrième chapitre, les profils d'émission des importantes sources de COV sont établis et discutés vis-à-vis les données de la littérature. Cette étape s'est avérée cruciale avant la mise en place de la modélisation sources-récepteur car elle va permettre une identification plus aisée des sources.

L'application du modèle sources-récepteur Positive Matrix Factorization (PMF) fera ainsi l'objet du cinquième chapitre. Ce type de modèle permet de mettre en évidence les associations d'espèces afin d'identifier des profils de sources pouvant contribuer aux concentrations mesurées sur le site récepteur. L'importance relative de chaque source sera ensuite quantifiée et comparée aux données de l'inventaire établi par Waked et al. (2012). Ce modèle est appliqué aux données des COV recueillies lors de chacune des campagnes ECOCEM.

CHAPITRE 1
Les COV dans l'atmosphère

Les Composés Organiques Volatils (COV) forment une classe de composés hétérogène, jouant un rôle clef dans la chimie atmosphérique, et ayant des impacts directs ou indirects sur l'environnement, le climat et la santé. Dans ce chapitre, nous chercherons à dresser un bilan des connaissances sur les COV de manière générale. Nous donnerons, tout d'abord, la définition d'un COV, les principales sources de ces espèces organiques dans l'atmosphère et les mécanismes physico-chimiques influençant leur devenir. Viendra ensuite une synthèse des études déjà menées sur ce sujet et les différentes méthodes de mesure des COV dans l'air ambiant. Nous présenterons aussi les méthodes retenues pour la caractérisation des sources de COV.

Pour finir, une présentation de la problématique de l'étude dans son ensemble sera réalisée, les objectifs de ce travail de thèse en découleront ainsi que la démarche qui a été mise en œuvre.

1. Généralités sur les COV

1.1. Définition et caractéristiques

L'agence américaine de protection de l'environnement (US Environmental Protection Agency USEPA) propose la définition suivante : « On appelle Composé Organique Volatil (COV) tout composé organique qui, une fois libéré dans l'atmosphère, peut y demeurer pendant un temps suffisamment long pour participer à des réactions photochimiques. Bien qu'il n'y ait pas de démarcation nette entre les composés volatils et non volatils, les composés qui s'évaporent rapidement aux températures ambiantes constituent la part principale des COV. La quasi-totalité des composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont une tension de vapeur $> 0,1$ mm Hg à 20 °C sous une atmosphère. »

La Directive européenne du 11 mars 1999 (1999/13/CE), relative à la réduction des émissions de composés organiques, définit un COV comme tout composé, à l'exclusion du méthane, contenant des atomes de carbone et d'hydrogène pouvant ou non être substitué par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote) et ayant une pression de vapeur de $0,01$ kPa ou plus à une température de $293,15$ K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

On parle alors de COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques) ou de HCNM (Hydro-Carbures Non Méthaniques), le méthane étant exclu compte tenu de sa faible réactivité et surtout de sa présence (naturellement) dans l'air ambiant.

Les COV comprennent plusieurs centaines d'espèces appartenant à plusieurs familles (alcane, alcènes, aromatiques, aldéhydes, cétones, composés chlorés, ...).

1.2. Effets directs et indirects des COV

Les Composés Organiques Volatils peuvent avoir des impacts directs ou indirects sur les hommes et les animaux ainsi que sur l'environnement.

- Effets directs :

Ces composés ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient suivant le composé et la famille. Les effets sur la santé vont de la simple gêne olfactive (espèces soufrées, azotées...), à l'irritation (aldéhydes), à une diminution de la capacité respiratoire jusqu'aux effets mutagènes, tératogènes et cancérigènes (comme le benzène, 1,3-butadiène...).

Le benzène est classé par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer, organisme sous la tutelle de l'Organisation Mondiale de la Santé OMS) comme cancérigène avéré pour l'homme (groupe 1) sur la base de leucémies observées dans des études épidémiologiques et animales. La probabilité de développer un cancer est de 6.10^{-6} par $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition continue à vie (six individus sur 1 million pour une concentration de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La concentration moyenne du benzène dans l'air ambiant est de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zone rurale et varie entre 5 - 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zone urbaine (OMS, 2000a).

Le toluène et les xylènes sont des irritants cutanés et peuvent provoquer des troubles du système nerveux central : troubles de la mémoire, insomnies, diminution des performances intellectuelles, troubles de la personnalité, etc. La concentration moyenne du toluène dans l'air ambiant est inférieure à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zone rurale et entre 5 – 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zone urbaine (OMS, 2000a).

Les effets observés peuvent varier suivant les composés ainsi que le type et le degré d'exposition (durée de l'exposition, mode de contamination – respiratoire, ingestion ou contact cutané – taux d'absorption et quantité de substance mise en cause).

Les valeurs guides et recommandations de l'OMS (2000b) concernant les BTEX sont présentées dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Recommandations de l'OMS pour les BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Substance	24 heures	Semaine	Année
Benzène*	-	-	5
Toluène	-	260	-
Ethylbenzène	-	-	22000
Xylène	4800	-	-

* : Valeur guide issue d'une directive européenne 2000/69/CE

- **Effets indirects :**

En plus de leur effet toxique sur la santé, les COV participent aux réactions dans l'atmosphère, et entraînent ainsi des effets indirects.

Les COV contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par la présence, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques, entre les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), les COV et le monoxyde de carbone (CO) sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude.

Le principal polluant photochimique est l'ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, cétones, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée, etc.). L'ozone est considéré comme un polluant secondaire, car il se forme dans l'atmosphère à partir de précurseurs chimiques.

En effet, le cycle naturel de l'ozone et des oxydes d'azote (cycle de Leighton) ne conduit pas à l'augmentation de la teneur en ozone. Il y a formation et destruction d'ozone. La présence de COV perturbe ce cycle et conduit à l'accumulation d'ozone (cf. paragraphe 3.1.1 de ce chapitre).

L'ozone est un constituant naturel qui se trouve à la fois dans les couches élevées de l'atmosphère (la stratosphère) et les couches plus basses (la troposphère). Les sources d'ozone troposphérique sont :

- l'apport direct en provenance de la stratosphère (source mineure), et
- la formation dans la troposphère (source importante).

L'ozone est éliminé de l'atmosphère par divers processus, notamment par des réactions chimiques en phases gazeuse ou liquide et le dépôt au sol.

L'ozone troposphérique contribue à l'effet de serre et aux pluies acides. C'est un facteur de dégradation des matériaux comme par exemple le caoutchouc. Chez l'homme ou l'animal, il est à l'origine d'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, de crises d'asthme chez les sujets sensibles. L'exposition des végétaux se caractérise en général par une

perturbation des mécanismes de photosynthèse qui ralentit la croissance des plantes ou diminue le rendement des cultures.

Les autres polluants photochimiques notamment le peroxyacélnitrate (PAN) et les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) ont également des effets néfastes sur le climat, l'environnement et la santé des hommes. Les AOS contribuent à la modification du bilan radiatif de l'atmosphère et à la dégradation de la visibilité. Ils affectent aussi la santé des hommes entraînant des difficultés respiratoires et parfois la mort (Anderson, 2009).

Les valeurs réglementaires pour l'ozone troposphérique sont présentées dans le tableau 1-2:

Tableau 1-2 : Valeurs limites pour l'ozone troposphérique

Ozone troposphérique	NNQAA* (décision 52/1-1996)		USEPA (2008)	OMS (2005)	Directives européennes (2010) et réglementation française (article R221-1)
Concentration	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.075 ppm	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Durée d'exposition (h)	1	8	8	8	8

*: Réglementation libanaise sur la qualité de l'air ambiant

2. Sources de COV

Les émissions de COV proviennent de sources extrêmement nombreuses et variées. Cependant, à côté des sources primaires, il existe des sources secondaires. On appelle sources primaires les processus émettant directement des composés dans l'atmosphère. Ces sources primaires peuvent être de deux types : les sources anthropiques, qui regroupent les émissions liées aux activités humaines, et se subdivisent en trois catégories (secteur industriel, secteur résidentiel et transport), et les sources biogéniques, regroupant les émissions naturelles. On distingue enfin les sources secondaires, autrement dit les sources aboutissant à la formation d'un COV dans l'atmosphère à la suite de réactions affectant les composés émis par les sources primaires.

A l'échelle globale, les émissions biogéniques sont plus élevées que les émissions anthropiques (Goldstein and Galbally, 2007 ; Müller, 1992). Cependant, les émissions anthropiques dominent dans les zones urbaines.

La caractérisation et la quantification des sources d'émissions permettent l'élaboration de stratégies de réduction des émissions des polluants. L'établissement des inventaires d'émissions est l'un des moyens pour y parvenir.

2.1. Les inventaires d'émissions :

Les inventaires d'émissions fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les sources d'émissions permettant ainsi de repérer les différents secteurs émetteurs de polluants, de suivre les évolutions des émissions dans le temps et dans des zones géographiques précises et d'évaluer les impacts environnementaux. Ils sont utilisés en données d'entrée des modèles déterministes de chimie transport.

Un inventaire d'émission est une estimation de la quantité d'un polluant émis par un émetteur donné pour une zone géographique et une période de temps donnée. Pour élaborer un inventaire d'émission, il faut identifier les sources émettrices, déterminer l'activité de chaque source (type d'activité, grandeur de l'activité, flux d'émission) et son facteur unitaire d'émission. La quantité de polluant émise sur un territoire est la somme des émissions relatives à ce polluant, engendrées par chaque source présente dans la zone d'étude.

Souvent, les données de base (facteurs d'émissions, profils d'émission ou activité des sources) sont mal connues. Les inventaires d'émissions sont lourds et coûteux à réaliser exigeant souvent une base de données très importante. Ils s'avèrent difficiles à établir de manière précise et en particulier en termes de résolution temporelle et de spéciation des COV.

Au Liban, un inventaire d'émission a été développé par Waked et al. (2012) avec une résolution spatiale de 5 km x 5 km pour le Liban et de 1 km x 1 km pour Beyrouth et ses banlieues, pour l'année 2010 en utilisant les facteurs d'émissions par type de source figurant dans le guide EMEP 2009 (EEA, 2009) puisque des facteurs d'émissions spécifiques pour le Liban sont inexistant. Les polluants ciblés sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂), les COVNM, les particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm (PM10) et celles dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5 µm (PM2.5). Les émissions calculées n'ont pas considéré de spéciation de COVNM. La spatialisation des émissions a été effectuée suivant l'approche « Bottom-up » pour le trafic routier et l'approche « Top-down » pour les autres sources. Pour appliquer l'approche « Bottom-up », les émissions doivent être calculées individuellement, par exemple pour chaque véhicule pour le transport routier, à partir de données d'activité et/ou de facteurs à l'émission définies sur une échelle plus fine que celle de l'inventaire. Les données doivent être agrégées donc pour renseigner une échelle spatiale plus importante (Zheng et al., 2009). Cette approche donne des résultats plus fiables. En revanche, pour appliquer l'approche « Top-down », les émissions doivent être calculées globalement pour une région spécifique. Les données d'entrée doivent donc être désagrégées sur des échelles plus fines, pour

correspondre à l'échelle désirée de l'inventaire d'émissions (Zheng et al., 2009). Ce type d'approche est plus facile à réaliser mais il est lié à de fortes incertitudes.

Selon cet inventaire, les émissions totales de COV provenant des sources anthropiques et biogéniques pour l'année 2010 sont estimées à 115 Gg (Waked et al, 2012). D'après les données de cet inventaire, le transport routier est responsable de 67 % des émissions totales de COV en 2010. Le secteur industriel, au sens large du terme, comprend les activités reliées à la fabrication de peintures, imprimerie, industries agro-alimentaires, centrales thermiques, les procédés de combustion industriels, les procédés de fabrication, etc... Il représente environ 2 % des émissions totales de COV. Les sources renfermant l'usage de solvants domestique et les émissions fugitives des réservoirs de carburants contribuent à ~ 6%.

Le secteur résidentiel regroupe les émissions liées aux activités des logements (chauffage par exemple). Au Liban, la production d'énergie utilisant des groupes électrogènes est très répandue parce que l'électricité n'est pas disponible 24 h / 7 j par l'Electricité du Liban (EDL), la compagnie nationale d'électricité. Ce secteur représente ~2% des émissions totales de COV. Les feux de forêts contribuent à ~ 1%.

Les sources biogéniques prennent une part non négligeable dans les niveaux d'émissions : 22% des émissions totales de COV. Cette contribution est liée au fait que les forêts essentiellement de chênes et de pins et les terrains boisés couvrent environ 23% de la surface totale du pays (seconde communication nationale à la CCNUCC, 2011).

Ces quatre secteurs (transports routiers, industriel, résidentiel, nature) regroupent les principales sources de COV à l'échelle nationale. Cependant à une échelle plus locale (zone urbaine par exemple), la part des émissions naturelles peut devenir largement minoritaire au profit des trois autres secteurs.

Les inventaires non spéciés proposent une quantification des émissions pour la totalité des COV émis. Toutefois, la spéciation est essentielle et d'autant plus pertinente que la quantité de COV émise aura un impact potentiellement différent dépendant de la nature des espèces émises, de leur réactivité et de leurs effets sur la santé et sur les écosystèmes.

2.2. Les profils d'émissions

Caractériser une source revient à connaître au mieux sa composition chimique ainsi que ses variations d'intensité éventuelles sur différentes échelles de temps.

L'établissement du profil d'une source consiste à déterminer le pourcentage massique des COV présents dans les émissions de la source considérée.

Dans la littérature, certaines sources sont bien caractérisées telles que les sources « transports routiers », d'autres sources sont moins renseignées telles que les sources « résidentielles » et pour d'autres, les données sont plus rares comme les sources « industrielles » et surtout très variables selon les sources bibliographiques. En effet, les profils d'émission dépendent de plusieurs facteurs par exemple, dans le cas de la source « transport routier », la composition du parc automobile varie d'un pays à l'autre (% de véhicules à essence catalysée, à essence non catalysée et au diesel). De même, des modifications saisonnières des caractéristiques de volatilité des essences sont imposées par la réglementation dans certains pays, par exemple en France, afin de limiter les pertes par évaporation estivales en raison de températures extérieures plus élevées et de favoriser la vaporisation du carburant rendue plus difficile en hiver au démarrage du moteur à froid, ce qui n'est pas le cas au Liban.

Depuis une vingtaine d'années, la production de profils d'émissions tend à se développer de plus en plus dans plusieurs régions du monde : aux Etats-Unis (EPA SPECIATE database), en Australie (Duffy et al., 1999), au Royaume-Uni (Passant, 2002), en Chine (Liu et al., 2008), en Egypte (Doskey et al., 1999), etc. Toutefois, les profils des sources d'émission d'une zone géographique ne sont pas représentatifs d'autres régions en raison de différences par exemple dans la composition du carburant, les matières brutes utilisées, les processus industriels employés et les réglementations mises en œuvre. De nombreuses études ont mis en évidence la disparité des profils des sources établis dans différentes régions du monde et ont signalé la nécessité d'établir les profils de sources localement (Na et al., 2004 ; Zheng et al., 2013). En plus, étant donné qu'un composé peut être émis par plusieurs sources, la multiplicité et la diversité des sources rendent difficiles d'associer certaines espèces à une source unique.

Pour combler ce manque d'information, nous avons établi les profils des sources anthropiques spécifiques au Liban, qui sont détaillés dans le chapitre 4, comprenant : le transport routier, l'évaporation d'essence (des véhicules, des stations-service et de la zone de stockage), les groupes électrogènes et l'usage de solvants (peintures des meubles, peinture de la carrosserie de véhicules et des revêtements architecturaux).

2.3. Emissions d'origines anthropiques :

Nous nous intéresserons particulièrement aux trois secteurs prépondérants en termes d'émissions de COV en zone urbaine : le secteur de transport routier, le secteur résidentiel et le secteur industriel.

2.3.1. Emissions liées au transport routier

Au Liban, la population est très dépendante de la voiture pour les déplacements quotidiens. On estime le nombre total de véhicules au Liban est d'environ 1,2 millions (MOE/EU/NEAP, 2005). Selon l'Administration Centrale des Statistiques, les voitures privées représentent 70% de l'ensemble des véhicules immatriculés en 2008 (SOER, 2010).

Les sources de COV provenant du secteur du transport sont nombreuses allant des sources mobiles (gaz d'échappement et évaporation de carburant des véhicules) jusqu'aux sources fixes (évaporation au niveau d'installation de stockage ou de distribution au niveau des stations).

C'est une source à caractère linéaire, son action sera particulièrement marquée au cœur de l'espace urbain (centre ville) caractérisé par un réseau routier et un trafic denses.

Différents profils d'émission peuvent être associés à ce secteur, suivant s'il s'agit d'émission par échappement, ce qui implique une combustion, ou par évaporation.

Les processus de combustion ayant lieu sont incomplets ce qui conduit à la formation de monoxyde de carbone (CO), intermédiaire à la formation finale en CO₂ de la matière carbonée, et d'hydrocarbures (COV). Les produits hydrocarbonés retrouvés dans les émissions sont constitués à la fois d'une fraction partiellement oxydée (composés carbonylés), d'une fraction non oxydée (alcane, aromatiques), composante du combustible, et d'une fraction obtenue suite aux réactions de combustion (alcènes : éthylène, 1,3-butadiène, alcynes : acétylène, aromatiques : Toluène, Benzène, Ethylbenzène et meta-para-ortho Xylènes, propylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène) (Nguyen et al., 2009 ; Oslon et al., 2009 ; Parra et al., 2009). L'acétylène et le benzène sont utilisés comme traceurs des émissions automobiles (Borbon et al., 2003b ; Hoshi et al., 2008).

La composition des émissions des gaz d'échappement dépend de plusieurs facteurs : type de véhicules (motorisation, technologie, entretien, vieillissement, présence ou non de pots catalytiques), vitesse, type de trajet, température du moteur et température ambiante, type de carburant et composition du carburant.

Bien que l'installation de pots catalytiques sur les voitures soit obligatoire au Liban (Loi 341/2001), on trouve un nombre important de véhicules qui n'en sont pas équipés. Le rapport éthylène/acétylène est connu comme étant un indicateur de la présence d'un dispositif catalytique: les émissions provenant des véhicules non catalytiques ont un rapport éthylène/acétylène proche de 1 (Hoekman, 1992), alors que les voitures équipées de catalyseurs ont un rapport supérieur ou égal à 3.

Concernant les profils établis pour des émissions de type évaporation, ils comportent essentiellement des alcanes ayant 4 à 5 atomes de carbone (butane, isobutane, pentane, isopentane) (Borbon et al., 2002 ; Liu et al., 2008 ; Passant, 2002). Les composés aromatiques sont également présents. La composition de ces émissions dépendra d'une part de la composition initiale du carburant, de sa volatilité liée à sa formulation et de la température ambiante. Ainsi, les émissions par évaporation peuvent être plus importantes en été (Wang et al., 2012).

Le ratio alcanes/alcènes est plus élevé dans le cas des émissions par évaporation de carburant que dans le cas des émissions d'échappement automobile.

Les profils des pertes au ravitaillement des véhicules sont assimilés, en termes de composition, à ceux des pertes par évaporation sur véhicules.

Le transport routier connaît une importante variation temporelle. Une évolution diurne typique, avec des pics d'émission correspondant aux pics de circulation (entre 7h et 10h le matin et 16h et 18h le soir –Waked et al., 2012) peut ainsi être observée, avec une distribution particulière suivant les jours de la semaine (pointes déplacées les week-ends et jours fériés) : on observe un seul pic de 11h jusqu'à 14h les samedis tandis que les dimanches et les jours fériés deux pics se présentent : un pic vers 12h-13h et un autre le soir entre 17h et 19h (cf. figure 1-1). Ce type d'évolution est caractéristique et largement décrit dans la littérature (Liu et al., 2000 ; Yamamoto et al., 2000 ; Borbon et al., 2002 ; Badol et al., 2008a ; Suthawaree et al., 2012) et permet d'associer un composé comme potentiellement issu de la source automobile.

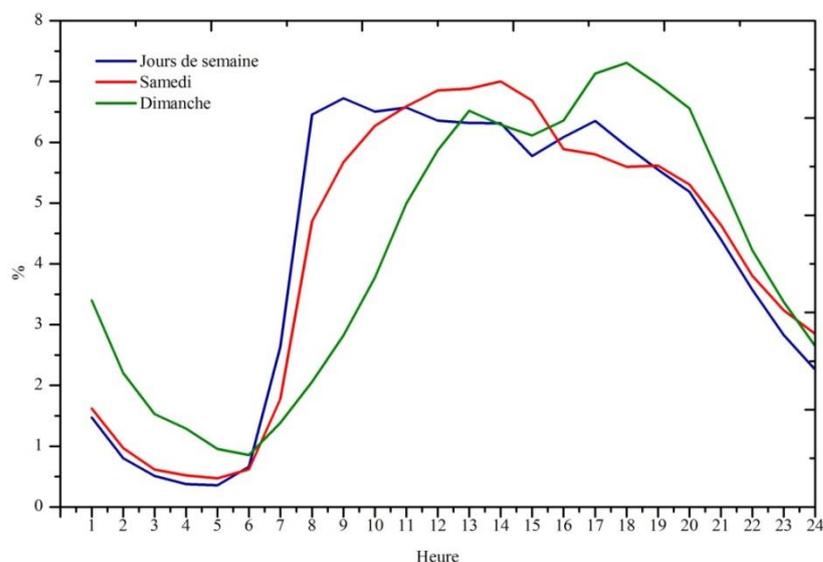


Figure 1-1 : Variation horaire du trafic routier à Beyrouth (% de la valeur quotidienne)

(Waked et al., 2012).

2.3.2. Le secteur résidentiel :

Ce secteur regroupe un ensemble de sources différentes : chauffage domestique ou urbain, usage de solvant (domestique ou tertiaire), combustion du secteur commercial, cuisson des aliments, ... Ce sont des sources surfaciques dans la mesure où elles ne peuvent être traitées individuellement.

La proportion de COV émis varie suivant le type de chauffage utilisé. La combustion du bois émet des quantités significatives d'éthylène et de benzène aussi bien qu'une quantité d'alcane (éthane, propane) (Hellen 2006, Passant 2002). Selon Passant (2002), la combustion de gaz et de fioul indique la présence d'une fraction imbrûlée importante avec des quantités significatives d'alcane, de benzène, de toluène et aussi d'éthylène pour le fioul. Les émissions associées au chauffage résidentiel sont plus marquées en hiver.

Les émissions de COV par les grandes installations de combustion ont un caractère ponctuel mais peuvent aussi être considérées comme surfaciques dans le cas des plus petites installations dispersées.

Les émissions de COV liées aux produits d'entretien ménager comprennent des alcools (éthanol, isopropanol) et des cétones (acétone, 2-butanone) (Passant, 2002). Ils peuvent également contenir des éthers de glycol et de l'éthyl ester en faibles proportions. Les produits cosmétiques et les articles de toilette émettent quant à eux une forte part d'éthanol.

Les principaux COV présents dans les solvants utilisés sont le C_2Cl_4 (nettoyage à sec) (Doherty 2000), le n-hexane, le n-heptane, le n-octane et les TEX (Borbon et al., 2002 ; Guo et al., 2006 ; Lee et al., 2002 ; Wang et al., 2010 ; So et Wang, 2004).

2.3.3. Sources industrielles :

Ce terme regroupe un grand nombre de sources, correspondant à des activités variées (usage de solvant, imprimerie, verres et matériaux, industries de plastique, de papier, de carton, industries agro-alimentaires,...).

La nature des composés émis ainsi que leur quantité varient suivant le type d'industrie. De nombreuses études menées sur le sujet ont permis de mieux connaître ces émissions. Toutefois, ces listes demeurent non exhaustives : faute de pouvoir effectuer de réelles mesures pour chaque source, les quantités associées correspondent souvent à des estimations. De plus, il semble exister une grande diversité entre les installations vouées à une même activité car les procédés mis en œuvre varient d'une industrie à l'autre. Il est donc difficile de définir un profil type pour le secteur entier. Certaines de ces activités ont été plus

particulièrement étudiées, de sorte qu'un profil type par activité a pu être établi par exemple, pour les raffineries (Seila et al., 2001), les centrales thermiques au charbon (Fernandez-Martinez et al., 2001), le craquage d'hydrocarbures (Badol et al., 2008b), etc.

Un grand nombre de facteurs influence les niveaux et la composition des émissions industrielles. Les procédés utilisés et le type d'activité auront une incidence sur la composition des émissions et le rythme d'activité influencera les niveaux d'émissions.

2.4. Emissions biogéniques :

La source biogénique participe de manière notable aux émissions de COVNM au niveau national (22%). Selon Guenther et al. (1995), les émissions de COV d'origine biogénique représentent 90% des émissions globales de COV dans l'atmosphère.

Les processus biologiques sont la source principale d'hydrocarbures biogéniques en environnements marin et terrestre. Les émissions par les plantes terrestres constituent la grande source d'hydrocarbures biogéniques. Les composés émis se présentent généralement sous la forme de composés insaturés, cycliques ou acycliques, et sont rassemblés sous la dénomination "terpènes" (cf. figure 1-2). Parmi eux, les plus émis sont l'isoprène ou 2-méthyl-1,3-butadiène (C_5H_8) et les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) tels que l'alpha-pinène, le beta-pinène, le delta-3-carène ou le limonène. Ces hydrocarbures sont très réactifs et ont des temps de vie atmosphériques courts, de l'ordre de quelques heures (Atkinson, 2000 ; Atkinson et Arey, 2003) (cf. tableau 1-6) ; ils ont un rôle privilégié dans la formation d'ozone et ils sont d'importants précurseurs des AOS.

A l'échelle globale, la végétation émet 1150×10^{12} TgC par an. Ces émissions correspondent à un très grand nombre de composés, les plus importants étant les composés terpénoïdes, en particulier l'isoprène et les monoterpènes qui représentent respectivement 44% et 11% des COV biogéniques émis à l'échelle globale (Guenther et al., 1995).

La végétation émet également d'autres COV à des taux de production relativement faibles. Parmi ces COV on trouve les sesquiterpènes et les COV oxygénés. Les sesquiterpènes sont des terpènes possédant trois motifs isoprène comme l'humulène, l'alpha-farnésène, etc. De nombreux composés oxygénés sont également émis par les végétaux, notamment des alcools tels que le méthanol (MacDonald et al, 1993) et l'éthanol et des composés carbonylés tels que l'acétone et le formaldéhyde (Finlayson-Pitts and Pitts 2000 ; Kesselmeier et al., 2000 ; Héllen et al., 2004 ; Schade et Goldstein, 2006).

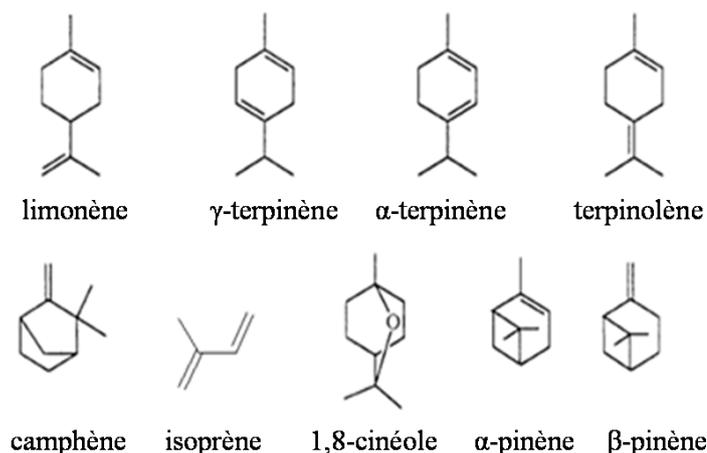


Figure 1-2 : Structure de l'isoprène et de quelques terpènes.

De façon générale, les émissions de COV biogéniques connaissent une importante variation saisonnière : elles sont plus importantes l'été, lorsque l'activité photosynthétique est à son maximum, et moins importantes en hiver. Le type de COV émis et ses proportions dépendent de la température, de l'humidité foliaire et de l'intensité lumineuse, généralement exprimée en unité de radiation photosynthétiquement active (PAR : Fraction du rayonnement solaire utilisable par les végétaux) (Li et al., 2011 ; Owen et al., 2002). D'autres facteurs endogènes (stade de développement des feuilles, nature des espèces végétales) ou exogènes (le niveau d'exposition des feuilles à la lumière) peuvent aussi affecter les émissions d'hydrocarbures biogéniques.

3. Le comportement des COV dans l'atmosphère

3.1. Les phénomènes chimiques dans la troposphère

Les COV émis dans l'atmosphère sont soumis à de nombreuses contraintes physico-chimiques aboutissant à leur déplétion atmosphérique et à leur dispersion (cf. figure 1-3). Nous verrons dans un premier temps les processus d'oxydation des COV, puis les procédés physiques conduisant au transport et au dépôt des polluants aboutissant tout d'abord à leur retrait de l'atmosphère (phénomènes de dépôts solides ou liquides) et à leur transport.

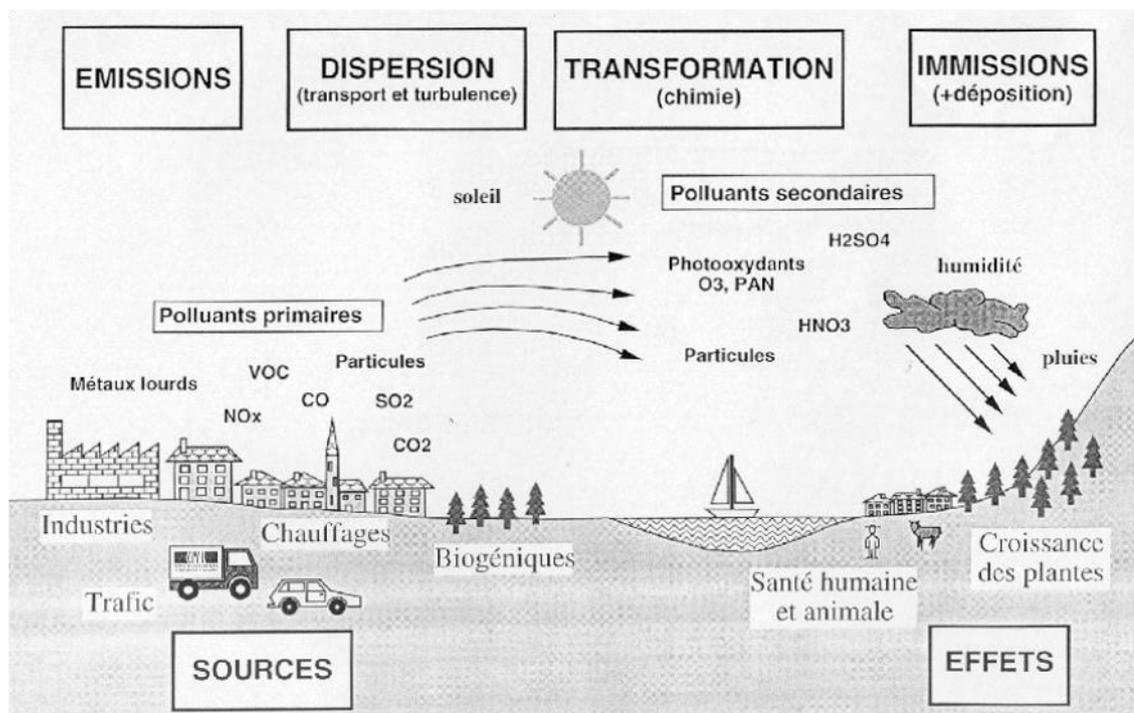


Figure 1-3 : Sources et puits des polluants atmosphériques.

3.1.1. Mécanismes d'oxydation des COV

Les COV dans l'atmosphère sont soumis à des phénomènes d'oxydation engendrés par leur rencontre avec l'un des trois principaux oxydants atmosphériques qui sont le radical OH, le radical NO₃ et l'ozone O₃ (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000, Seinfeld et Pandis 2006) (cf. tableau 1-3). OH est l'oxydant le plus dominant parmi les radicaux libres dans la troposphère (Levy, 1971).

Tableau 1-3 : Principaux oxydants atmosphériques et leur temps d'activité.

Oxydants atmosphériques	Activité
OH + hv	exclusivement diurne
O ₃	diurne et nocturne
NO ₃	exclusivement nocturne

Les produits de ces réactions sont nombreux, les principaux sont l'ozone (O₃), le dioxyde de carbone, le peroxyacélnitrate (PAN), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), les peroxydes organiques ou encore les aérosols organiques secondaires.

a- La photo-oxydation diurne des COV par le radical OH

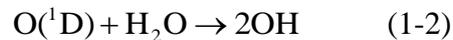
Sources du radical OH (Klöpffer et Wagner, 2007) :

La capacité oxydante de l'atmosphère est donnée principalement par le niveau de concentration en radicaux OH. La formation du radical OH peut avoir plusieurs origines :

- La photolyse lente de l'ozone dans l'ultraviolet entre 290 et 320 nm :

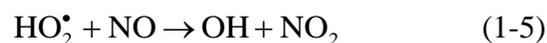
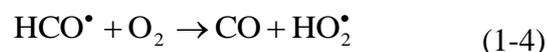
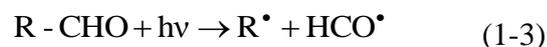


La majeure partie des atomes libres excités $\text{O}({}^1\text{D})$ est neutralisée, par suite de collision avec d'autres molécules et retourne à l'état fondamental $\text{O}({}^3\text{P})$. L'interaction de la fraction non stabilisée avec les molécules d'eau atmosphériques conduit à la formation du radical hydroxyle :



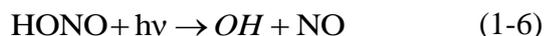
La présence quasi généralisée d'ozone et de vapeur d'eau dans l'atmosphère induit une omniprésence du radical OH. En outre, son intervention catalytique dans les mécanismes d'oxydation des molécules organiques lui permet de maintenir des concentrations diurnes typiquement de l'ordre de 1.10^6 molécule. cm^{-3} dans la troposphère. Ces deux caractéristiques font de ce radical la voie principale de dégradation d'un très grand nombre de constituants atmosphériques.

➤ Une autre source importante de génération des radicaux OH résulte de la photolyse des aldéhydes et notamment le formaldéhyde qui sont à la fois des polluants primaires émis principalement par les gaz d'échappement automobile et des produits secondaires de dégradation d'un grand nombre de COV. Cette photodissociation suit le schéma réactionnel suivant :



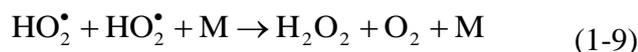
Par ailleurs les aldéhydes sont directement impliqués dans les mécanismes de formation d'espèces oxydantes particulières comme le nitrate de peroxyacétyle (PAN : $\text{CH}_3\text{-CO-O}_2\text{-NO}_2$). Du fait de son instabilité thermique, ce dernier peut jouer le rôle de réservoir de NO_x et d'activateur de la formation d'ozone loin des sources d'émissions.

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



Puits du radical OH :

Les radicaux OH peuvent disparaître de l'atmosphère par différentes réactions de terminaison.



La réaction (1-7) est très rapide et reste la voie principale de piégeage des radicaux en atmosphère riche en NO₂.

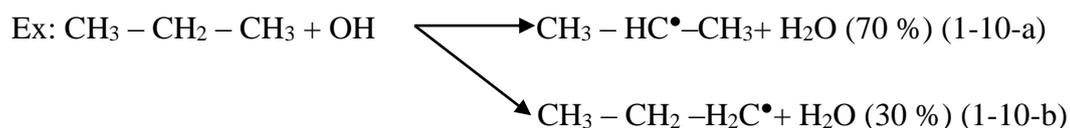
Photo-oxydation des COV :

La photo-oxydation des COV est un phénomène dépendant de la présence de rayonnement solaire ($\lambda \leq 410$ nm). Il s'agit donc d'une réaction exclusivement diurne, qui peut être décomposée en 4 étapes.

➤ Formation de radicaux organiques par réaction avec le radical OH :

Deux types de réactions sont alors envisageables :

- arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical OH :



De façon générale, le radical OH a tendance à enlever l'atome d'hydrogène le moins lié à la molécule. Par conséquent, l'attaque hydroxyle sur un atome d'hydrogène tertiaire est généralement plus rapide que celle sur un atome secondaire et elle est la plus lente sur les atomes primaires (Atkinson et al., 1994). Dans le cas du propane, par exemple, CH₃CH₂CH₃, ces corrélations structure-activité prévoit que 70% de la réaction avec OH se produise par arrachement de l'hydrogène secondaire (-CH₂-) (cf. réaction 1-10-a) et 30% se produise par arrachement de l'hydrogène primaire (-CH₃-) (cf. réaction 1-10-b) (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

- addition du radical OH au niveau d'une double liaison :



Cette première étape est la seule qui soit cinétiquement limitante. Il existe dans la littérature de nombreuses constantes cinétiques pour ces réactions, variant selon le type de COV concerné (longueur de la chaîne, propriétés physico-chimiques, nombre de doubles liaisons,...). Elle est plus rapide pour des composés à longues chaînes carbonées ou comportant des doubles liaisons. Des facteurs comme la température ou la concentration en réactif peuvent également l'influencer.

➤ Formation d'un radical peroxy RO_2^\bullet par addition d'une molécule d' O_2 sur le radical R^\bullet précédemment formé par réaction entre un COV et le radical OH :



➤ Réduction du radical peroxy par le NO :



Le NO_2 ainsi obtenu réagit par la suite pour former l'ozone suivant les réactions (1-19) et (1-20) décrites dans le cycle de Leighton.

➤ Dégradation du radical RO^\bullet formé :

Deux réactions sont alors en compétition : une décomposition mono-moléculaire :



Et une réaction avec l'oxygène :

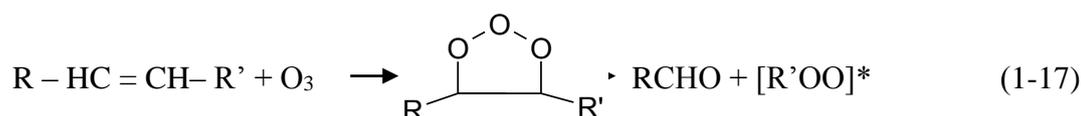


La réaction (1-14) aboutit ainsi à la formation d'un aldéhyde court, le plus souvent du formaldéhyde, et d'un radical carboné plus court que celui du départ pouvant être oxydé à nouveau. La réaction (1-15) aboutit quant à elle à la formation d'un aldéhyde de même longueur que le COV initial. Le HO_2^\bullet ainsi produit par la réaction (1-15) réagit également avec le NO pour produire du NO_2 :



b- Mécanismes d'oxydation par l'ozone

L'ozone est susceptible de causer une oxydation des COV comportant une ou plusieurs doubles liaisons C=C. L'ozone va alors s'additionner au niveau de la double liaison pour former un composé thermiquement instable appelé iso-ozonide (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Celui-ci se décomposera pour donner un aldéhyde et un composé instable, l'intermédiaire de Criegee (cf. réaction 1-17).



Cet intermédiaire va soit se décomposer, soit se stabiliser par collision. Il pourra ensuite interagir avec la vapeur d'eau pour former des acides organiques, ou différentes espèces, telles NO₂, SO₂, CO, ou même NO. Toutefois, ces réactions demeurent relativement peu connues.

Peu d'espèces réagissent de façon importante avec l'ozone. C'est notamment le cas de diènes et de polyènes, tels que les composés terpéniques. Ce mécanisme est la principale source de OH durant la nuit en absence de lumière.

c- Oxydation nocturne par le radical NO₃

Le radical NO₃ est une espèce qui se forme par la réaction de NO₂ avec l'ozone, mais il est photolysé durant la journée (Atkinson, 2008). Au cours de la nuit, il est capable d'entraîner une oxydation des COV. Toutefois, seuls les composés comportant une ou plusieurs doubles liaisons C=C sont significativement affectés par cette réaction. C'est notamment le cas des composés terpéniques (cf. paragraphe 3-2).

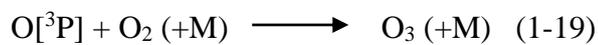
3.1.2. Formation d'espèces secondaires

Les mécanismes d'oxydation des COV aboutissent à la formation de nouveaux composés, appelés composés secondaires. Ces derniers sont principalement des composés oxygénés (des composés carbonylés ou des acides organiques), pouvant avoir des durées de vie atmosphérique variables (de quelques heures pour le formaldéhyde à plusieurs jours pour l'acétone (Atkinson, 2000)). Les composés oxydés produits ont une réactivité élevée, et sont impliqués dans de nombreux phénomènes (production d'ozone, adsorption à la surface d'aérosols, etc.).

3.1.2.1. Implications des COV dans le cycle de formation d'ozone troposphérique :

• Cas d'une atmosphère non polluée : le Cycle de Leighton

L'ozone troposphérique se forme toujours par la rencontre entre l'oxygène moléculaire et l'oxygène atomique (1-19), lui-même obtenu à la suite de la photodissociation du NO₂ (1-18). Ensuite, le NO produit à la réaction (1-18) réagit avec l'O₃ formé pour donner à nouveau du NO₂ et du dioxygène suivant la réaction (1-20). Ces trois réactions aboutissent à un état d'équilibre où chaque molécule d'ozone produite est immédiatement consommée.



Où :

- M :troisième corps récupérant l'énergie perdue par O[³P] et stabilise la réaction. (M = O₂, N₂, H₂O,...)
- O[³P] : Oxygène monoatomique en état excité

• Situation en atmosphère polluée :

En atmosphère polluée, la présence de COV perturbe le cycle de Leighton. En effet, les COV oxydés par réaction avec le radical OH peuvent réagir avec NO à la place de l'ozone. Celui-ci n'est plus détruit et tend à s'accumuler. Un cycle différent se met alors en place, tel que présenté par la figure 1-4.

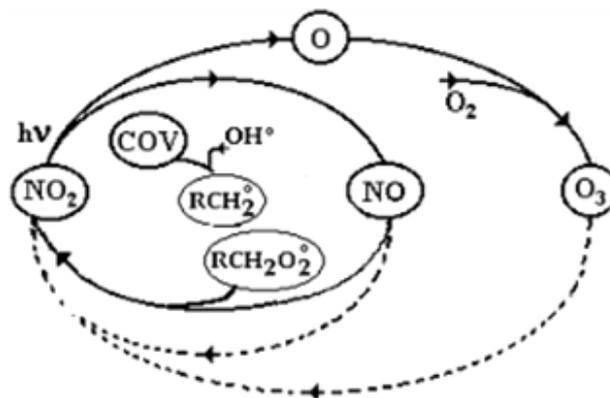


Figure 1-4 : Formation de l'ozone en présence de COV.

Les COV Oxydés (COVO) interviennent à plusieurs endroits stratégiques dans la formation d'ozone troposphérique. Lorsqu'ils sont dégradés, ils sont une source potentielle de radicaux OH, qui constituent eux-mêmes les véritables moteurs du cycle (cf. Sources du radical OH). En tant que COV, ils peuvent être oxydés et ainsi alimenter le cycle. Enfin, les COV ayant participé à la réaction sont finalement réduits en aldéhydes ou en acides organiques.

a- Le potentiel de formation d'ozone par les COV

En fonction de sa nature chimique, chaque COV présente une réactivité spécifique dans le cycle de l'ozone. Un Potentiel de Création d'Ozone Photochimique PCOP (en anglais, Photochemical Ozone Creating Potential : POCP) pour chaque COV a été développé par la direction de la qualité de l'air au sein du Ministère britannique de l'Environnement par R.G. Derwent et ses collègues (Derwent et al., 1998) afin de constituer une échelle de réactivité relative utilisée pour estimer la participation potentielle d'un COV dans les réactions atmosphériques responsables de la production d'ozone photochimique.

Cet indice caractérise la modification de la production d'ozone photochimique par suite d'une modification de l'émission d'un COV particulier. Il est déterminé à l'aide de la mise en œuvre de modèles numériques simulant des épisodes de forte production d'ozone sur le Nord de l'Europe. Le modèle chimique est basé sur l'ajout successif d'un précurseur de l'ozone (COV) à une situation de référence fixée. La variation des évolutions est alors attribuée à ce précurseur. La quantité ajoutée correspond à 40% en masse de la somme des quantités des hydrocarbonés présents dans la situation de référence. Pour estimer la variation, on évalue la différence entre la concentration d'ozone déterminée dans le cas de référence et la concentration d'ozone obtenue lorsqu'on ajoute l'émission du COV étudié. Pour définir une échelle de réactivité relative, il est nécessaire de sélectionner un COV ou un mélange de COV pris comme référence. Le composé de référence est l'éthylène et sa valeur est de 100. Le PCOP dû à un COV s'écrit alors :

$$\mathbf{PCOP}_i = 100 \times \frac{I_{COVi}}{I_{\text{éthylène}}}$$

Où :

I_{COVi} est l'incrément d'ozone avec un COV_i

$I_{\text{éthylène}}$ est l'incrément d'ozone avec l'éthylène.

Le tableau 1-4 rassemble les PCOP pour les différentes familles (alcane, alcène, alcyne, aldéhyde et composés aromatiques). Une différenciation marquée des comportements, individuels et par famille, des COV étudiés est observée. Les alcènes sont les composés les plus réactifs avec des PCOP en majorité supérieurs à 100. Le trans-But-2-ène (PCOP = 173) et l'isoprène (PCOP = 173) sont les espèces qui produisent le plus d'ozone. Les xylènes ont des PCOP du même ordre de grandeur que les alcènes contrairement à ceux du toluène et du benzène. Les alcanes ont une contribution moins importante dans la formation d'O₃ d'après leur PCOP.

b- Maximum Incremental Reactivity (MIR)

William Carter (1994), aux États-Unis, utilise une autre échelle de réactivité des COV pour la formation de l'ozone : les mécanismes photochimiques mis en jeu dans cette approche utilisent une large variété de scénarios de pollution, afin que les conditions les plus favorables à l'observation du maximum de réactivité soient représentées de façon adéquate pour chaque COV. Dans ce modèle, la référence n'est plus un composé en particulier, comme pour le PCOP, mais un mélange de gaz organiques réactifs (ROG). La méthode MIR est basée sur l'ajout en petite quantité du COV à étudier et de la comparaison de l'incrément d'ozone obtenu par rapport à celui déterminé en situation de référence (ROG).

$$MIR = \frac{\text{Quantité ozone formée}}{\text{Quantité de COV ajoutée}}$$

Les MIR de différents composés sont donnés dans le tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Réactivité PCOP et MIR des différentes familles de composés organiques volatils (Derwent et al., 2009 ; Carter 2008)

Famille	Composé	PCOP *	MIR
Alcane	Ethane	3	0,26
	Propane	9	0,46
	Butane	18	1,08
	Isobutane	20	1,18
	Pentane	22	1,22
	Isopentane	21	0,88
	2,2-diméthylpropane	10	0,65
	Hexane	20	1,14
	2-Méthylpentane	26	1,4
	3-Méthylpentane	25	1,69
	2,2-diméthylbutane	13	1,11
	2,3-diméthylbutane	20	0,9
	Heptane	15	0,97
	2-Méthylhexane	19	1,09
	3-Méthylhexane	24	1,5
	Octane	13	0,8
	Nonane	11	0,68
	Décane	12	0,59
	Undécane	12	0,52
	Dodécane	12	0,47
Cyclohexane	20	1,14	
Alcène	Ethylène *	100	8,88
	Propylène	134	11,57
	1-Butène	108	9,57
	Cis-2-Butène	165	14,26
	Trans-2-Butène	173	15,2
	Cis-2-Pentène	145	10,28
	Trans-2-Pentène	145	10,47
	1-Pentène	89	7,07
	2-Méthyl-1-butène	92	6,28
	3-Méthyl-1-butène	89	6,86
	2-Méthyl-2-butène	155	14,2
	Isoprène	173	10,48
	1-Hexène	92	5,35
	Cis-2-Hexène	127	8,22
	Trans-2-Hexène	127	8,55

	1,3-Butadiène	120	12,45
	a-pinène	109	4,49
	b-Pinène	70	3,43
Alcynes	Acétylène	4	0,95
	Propyne	101	6,67
Aromatiques	Benzène	1	0,69
	Toluène	33	3,93
	o-Xylène	79	7,58
	m-Xylène	94	9,73
	p-Xylène	74	5,78
	Ethylbenzène	36	2,96
	Propylbenzène	26	1,96
	Isopropylbenzène	29	2,45
	1,2,3-triméthylbenzène	125	11,94
	1,2,4-triméthylbenzène	137	8,83
	1,3,5-triméthylbenzène	141	11,75
	o-Ethyltoluène	65	5,54
	m-Ethyltoluène	82	7,39
p-Ethyltoluène	60	4,39	
	Styrène	7	1,66
Halogéné	Tétrachloroéthylène	1	0,03

*: l'éthylène est le composé référence et sa valeur est de 100.

Toutefois, il est nécessaire de mentionner que la valeur du PCOP d'un COV ou du MIR dépend du modèle utilisé, de la valeur de tous les paramètres rentrant dans le modèle, des conditions climatiques modélisées, du lieu de constat de la concentration d'ozone et du temps entre l'émission et le constat de la concentration d'ozone. Ces indices varient dans le temps et dans l'espace.

3.1.2.2. Formation d'aérosols organiques secondaires :

On distingue les aérosols primaires qui sont formés naturellement (érosion de surface par le vent, émissions de cendre volcaniques ou issues de feu de forêt, ...), ou suite à l'action de l'homme (particules issues de combustion automobiles, de processus industriels, ...). Parallèlement à ces émissions directes, des AOS peuvent se former dans l'atmosphère. Ils

résultent de la conversion d'un gaz en particule par condensation ou nucléation (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). En effet, les réactions d'oxydation des COV peuvent conduire à la formation d'espèces plus fonctionnalisées, fortement polarisées et à pression de vapeur saturante plus faible favorisant leur condensation. Ce sont les composés organiques semi-volatils (COSV) qui peuvent facilement condenser et prendre part à la formation d'AOS (Kroll et Seinfeld 2008) (cf. figure 1-5).

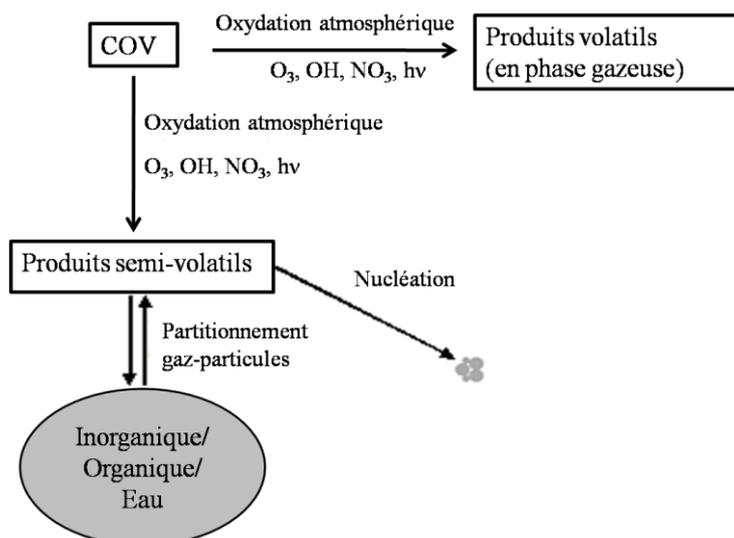


Figure 1-5: Mécanismes de formation des AOS (Seinfeld et Pankow 2003).

Les composés d'origine biogénique (terpènes, limonène) et les composés aromatiques d'origine anthropique sont également des précurseurs d'AOS (Pandis et al., 1992 ; Claeys et al., 2004 ; Lee et al., 2006). Le potentiel de formation d'AOS de plusieurs COV est présenté dans le tableau 1-5.

Tableau 1-5 : Potentiel de formation d'AOS (PAOS) calculé par rapport au toluène (toluène = 100) (Derwent et al., 2010).

Famille	Composé	PAOS	Famille	Composé	PAOS	
Alcane	Ethane	0,1	Alcènes	1-Pentène	0	
	Propane	0		Cis-2-Pentène	3,1	
	Butane	0,3		Trans-2-Pentène	3,1	
	Isobutane	0		2-Méthylbut-1-ène	0,9	
	Pentane	0,3		2-Méthylbut-2-ène	1,9	
	Isopentane	0,2		3-Méthylbut-1-ène	0,6	
	Néopentane	0,2		1-Hexène	0	
	Hexane	0,1		a-Pinène *	17,4	
	2-Méthylpentane	0		b-Pinène *	18,1	
	3-Méthylpentane	0,2		1,3-Butadiène	1,8	
	2,2-Diméthylpentane	0		Isoprène	1,9	
	2,3-Diméthylpentane	0,4		Alcynes	Acétylène	0,1
	Heptane	0,1		Aromatiques	Benzène	92,9
	2-Méthylhexane	0	Toluène		100	
	3-Méthylhexane	0	Ethylbenzène		111,6	
	Octane	0,8	Propylbenzène		109,7	
	Nonane	1,9	Isopropylbenzène		95,5	
	Décane	7	o-Xylène		95,5	
	Undécane	16,2	m-Xylène		84,5	
Dodécane	34,5	p-Xylène	67,1			
Cyclohexane	0	o-Ethyltoluène	94,8			
Alcènes	Ethylène	1,3	m-Ethyltoluène		100,6	
	Propylène	1,6	p-Ethyltoluène		69,7	
	1-Butène	1,2	1,2,3-Triméthylbenzène		43,9	
	Cis-2-Butène	3,6	1,2,4-Triméthylbenzène		20,6	
	Trans-2-Butène	4	1,3,5-Triméthylbenzène		13,5	
	Butylène	0,6	Styrène		212,3	

* : Le PAOS de l'a- et b- pinène montre une très grande sensivité aux teneurs de NOx. Donc, les PAOS rapportés ici concernent seulement l'a- et b- pinène de source anthropique.

3.2. Durée de vie des COV dans la troposphère

La durée de vie d'une espèce est un élément important à prendre en compte dans l'interprétation des données.

L'évolution de la concentration d'un composé X_i dans l'atmosphère est fonction de l'évolution de ses paramètres de production P_i et de consommation L_i . Soit l'équation (1-21) :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = P_i - L_i[X_i] \quad (1-21)$$

Si l'on considère P_i et L_i comme des termes constants, cette équation peut alors s'écrire :

$$[X_i]_{(t)} = \left([X_i]_{(0)} - \frac{P_i}{L_i} \right) e^{-L_i t} + \frac{P_i}{L_i} \quad (1-22)$$

La durée de vie de X_i se définissant comme le temps τ_i au bout duquel sa concentration initiale est divisée par $e=2,718$, on a donc :

$$\tau_i = \frac{1}{L_i} \quad (1-23)$$

La durée de vie d'une espèce dans l'atmosphère est donc fonction de la rapidité des différentes réactions menant à leur dégradation, symbolisée par une constante de vitesse k . Si dans le cas de la plupart des COV anthropiques, seule la dégradation par OH est significative, dans le cas des composés biogéniques, il faut également considérer les actions de l'ozone et du radical NO_3 . On obtient alors l'équation (1-24) :

$$\tau_i = \frac{1}{K_{OH(i)}[OH] + K_{O_3(i)}[O_3] + K_{NO_3(i)}[NO_3]} \quad (1-24)$$

La durée de vie d'une espèce se calcule donc en fonction de la réactivité propre de cette espèce vis-à-vis d'un oxydant, mais aussi en fonction de la concentration atmosphérique de cet oxydant. De plus, la température ambiante tend à augmenter la réactivité des espèces (Loi d'Arrhenius). Le tableau 1-6 présente les durées de vie calculées pour différentes espèces au regard de ces paramètres. Elles peuvent être de l'ordre de quelques minutes pour les espèces les plus réactives, à plusieurs jours pour les plus stables.

Tableau 1-6: Durée de vie de quelques COV au regard de différents oxydants atmosphériques (Atkinson, 2000, Atkinson et al., 2001, Atkinson et Arey, 2003).

Durée de vie due à :	Radical OH ^a	NO ₃ ^b	O ₃ ^c
Ethane	47 jr	> 13 ans	> 4500 ans
Propane	10 jr	^7 ans	4500 ans
n-Butane	4,7 jr	2,8 ans	4500 ans
n-Octane	1,3 jr	240 jr	
2,2,4-Triméthylpentane	3,2 jr	1,4 ans	
Ethene	1,4 jr	225 jr	10 jr
Propene	5,3 h	4,9 jr	1,6 jr
T2-Butène	2,2 h	1,4 h	2,1 h
Isoprene	1,4 h	50 min	1,3 jr
α-Pinène	2,6 h	5 min	4,6 h
β-Pinène	1,9 h	13 min	1,1 jr
Limonène	1,7 h	3 min	1,9 h
Acétylène	13 jr	1,3 ans	> 4,5 ans
Benzene	9,4 jr	> 4 ans	> 4,5 ans
Toluene	1,9 jr	1,9 ans	> 4,5 ans
m-Xylene	5,9 h	200 jr	> 4,5 ans
1,2,4-Triméthylbenzène	4,3 h	26 jr	> 4,5 ans
Styrène	2,4 h	3,7 h	1 jr

Les cases vides correspondent à un manque de données. Ces processus sont supposés non significatifs.

a : Niveau diurne moyen de OH de 2.0×10^6 molécule.cm⁻³ pendant 12h

b : Niveau nocturne moyen en NO₃ de 5×10^8 molécule.cm⁻³ pendant 12h

c: Niveau moyen en O₃ de 7×10^{11} molécules.cm⁻³ pendant 24h

3.3. Processus de dépôt et d'adsorption

Les COV peuvent être également éliminés de l'atmosphère par des processus de dépôts secs ou humides (Seinfeld et Pandis 2006). Ces processus demeurent toutefois relativement méconnus.

Le dépôt humide correspond à l'incorporation des COV dans la fraction liquide de l'atmosphère (pluie, nuages, ...). On parle également d'absorption ou de « lessivage ». Ce phénomène concerne principalement les composés hydrosolubles (cas des COVO notamment). Les phénomènes de dépôt sec concernent les composés de masse moléculaire importante, qui tendent à se « décanter » naturellement dans l'atmosphère et à se déposer.

Ces différentes voies d'évolution physico-chimiques des COV et leur importance relative détermineront les temps de vie atmosphériques des différents composés et leur

impact sur l'environnement, notamment en termes de concentrations résultantes. La distribution des COV résulte non seulement de ces processus, mais aussi des processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés.

3.4. Processus de transport des polluants

3.4.1. Transport vertical

Le transport des polluants dans la basse troposphère est fortement conditionné par les caractéristiques thermiques et dynamiques de la couche limite atmosphérique (CLA) qui correspond à la masse d'air comprise entre le sol et l'altitude où se produit la première inversion de température (Le Cloirec, 1998). Elle reçoit directement l'ensemble des émissions polluantes et elle est caractérisée par des phénomènes de turbulence et de convection, ce qui lui assure une grande capacité à brasser les masses d'air et assurer la dispersion et le transport des polluants.

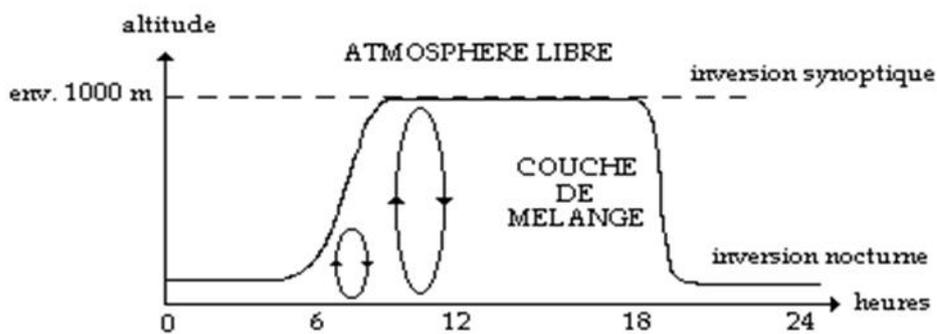


Figure 1-6 : Evolution de la hauteur de la CLA au cours de la journée. (extrait du Rapport de l'Académie des Sciences, 1993).

La CLA est séparée de l'atmosphère libre (plutôt troposphère libre) par une couche d'inversion thermique synoptique (cf. figure 1-6). Alors que la température dans la troposphère diminue normalement avec l'altitude, la couche d'inversion thermique se caractérise par une situation inverse, où la température augmente avec l'altitude. Elle empêche le mélange des masses d'air en contact avec le sol avec celles de l'atmosphère libre. Les polluants émis à la surface du sol peuvent difficilement franchir cette couche, qui peut alors agir comme un « couvercle », emprisonnant ces molécules. Sa hauteur moyenne change suivant les saisons et le type de relief. Elle varie ordinairement entre sur un intervalle de

plusieurs centaines de mètres, et admet généralement comme limite supérieure 2000 – 2500 m.

La CLA connaît une évolution au cours de la journée. La nuit, la surface terrestre se refroidit plus vite que l'atmosphère. Une couche d'inversion thermique nocturne, plus basse, se forme. Elle sépare une couche de mélange réduite d'une couche intermédiaire ou résiduelle sous-jacente dans laquelle les polluants peuvent rester piégés. Cette situation est dite «stable» et se maintient jusqu'au lever du soleil. La couche limite stable se rencontre essentiellement dans les milieux ruraux au cours de la nuit. L'activité anthropogénique des villes libérant suffisamment de chaleur contribue à un réchauffement de l'air et crée un contraste thermique important entre le milieu urbain et rural, appelé îlot de chaleur urbain ; la CLA se trouve ainsi en situation plus ou moins stable en milieu urbain.

De jour, le réchauffement croissant du sol est plus rapide que celui de l'atmosphère. Des mouvements ascendants d'air se développent par convection thermique et détruisent progressivement l'inversion nocturne. Ces mouvements se poursuivent et l'altitude de l'inversion thermique augmente, passant en état instable, jusqu'à atteindre vers le milieu de la journée la limite supérieure de la CLA.

Avec la descente du soleil sur l'horizon, les turbulences perdent en intensité et, dès la tombée de la nuit, l'inversion nocturne est rétablie.

En été, de jour, l'intensité des mouvements convectifs est accrue par rapport à l'hiver et se traduit par une hauteur plus importante de la couche de mélange.

Enfin, des modifications significatives des critères thermodynamiques des masses d'air peuvent être apportées par les caractéristiques locales d'un site telles que les propriétés du sol : le relief ou encore la couverture végétale. Les effets engendrés par les contextes locaux sont de deux ordres :

- influence dynamique, liée à la perturbation de l'écoulement des flux d'air selon la rugosité du terrain,
- influence thermique, due à des différences locales d'échauffement.

3.4.2. Transport horizontal

Dans le cas des transports horizontaux ou d'advection, il faut distinguer le transport à grande échelle ou longue distance, le transport à l'échelle synoptique et les régimes de vents particuliers, notamment les régimes de brises induits par les contrastes thermiques (par exemple entre la mer et la terre).

La circulation horizontale est déterminée par :

- la situation météorologique, en particulier le champ de pression partiellement responsable du champ de vent : Lorsqu'une situation dépressionnaire s'installe, on observe des vents forts, souvent associés à l'apparition de nuages et précipitations. Une forte dispersion des polluants est alors possible. Lorsque la situation s'inverse (situation anticyclonique), on observe des vents faibles sur une large région. Ce type de situation est donc naturellement favorable à une accumulation des polluants.
- la topographie telle que le relief, la nature et la rugosité de la surface d'écoulement : Une vallée peut ainsi canaliser certaines émissions, alors qu'une chaîne montagneuse peut les limiter. De plus, dans les vallées, le vent peut subir, dans les basses couches, une importante déviation et sa force peut être notablement modifiée (souvent une accélération). La végétation tient, elle aussi, un rôle majeur et en ville la nature et la forme des constructions sont susceptibles d'influencer les écoulements et les mouvements des polluants (rugosité du site).

Brise de mer et brise de terre :

Les brises de terre et de mer sont, lorsque le vent synoptique est nul, une circulation locale indépendante, étrangère aux circulations générale et régionale. C'est donc une circulation née sur place grâce à un phénomène local : la différence de température entre la surface de l'eau et la surface du continent.

Lorsque le soleil réchauffe la terre durant le jour, le réchauffement se fait rapidement sur la terre et très lentement à la surface de l'eau. Un gradient de température s'établit entre les deux zones. Sur la terre une basse pression locale se forme alors et l'air s'écoule ainsi de l'océan vers l'intérieur des terres, c'est la brise de mer (cf. figure 1.7). Ce déplacement d'air se produit car l'air chaud en montant au-dessus des terres provoque une baisse de pression. L'air de la mer vient alors sur les terres afin de compenser cette baisse de pression.

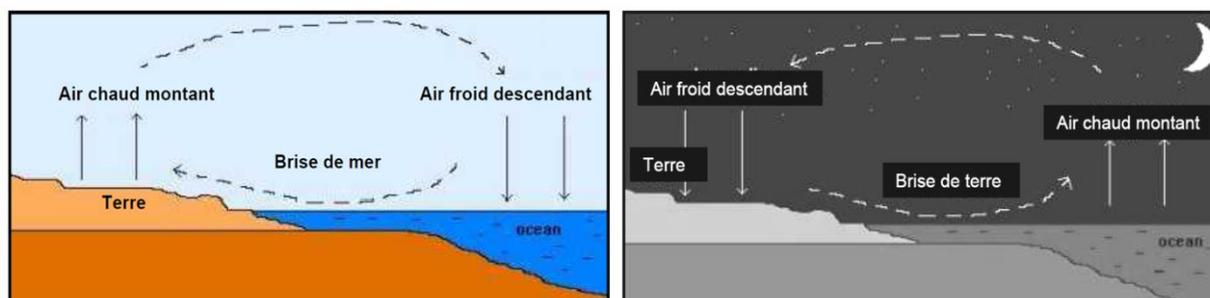


Figure 1-7 : Schéma synthétique de la formation d'une brise de mer et d'une brise de terre.

La nuit c'est le phénomène inverse qui se produit. La terre perd sa chaleur plus rapidement que la mer. Un gradient de température s'établit lorsque la terre devient plus froide que la mer et il se crée une basse pression au-dessus de la surface de la mer. Afin de combler cette dépression, un écoulement d'air s'établit de la terre vers la mer. C'est la brise de terre (cf. figure 1.7).

Transport à longues distances

Les principaux parcours suivis par les masses d'air et entraînant le transport des polluants sur de longues distances se produisent principalement au niveau de la troposphère libre. A haute altitude, le transport est plus rapide et les températures sont plus basses ralentissant les réactions chimiques. Les polluants ont donc des durées de vie plus longues. Les polluants injectés dans la troposphère libre (par convection) ont donc des impacts à grande échelle. L'Est de la Méditerranée est influencé par des flux en provenance de l'Europe de l'Est (Afif et al., 2008 ; Saliba et al., 2007). Au Liban, une étude menée par Afif et al. (2008) sur le SO₂ à Beyrouth a montré que 25% des masses d'air sur Beyrouth proviennent d'Europe Centrale et d'Europe de l'Est entraînant une augmentation des teneurs du SO₂ mesurées.

4. Les modèles de chimie-transport (CTM)

Les CTM sont utilisés de manière opérationnelle pour la prévision de qualité de l'air. Ils permettent également de tester l'impact de mesures affectant la qualité de l'air. Ils sont largement utilisés à la fois pour identifier la contribution de différentes sources aux problèmes de qualité de l'air et pour contribuer à la conception de stratégies efficaces pour réduire les concentrations de polluants atmosphériques nocifs. Les CTM peuvent également être utilisés dans des études de prospective pour prédire les concentrations futures de polluants après l'implémentation d'un nouveau programme de réglementations, afin d'estimer l'efficacité du programme pour réduire les concentrations.

Ces modèles décrivent l'évolution dans l'atmosphère de la concentration d'un ensemble d'espèces qui peuvent réagir éventuellement entre elles. Pour ce faire, les CTM reconstituent l'information de la composition chimique de l'air en tout point d'une grille maillant le domaine d'étude, grâce à la résolution des équations mathématiques, pour reproduire les processus physiques et chimiques qui décrivent les phénomènes liés au transport, aux réactions en phase gazeuse et particulaire, ainsi qu'aux dépôts sec et humide.

Ces modèles se sont fortement développés ces dernières années avec l'évolution des moyens de calcul.

De nombreuses données d'entrées sont nécessaires pour simuler l'évolution de la concentration des espèces dans l'atmosphère. Les principales données d'entrée comprennent :

- Les émissions qui sont fournies par des cadastres d'émissions déterminées par classe d'activité. Pour développer un cadastre d'émission, il faut identifier les sources, déterminer l'activité de chaque source ainsi que le facteur d'émission de chaque polluant pour cette source (cf. paragraphe 2.1).
- Les données météorologiques qui sont fournies par les modèles météorologiques, tel que le modèle Weather Research and Forecasting (WRF). Ces données modélisées comprennent la température, la vitesse du vent, la direction du vent, l'humidité, la hauteur de la couche limite (CLA), etc.
- Les données sur l'occupation des sols qui peut influencer la météorologie et les processus de dépôts secs des polluants.
- Les concentrations de polluants qui sont nécessaires pour initialiser la simulation et pour fournir les conditions aux limites du domaine d'étude.

Les résultats de simulation sont sensibles à certaines de ces données qui peuvent avoir de fortes incertitudes affectant ainsi la qualité des résultats.

5. L'étude et la mesure des COV dans le monde

Les niveaux de COV dans l'atmosphère résultent de la conjonction de trois paramètres : les intensités et conditions d'émission, les paramètres de dilution (transports verticaux ou horizontaux) et les phénomènes de dégradation lors du transport. Considérant la complexité de ces différents critères, les niveaux de COV mesurés dans l'atmosphère connaissent des variabilités à la fois temporelles et spatiales, et couvrent des gammes de concentrations allant de quelques ppt en zone rurale (Arsene et al., 2009 ; Khoder, 2007 ; Sauvage et al., 2009) à plusieurs ppb en zone urbaine et industrielle (Badol et al., 2008 ; Borbon et al. 2002 ; Muezzinoglu et al., 2001 ; Wang et al., 2010).

La variation saisonnière de la plupart des COV est principalement régie par leur réaction avec le radical OH dont la présence dans l'atmosphère est dépendante de l'intensité lumineuse suivant la saison et des niveaux de NO_x. L'abondance des hydrocarbures est assez bien répartie en Europe pendant l'hiver avec des teneurs beaucoup plus élevées que pendant la période estivale (Hakola et al., 2006).

Un certain nombre d'études a été consacré à la mesure des COV spéciés en atmosphère urbaine et rurale depuis une vingtaine d'années. Le tableau 1.7 recense les travaux voués à cette mesure dans le monde, relevés dans la littérature (liste non exhaustive). Cette dernière montre que la grande majorité des études sur les COV se situe en Amérique du Nord, en Europe et en Asie, les trois continents les plus industrialisés et qui sont par conséquent les plus susceptibles de produire les plus grandes quantités d'espèces polluantes d'origine surtout anthropique. Alors qu'on remarque une quasi-absence des études en Afrique et dans la région du Moyen-Orient due principalement à leur situation économique (manque de financement) et à la faiblesse des ressources techniques.

Si les taux d'émissions en composés organiques volatils ont fait l'objet de plusieurs protocoles au niveau mondial ("contrôle des rejets de composés organiques volatils ou de leurs flux transfrontaliers" (Genève, 1991) et le protocole sur "les différents effets de la pollution : eutrophisation, acidification, ozone troposphérique" (Göteborg, 1999)) et plusieurs directives en Europe par exemple, au Liban il existe des décisions ministérielles telles que 8/1-2001 et 52/1-1996 concernant les valeurs limites des émissions industrielles et de la qualité de l'air ambiant. En plus, La loi 444 oblige l'adoption des réglementations internationales si la réglementation n'existe pas au Liban.

Tableau 1-7: Mesure des COV dans le monde

Auteurs	Milieu	Périodes de mesure	Fréquence de mesure
Parra et al. (2009) Pamplona, Espagne	Urbain	juin 2006 à juin 2007	chaque 2 semaines
Borbon et al. (2002) Lille, France	2 sites: 1 urbain (Fives) et 1 trafic (Liberté)	mai 97 - avril 99 (trafic) et juillet 99 - juin 2000 (urbain)	horaire
Olson et al. (2009) Raleigh NC, Etats-Unis	Autoroute	août 2006	pendant les heures de trafic (matin et après-midi) durant la semaine sans weekend
Hoshi et al. (2008) Tokyo, Japon	2 sites: urbain et trafic	avril 2003-mars 2005	chaque mois
Fujita et al. (2001) Etats-Unis et le Mexique	2 sites: urbain et rural	1996 (campagne intensive: août 1996 - septembre 1996)	prélèvement par canisters pendant 2 heures, 5 fois/jour (pendant la campagne intensive) et 2 fois/jour, et prélèvement on-line (horaire)
Ling et al. (2011) Pearl River Delta, Chine	sub-urbain	23 octobre 2007 - 1 décembre 2007	horaire
Watson et al. (2001) Etats-Unis	20 sites urbains	-	-
Muezzinoglu et al. (2001) Izmir, Turquie	5 sites (trafic, suburbain, parking, autoroute, rural)	août 1998 - septembre 1998	matin - midi - soir
Srivastava (2005) Delhi, Inde	15 sites (zones résidentielles, commerciales, industrielles, sites trafic, pompes à essence)	août 2001 - juillet 2002	2 prélèvements de 4h pendant les périodes de pointes tous les mois
Gros et al. (2011) Paris, France	Urbain	25 mai 2007 - 13 juin 2007	prélèvement on-line (GC-FID: chaque 30min, PTR-MS: 2min)
Baker et al. (2008) Etats-Unis	28 sites urbains	août 1999 - août 2005	chaque année, pendant le mois d'août et la première semaine de septembre (5 semaines).
Khoder (2007) Caire, Egypte	3 sites : 2 urbains et 1 rural	juin 2004 - août 2004	1 jour / semaine
Tan et al. (2012) Foshan, Chine	Urbain	décembre 2008	matin - après-midi - soir
Buzcu et al. (2006) Houston, Etats-Unis	3 sites urbains sous influence industrielle	2 juin 2003 - 31 octobre 2003	horaire
Yassaa et al. (2001) Alger, Algérie	3 sites: 1 urbain et 2 sahariens	8 septembre 1998 et 29 août 1998	-

Quant aux méthodes de mesures, les lieux et les durées d'échantillonnage, ils sont très variables (cf. tableau 1-7) et dépendent de la typologie du site et surtout des objectifs liés aux préoccupations locales (priorité gouvernementale en vue d'élaborer des réglementations, objectifs des projets de recherche des équipes scientifiques). De même, la durée, le lieu et les méthodes de prélèvement et d'analyse de COV sont variables et dépendent essentiellement du but de la campagne de mesure. Pour cela, les durées peuvent aller de quelques jours (Oslo et al., 2009) soit pour évaluer les niveaux de concentrations, soit pour un suivi ponctuel d'une activité ou d'une zone géographique, à plusieurs années (Baker et al., 2008 ; Borbon et al., 2002) pour évaluer les variations saisonnières. En outre, les lieux de prélèvement peuvent être des sites urbains, péri-urbains, ruraux, à proximité des autoroutes, sous influence industrielle, etc. Suivant la nature des COV à mesurer (nombre de carbone, familles...), plusieurs outils peuvent être utilisés pour la mesure tels que le GC-FID/MS/ECD (Chromatographie en Phase Gazeuse – Flame Ionization Detector/Mass Spectrometry/Electron Capture Detector, ce dernier pourra aussi être utilisé pour des composés électrophiles tels que les composés chlorés) et le PTR - MS (Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry). Pour les méthodes de prélèvement, la bibliographie met en avant trois grandes tendances : le prélèvement par canisters, les tubes contenant des adsorbants et la mesure "on-line".

Tableau 1-7 : Mesure des COV dans le monde (suite)

Auteurs	Techniques de mesure	Nombre de COV	Nature des COV
Parra et al. (2009) Pamplona, Espagne	prélèvement passif avec des cartouches d'adsorbants, thermodésorption, analyse sur GC/MS	11	aromatiques et composés halogénés
Borbon et al. (2002) Lille, France	prélèvement on-line, unité de séchage, préconcentration et thermodésorption (ATD 400), analyse GC/FID avec système de deux colonnes avec commutation	31 (trafic) et 35 (urbain)	alcanes de C2 à C8, alcènes de C2 à C6, acétylène, aromatiques de C6 à C8
Olson et al. (2009) Raleigh NC, Etats-Unis	prélèvement par canisters Summa pendant 30 min sur 4 jours, analyse sur GC-FID	55 C2-C12	alcanes, alcènes, acétylène aromatiques
Hoshi et al. (2008) Tokyo, Japon	prélèvement par canister, analyse sur GC/MS	52	alcanes, alcènes, aromatiques, aldéhydes
Fujita et al. (2001) Etats-Unis et le Mexique	prélèvement par canisters pendant 2 heures et analyse sur GC-FID, et prélèvement on-line	55 C2-C11	alcanes, alcènes, acétylène aromatiques
Ling et al. (2011) Pearl River Delta, Chine	prélèvement par canisters pendant 1 heure et analyse sur GC-MSD	22	alcanes, alcènes, acétylène aromatiques
Watson et al. (2001) Etats-Unis	prélèvement par canister, analyse sur GC-FID	55	alcanes, alcènes, acétylène aromatiques
Muezzinoglu et al. (2001) Izmir, Turquie	prélèvement actif sur cartouches d'adsorbants, analyse sur GC-FID	9	alcanes et aromatiques
Srivastava (2005) Delhi, Inde	prélèvement par tubes (charbon activé), analyse GC/MS	77	alcanes, alcènes, acétylène, aromatiques, composés halogénés
Gros et al. (2011) Paris, France	prélèvement on-line, préconcentration et thermodésorption analyse GC-FID, prélèvement on-line par PTR-MS, prélèvement sur cartouches d'adsorbants et analyse sur GC-MS	21	alcanes, alcènes, acétylène, aromatiques, composés carbonylés
Baker et al. (2008) Etats-Unis	prélèvement par canisters, analyse sur 3 GC avec 5 combinaisons colonne/détecteur différentes, types de détecteurs employés : MSD, ECD, FID	21	alcanes, alcènes, acétylène, aromatiques
Khoder (2007) Caire, Egypte	prélèvement actif sur cartouches d'adsorbants, analyse sur GC-FID	9	alcanes et aromatiques
Tan et al. (2012) Foshan, Chine	prélèvement par canister, analyse sur GC-MSD	40	alcanes, alcènes, acétylène, aromatiques

Buzcu et al. (2006) Houston, Etats-Unis	GC on-line	54	alcanes, alcènes, acétylène, aromatiques
Yassaa et al. (2001) Alger, Algérie	prélèvement actif sur cartouches d'adsorbants, thermodésorption, analyse sur GC-MS	194 (C4- C20)	alcanes, alcènes, aromatiques, composés halogénés, composés carbonylés

6. Méthodes de mesure et d'analyse de données

Les méthodes de mesure existantes, à l'exception du PTR-MS, sont généralement constituées :

- d'une unité de prélèvement d'air ambiant donc de l'échantillon
- d'une unité de préconcentration/désorption/injection des COV contenus dans l'échantillon
- d'une colonne chromatographique permettant la séparation des COV
- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou d'un spectromètre de masse (MS)

La différence majeure entre les méthodes de mesure provient de l'étape de prélèvement de l'échantillon. Quand le prélèvement est dit « actif », l'air est piégé grâce à une pompe, soit dans une enceinte (sac de téflon, canister) ou sur un adsorbant (Tenax, Carbosieve,...) contenu dans un tube. L'échantillonnage peut également être passif, dans ce cas les COV diffusent naturellement vers l'adsorbant.

La récupération se fait par thermodésorption (préférable à la désorption par solvant conduisant à une perte de sensibilité) pour les tubes d'adsorbant. Dans le cas de l'utilisation de canisters, soit on concentre au laboratoire sur un tube d'adsorbant suivie d'une thermodésorption, soit on introduit directement par pompage au travers du piège froid du préconcentrateur.

La faible concentration des COV à l'air ambiant impose une étape de préconcentration avant l'analyse. Elle est réalisée sur un piège, en général rempli d'un ou de plusieurs adsorbants. Le piège peut être refroidi par effet Peltier (-35°C en général), par effet vortex ou par introduction de glace carbonique ou d'azote liquide.

6.1. Mesures « on-line »

Il s'agit de méthodes permettant le prélèvement en continu et l'analyse simultanée d'échantillons d'air. Elles présentent donc l'avantage de fournir des données continues ou

semi-continues. Différentes techniques de mesures dites en mode *on-line* existent à ce jour. Les deux principales sont les suivantes : chromatographie en phase gazeuse en mode *on-line* et le PTR-MS.

6.1.1. Mesures par chromatographie en phase gazeuse en mode *on-line*

La chaîne d'analyse se décompose en 3 étapes (cf. figure 1-8). L'échantillon d'air est prélevé au moyen d'un préconcentrateur qui permet de piéger l'intégralité des COV qu'il contient et que l'on souhaite analyser. Cet échantillon est ensuite injecté après désorption thermique dans le chromatographe, lequel permet une séparation des composés étudiés. Un détecteur placé au bout de la chaîne chromatographique permet d'identifier et /ou de quantifier les composés recherchés. Les paramètres associés à chacune de ces trois étapes sont choisis en fonction des composés que l'on souhaite étudier.

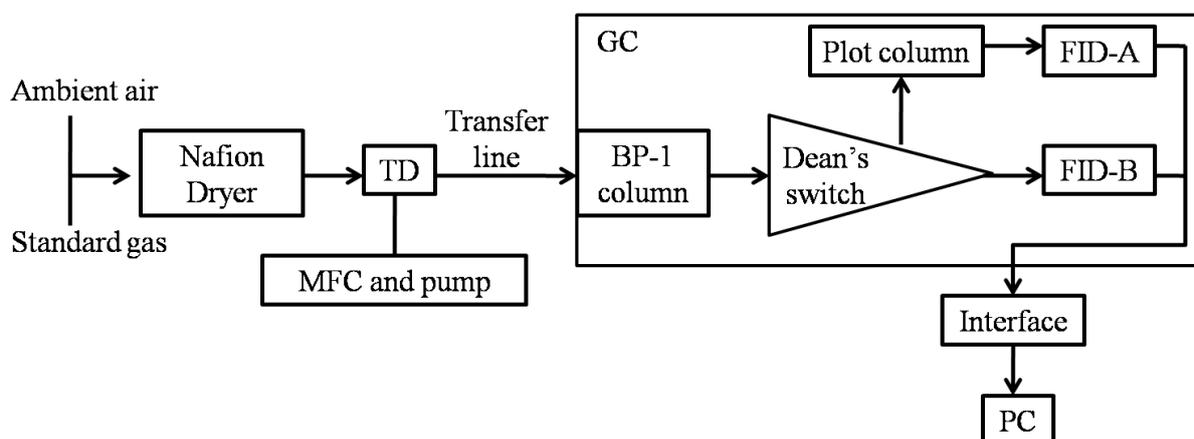


Figure 1-8 : Exemple de chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en mode *on-line* (Perkin-Elmer) (TD: Thermo-désorption, MFC: Régulateur de débit massique, GC: chromatographie en phase gazeuse, FID: Flame-ionization detector) (Qin et al., 2007).

Ce type de dispositif permet de mesurer la concentration en COV atmosphérique avec des limites de détection pouvant être basses (de l'ordre de 5 à 10 ppt) ce qui le rend parfaitement compatible avec des études en milieu rural de fond, comme urbain ou industriel (Badol et al., 2004). Il permet de plus l'acquisition de données avec une fréquence généralement de l'ordre d'une heure, ce qui rend possible un suivi temporel des COV.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse en mode *on-line* est longtemps restée incompatible avec la présence d'eau dans les échantillons (incompatibilité due au type d'adsorbants utilisés dans le piège ou à la présence d'un système de refroidissement pouvant occasionner la formation de bouchons de glace dans le piège (Ras et al., 2009). Des systèmes

de séchage (de type membrane Nafion[®]) sont alors indispensables au bon fonctionnement du système. Toutefois, ce type de dispositif entraîne généralement des pertes de composés oxygénés. Des avancées récentes (nouveaux adsorbants, optimisation des systèmes de séchage) permettent aujourd'hui de pallier à ce problème et de mesurer les composés oxygénés au moyen de ce type de dispositif en milieu urbain (Roukos et al., 2009).

En dépit de ses nombreux avantages, le dispositif d'analyse en mode on-line demeure volumineux et contraignant. Il nécessite en effet l'usage de gaz (hélium, air zéro, dihydrogène...), contenus dans des bouteilles ou fournis par des générateurs, de multiples alimentations électriques, etc. Ce matériel est donc coûteux et peu transportable. S'il peut être utilisé sur le terrain ou dans des stations de mesure (Badol et al., 2004 ; Qin et al., 2007), il est difficile de rassembler plusieurs dispositifs de ce type pour, par exemple, quadriller une zone et réaliser une étude de la distribution spatiale de composés. Des dispositifs différents doivent être alors utilisés. Toutefois, il était bien mis en place dans plusieurs études par exemple, en France (Badol et al., 2008a ; Borbon et al., 2002 ; Gros et al., 2011), en Espagne (Durana et al., 2006 ; de Blas et al., 2011), en Crète – Grèce (Liakakou et al., 2009), en Chine (Inomata et al., 2010 ; Yang et al., 2005), à Houston-Texas, Etats-Unis (Leuchner et Rappenglück, 2010), etc.

6.1.2. Analyse par PTR-MS

La spectrométrie de masse par réaction à transfert de proton (PTR-MS) est une variante de la spectrométrie de masse où une cellule électrochimique permet, par décharge électrique, de générer des protons sous forme H_3O^+ avec une haute pureté (cf. figure 1-9). Cette cellule comprend deux parties : une cathode creuse, où un flux de vapeur d'eau subit une forte décharge électrique permettant de fractionner les molécules, puis une chambre où ces fragments sont recombinaés pour former des ions H_3O^+ . Ces derniers sont ensuite envoyés dans une chambre de mélange avec les gaz à analyser. Les molécules ayant une meilleure affinité que l'eau avec H_3O^+ sont alors protonées. On obtient ainsi une ionisation « chimique » d'une grande efficacité. La détection et la caractérisation sont ensuite réalisées par spectrométrie de masse classique.

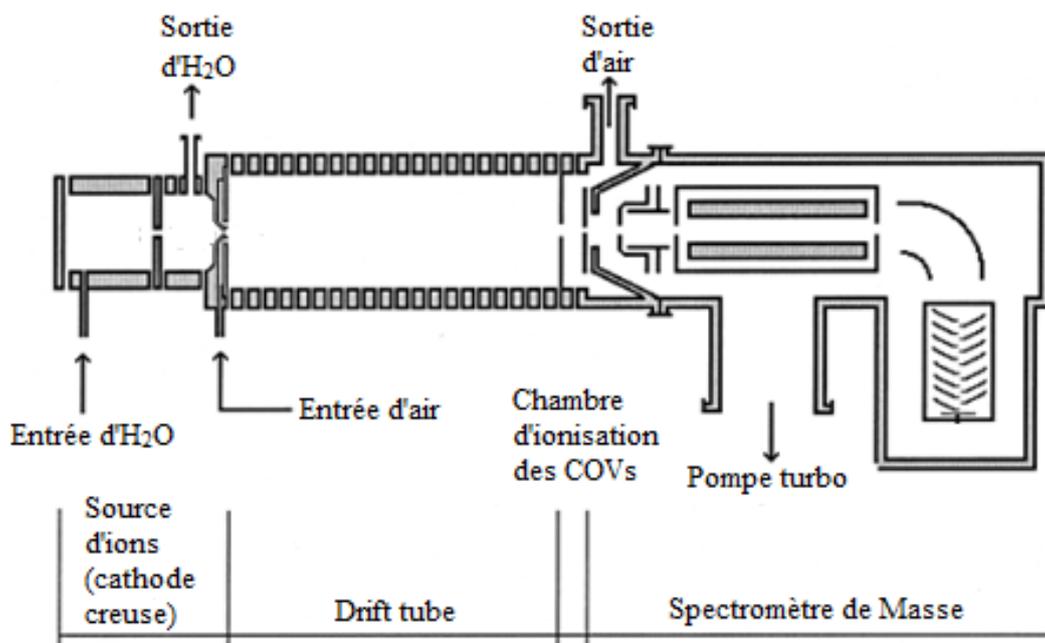


Figure 1-9 : Schéma de fonctionnement d'un PTR-MS

L'appareil, très sensible, peut détecter des traces de molécules de l'ordre de 10-100 ppt avec un temps de réponse très court (1 seconde), dont l'acétaldéhyde, l'acétone, des alcools, des alcanes, alcènes, alcynes ou des composés aromatiques.

Cependant, l'appareil, très performant en air sec, montre des interférences avec l'humidité ambiante, rendant difficile la mesure de composés ayant une affinité pour les protons proche de celle de l'eau (formaldéhyde, notamment). De plus, le fonctionnement en spectrométrie de masse rend difficile l'analyse de composés ayant des masses moléculaires et des structures similaires (cas des monoterpènes, qui ne peuvent être mesurés individuellement). Les isotopes ne sont notamment pas différenciés. Pour pallier à ce problème, on a recours au couplage GC-PTR-MS pour déterminer la nature des COV ayant des masses similaires (de Gouw et al., 2003).

Les capacités de cet appareil imposant (de masse ~140 kg) le placent comme un outil performant de laboratoire et de station mobile d'analyse.

De nombreuses campagnes de mesure ont eu lieu avec le PTR-MS parmi lesquelles, les études menées par Gros et al. (2011) à Paris - France, Bon et al. (2011) au Mexico, Inomata et al. (2010) en Chine, Filella et Peñuelas (2006) à Barcelone – Espagne, etc.

6.2. Méthodes de mesures « off-line » :

Il existe différentes techniques d'échantillonnage permettant la collecte d'échantillons qui seront par la suite analysés au laboratoire.

6.2.1. Prélèvements d'échantillons gazeux par canisters

Les prélèvements peuvent être effectués au moyen de canisters. Ce sont des enceintes en acier inoxydable, de 6 litres, préalablement mis en dépression et surmontés d'un système de régulation de débit « veriflow » qui garantit un échantillonnage de l'air à caractériser à débit constant, de façon passive sans pompage, jusqu'à l'obtention d'une pression proche de la pression atmosphérique (cf. figure 1-10). La paroi intérieure du canister est recouverte d'une couche de silice désactivée pour éviter l'adsorption des composés sur la paroi. L'échantillon est ensuite acheminé au laboratoire où il pourra être analysé, selon une méthode choisie en fonction des composés ciblés.

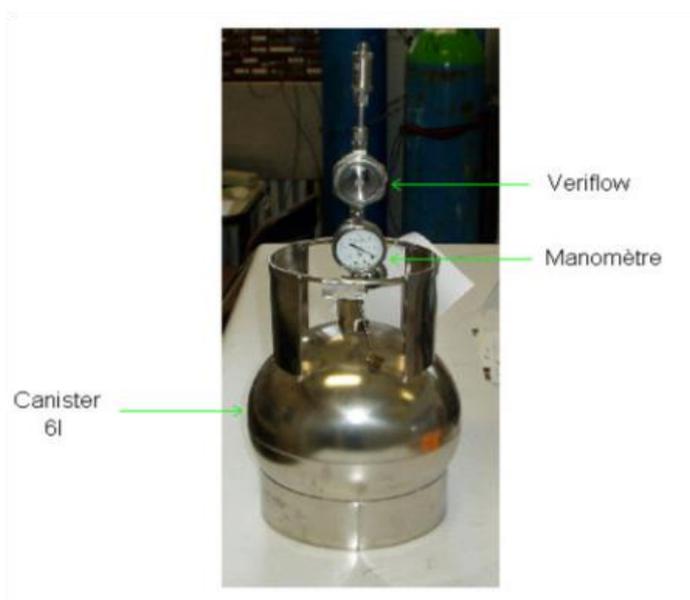


Figure 1-10 : Dispositif de prélèvement par canister

Un dispositif permettant l'ouverture automatique du canister à un instant programmé peut également être ajouté.

Cette technique présente l'avantage de collecter un échantillon de volume important (de 1 à 12L, voire plus, suivant les modèles), permettant de réaliser plusieurs analyses à partir d'un seul prélèvement. Leur autonomie (pas d'électricité nécessaire pour un prélèvement à pression atmosphérique) permet de faire des prélèvements sur le terrain.

Toutefois, cette technique présente quelques inconvénients du fait que les composés les plus lourds tendent à présenter des interactions avec les parois du récipient. De même, les composés les plus réactifs peuvent interagir les uns avec les autres, provoquant l'apparition de nouvelles molécules et la disparition d'autres (Battermann et al., 1998).

L'humidité ambiante de l'air peut aussi perturber l'analyse de l'échantillon. L'ajout d'une membrane Nafion® lors de l'analyse permet généralement de pallier à cet inconvénient ; ce dispositif induit toutefois la perte des composés oxygénés les plus légers (alcools, composés carbonylés...) (Battermann et al., 1998).

Enfin, il faut protéger l'échantillon des poussières et aérosols atmosphériques qui peuvent constituer des noyaux sur lesquels vont s'adsorber les composés échantillonnés surtout qu'il est relativement difficile de retirer ensuite ces éléments du canister lors du nettoyage. Pour limiter ce problème, l'ajout d'un filtre (par exemple, de 2 µm) sur la ligne de prélèvement au moment de l'échantillonnage est indispensable.

La durée de conservation d'un échantillon avant analyse dépend de la nature des composés ciblés et des conditions de stockage (humidité et température) qui peuvent affecter la constante de dégradation des COV. D'après Hsieh, les temps de demi-vie calculés pour 56 COV (alcanes, alcènes, aromatiques et biogéniques) se trouvant dans des canisters SUMMA et SilcoCan sont respectivement 45 +/- 6 et 52 +/- 6 jours. Les alcanes et les aromatiques sont plus conservés que les alcènes et les biogéniques (Hsieh et al., 2003). D'une manière générale, la durée de conservation d'un échantillon varie entre 15 et 25 jours.

6.2.2. Prélèvement par préconcentration sur cartouches d'adsorbants

La méthode de prélèvement par préconcentration vise à piéger de façon sélective une gamme ou famille de composés présents dans un large échantillon d'air, sur un support solide. Cette technique permet l'analyse de composés à l'état de traces (de l'ordre de 5 ppt pour les techniques les plus sensibles).

Les composés ciblés sont adsorbés sur un support solide qui est l'adsorbant, au moyen de liaisons faibles et réversibles. Un adsorbant idéal doit être capable de piéger efficacement les composés ciblés, mais aussi de les libérer lors de la désorption. Il convient de choisir judicieusement le ou les adsorbants choisis, de manière à piéger sélectivement les composés que l'on souhaite étudier, en tenant compte des caractéristiques du milieu d'étude (température, humidité et concentrations moyennes des composés). Le type d'analyse des échantillons qui sera ensuite utilisé dépend de la nature de l'adsorbant choisi et des composés ciblés. Il s'agira soit d'une thermodésorption couplée à une analyse en chromatographie

gazeuse ou d'une extraction au moyen d'un solvant, suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse (vaporisation de l'extrait obtenu) ou liquide.

Critères de choix pour un adsorbant :

Il existe différentes familles d'adsorbants, qui se définissent par leurs caractéristiques et leur composition ou mode de fabrication (tamis moléculaires, charbons actifs, noirs de carbone graphitisé, ...). Leurs caractéristiques respectives, par famille d'abord puis pour chacun de ses membres, en termes d'hydrophobicité, de capacité et de porosité, font que chacun est unique, et présente ses avantages et inconvénients (Ras et al., 2009, cf. tableau 1-8). Il convient donc de choisir avec soin l'adsorbant qui sera utilisé en fonction des composés ciblés, mais aussi des conditions de mesure. Ainsi, certaines familles d'adsorbants peuvent être très hydrophiles (cas notamment des tamis moléculaires – type carbosieve), ce qui pose problème pour des prélèvements d'air ayant une forte humidité relative. Enfin, l'adsorbant doit être stable, c'est-à-dire qu'il ne soit pas dégradé dans les conditions d'utilisation, et puisse être réutilisé (Ras et al., 2009 ; Badol et al., 2004).

Il est parfois difficile de définir un adsorbant unique et idéal, surtout pour la mesure d'une grande diversité de composés. Dans ce cas, on utilise des cartouches comportant plusieurs couches successives (généralement de 2 à 3) d'adsorbants de différentes capacités (Ras et al., 2009). Les différents lits sont alors disposés par ordre croissant de capacité d'adsorption pour éviter la saturation des adsorbants les plus capacitifs et parce qu'il est difficile d'assurer une désorption thermique dans des conditions de température adaptée à la diversité des adsorbants utilisés.

Tableau 1-8 : Description et propriétés des différents types d'adsorbant couramment utilisés (Ras et al., 2009)

Adsorbant	Capacité	Gamme de volatilité	Surface spécifique (m ² /g)	Température maximale	Composition	Exemple de COV mesurés	
Polymères organiques poreux	Tenax TA	Faible	7 à 26 atomes de carbone	35	350°C	Poly(2,6-diphényle-p oxyde de phénylène)	Composés aromatiques à l'exception du benzène, composés polaires peu volatils
	Tenax GR	Faible	7 à 30 atomes de carbone	35	350°C	Poly(2,6-diphényle-p oxyde de phénylène) + 23 % de graphite	Alkyl benzène, HAP, PCB + composés aromatiques à l'exception du benzène, composés polaires peu volatils
	Chromosorb 106	Moyenne	5 à 12 atomes de carbone	750	225 - 250°C	Copolymère de Styrène-divinylbenzène	Large gamme de COV, incluant des COVO
	Chromosorb 102	Moyenne	5 à 12 atomes de carbone	350	250°C	Polystyrène	Large gamme de COV, incluant des COVO et des halogénés moins volatils que le chlorure de méthylène
	Porapak N	Moyenne	5 à 8 atomes de carbone	300	190°C	Polyvinylpyrrolidone	Spécifique des nitriles ; convient pour les alcools volatils (depuis éthanol)
	Porapak Q	Moyenne	5 à 12 atomes de carbone	550	250°C	Copolymère d'ethylvinylbenzène - divinylbenzène	Large gamme de COV, incluant des COVO
Noirs de carbone graphitisés	Carbotrap C	Très faible	8 à 20 atomes de carbone	12	>400°C	Noir de carbone graphitisé, dont la surface spécifique dépend du degré de graphitisation	COV jusqu'à 20 atomes de carbone, alkylbenzènes
	Carbopack C						
	Carbograph 2TD						
	Carbotrap	Moyenne à faible	5 à 14 atomes de carbone	100	>400°C		Large gamme de COV y compris les alcools, aldéhydes et tout composé polaire dans sa gamme de volatilité et les perfluorocarbures (PFC)
	Carbopack B						
	Carbograph 1TD						
	Carpack X	Moyenne	5 à 8 atomes de carbone	240	>400°C		COV, BTEX
Carbograph 5TD	Moyenne	5 à 8 atomes de carbone	560	>400°C		COV	

Tamis moléculaires de carbone	Sphero carb	Forte	3 à 8 atomes de carbone	1200	>400°C	Produits par pyrolyse de polymères organiques (chlorure de polyvinylène ou équivalent) qui éliminent le chlorure d'hydrogène à une température de 180°C, laissant le squelette carboné poreux.	Composés très volatils, chlorés ou oxygénés
	Unicarb				>400°C		Composés ultra volatils de 2 à 4 atomes de carbone
	Carbosieve SIII	Très forte	2 à 5 atomes de carbone	800	>400°C		Composés ultra volatils
	Carboxen 1000	Très forte	2 à 3 atomes de carbone	>1200	>400°C		Composés ultra volatils
	Molecular sieve 5A	Très forte	point d'ébullition de -60 à 80 °C	>1200	350 - 400°C		Oxydes nitrés
	Molecular sieve 13 X	Très forte	point d'ébullition de -60 à 80 °C	>1200	350 - 400°C		1,3-butadiène
Charbon actif	Très forte	point d'ébullition de -80 à 50°C	>1000	400	Produit par l'oxydation à basse température du charbon végétal	Fraction métallique catalysant la dégradation des analytes. Rarement utilisé pour la thermodésorption. Utilisé avec soin, pour les composés ultra volatils de 2 à 4 atomes de carbone.	

Deux modes de prélèvements sur cartouches d'adsorbant peuvent être envisagés : le prélèvement actif et le prélèvement passif.

6.2.2.1. Prélèvement passif :

La technique passive, ne nécessite pas l'usage d'un dispositif de pompage. L'adsorbant est mis en contact avec l'air. Il existe différents systèmes de prélèvement par diffusion passive.

a- Les badges :

On distingue ainsi des systèmes de prélèvement sous forme de badge (cf. figure 1-11). La diffusion se fait dans ce cas de façon perpendiculaire à la surface de prélèvement. L'échantillon est ensuite élué à l'aide d'un solvant et pas par désorption thermique. Ce type de préleveur demande une durée d'exposition moyenne d'environ 8 heures, et permet la mesure de composés à fortes teneurs (de l'ordre de ppm). Il est généralement utilisé pour le suivi des atmosphères de travail.

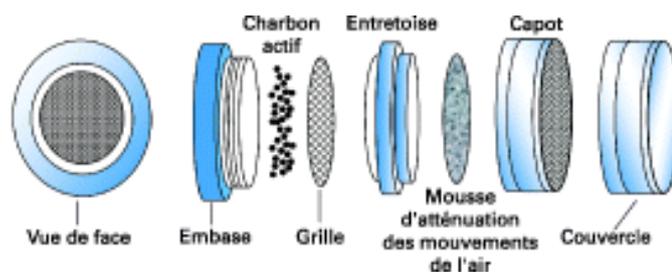


Figure 1-11 : Les badges

b- Les tubes de prélèvements passifs :

Il existe deux types de tubes principaux : les tubes axiaux et les tubes radiaux.

Les adsorbants sont les mêmes que pour les tubes actifs, et les précautions d'emploi également.

Le paramètre principal du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps. Ce débit de prélèvement varie avec le composé et l'adsorbant (sous forme d'affinité), la concentration et le temps d'échantillonnage et avec la température ambiante lors du prélèvement. Le prélèvement étant réalisé par adsorption physique, une augmentation de la température rend le piégeage moins efficace. Si la température moyenne lors de l'exposition est trop différente de 25°C, une correction peut être effectuée lors du calcul de la concentration à partir de la masse de produit analysé.

- Les tubes axiaux :

Les tubes axiaux ressemblent beaucoup aux tubes actifs pour lesquels l'adsorption a lieu à la surface axiale de l'adsorbant mis en contact avec l'air. Ils sont principalement de type Perkin Elmer, ils sont munis d'une tête de diffusion qui a pour effet de couper l'effet de vent (cf. figure 1-12). Leur analyse se fait par thermodésorption. La durée de prélèvement dépend de la concentration, mais elle est de 7 à 15 jours typiquement pour les concentrations couramment rencontrées dans l'air ambiant.

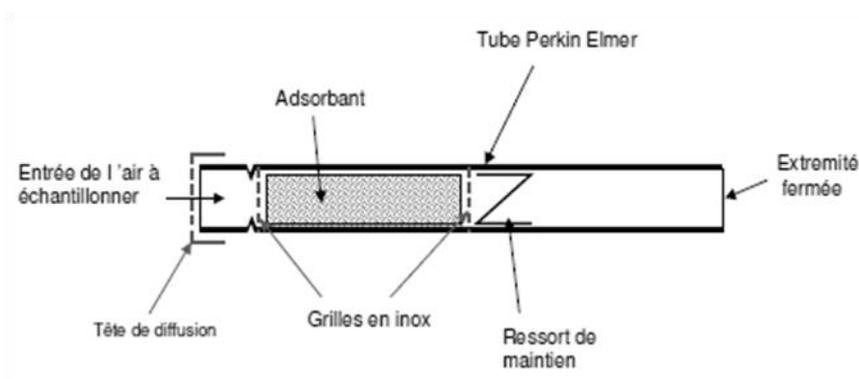


Figure 1-12 : Principe du tube passif axial

- Les tubes radiaux :

Les tubes radiaux sont du type « Radiello ». La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et non pas seulement sur l'extrémité. Les composés diffusent de façon perpendiculaire au support sur toute la circonférence du tube et sur toute sa longueur. (cf. figure 1-13). Ce type de préleveur est compatible avec une désorption thermique ou chimique.

La durée de prélèvement est intermédiaire entre les tubes actifs et les tubes passifs axiaux puisqu'elle va typiquement de 8 h à 7 jours. Contrairement aux tubes axiaux, les tubes radiaux sont bien adaptés pour des prélèvements de courtes durées car leur débit de prélèvement est plus élevé. Ce type de tube est également bien adapté à des concentrations faibles (de l'ordre de ppb), pour lesquelles les tubes axiaux présentent une incertitude de mesure importante.

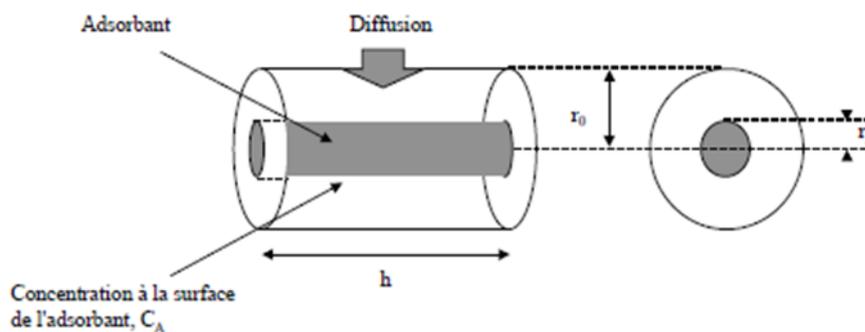


Figure 1-13 : Principe du tube passif radial

Facile d'utilisation et peu coûteux, les systèmes de prélèvements par diffusion passive sont très largement utilisés pour des travaux de type cartographie des niveaux de contaminants sur une région. Toutefois, le volume d'air échantillonné doit être calculé indépendamment pour chaque composé, en tenant compte de leur coefficient de perméation spécifique, de la durée d'exposition, et des paramètres environnementaux (notamment la température), ce qui contribue à augmenter considérablement l'incertitude associée à ce type de dispositif.

Toutefois, compte tenu des longues durées d'exposition que cette méthode impose, les préleveurs passifs ne conviennent pas à l'étude d'évolutions temporelles.

6.2.2.2. Prélèvement actif :

Dans ce cas, la cartouche d'adsorbant (cf. figure 1-14) est placée dans un dispositif permettant de prélever de l'air de façon active, à l'aide d'une pompe. Afin de collecter un volume d'air choisi, un Régulateur de Débit Massique (RDM), capable d'assurer un débit de prélèvement fiable et stable indépendamment des conditions de température et de pression ou de toute perte de charge, doit être ajouté au système. Le dispositif de prélèvement peut être à déclenchement manuel ou automatisé (emploi d'un préleveur automatisé programmable, à titre d'exemple le préleveur automatique SyPAC). Dans tous les cas, il convient de s'assurer que le système de prélèvement employé n'aura pas d'impact sur l'échantillon.

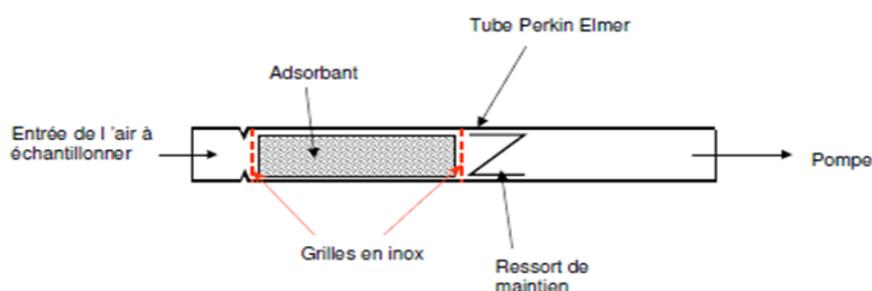


Figure 1-14 : Principe du tube actif

Cette technique présente l'avantage d'être plus précise que la diffusion passive pour différentes raisons : tout d'abord, il s'agit du prélèvement d'un échantillon d'air dont le volume est connu. Dans le cas d'un prélèvement passif, les COV diffusent dans l'adsorbant selon des vitesses propres, de sorte que des volumes différents de chaque composé étudié sont prélevés. De plus, ces coefficients de diffusion peuvent être affectés par les paramètres ambiants (température et humidité notamment). Cette influence des paramètres ambiants est

plus réduite pour un prélèvement actif. Enfin, le volume échantillonné est bien plus important que pour la méthode passive, il est donc possible de mesurer des niveaux de composés plus faibles (de l'ordre de 10 ppt).

Toutefois, les risques de perçage (i.e. les risques qu'un composé se trouve élué de la cartouche du simple fait de la circulation de l'air au travers de l'adsorbant) s'en trouvent accrus. Il est donc nécessaire, avant toute manipulation, de déterminer le volume de perçage, c'est-à-dire le volume maximal pouvant être prélevé sans qu'une perte de composé ne soit observée. A noter que ce volume est fortement dépendant de la température, de l'humidité de l'air échantillonné (Roukos et al., 2009) et de la concentration du gaz. Le matériel reste peu coûteux et facile à installer sur le terrain, mais nécessite toutefois la mise à disposition d'une source d'électricité.

6.3. Méthodes d'analyse de données et modèles sources-récepteurs

Compte tenu de la diversité des sources d'émission à l'origine des teneurs ambiantes et de la variabilité de leur intensité à différentes échelles de temps, il convient d'utiliser différentes analyses statistiques complémentaires. Une base de données riche permet d'étudier le comportement de chaque composé sur différents pas de temps (journées, saisons). Pour calculer la contribution des sources, on a recours souvent aux modèles sources-récepteurs.

Pour étudier les relations entre les variables, la régression linéaire pourra être utilisée pour représenter la corrélation d'un composé par rapport à un autre considéré comme traceur d'une activité (combustion, évaporation de carburants...).

Pour s'affranchir des processus de dilution, les ratios des teneurs des COV mesurés pourront être utilisés. Ils permettent de mettre en évidence les variabilités temporelles des sources, d'identifier les sources et de qualifier l'âge d'une masse d'air avec des espèces ayant une durée de vie différente dans l'atmosphère.

Les concentrations des COV connaissent une variation temporelle liée à des tendances à long terme ou à des effets saisonniers. Ces variations peuvent être associées à des masses d'air balayant des zones plus ou moins émettrices de polluants avant d'arriver au site de prélèvement. D'où l'utilité d'utiliser des trajectoires de masses d'air pour identifier les zones traversées.

Les modèles sources-récepteur

Les méthodes «modèles sources-récepteur» se focalisent sur le comportement des polluants aux sites récepteurs contrairement aux modèles chimie-transport (cf. paragraphe 4) qui se concentrent sur le transport, la dilution et les transformations qui se produisent en commençant par la source jusqu'au site récepteur (Hopke 2003).

Le principe fondamental des modèles sources-récepteur repose sur la conservation de la masse, de sorte que l'analyse des bilans de masse permette d'identifier et de pondérer les sources affectant le site de mesure (Hopke et al., 1985, 1991). Pour que le modèle puisse être appliqué, il est nécessaire de recueillir un grand nombre d'observations (échantillons collectés) **n** relatives à un nombre important de paramètres (taille de particules, concentrations d'espèces gazeuses, etc.) **m**. Chaque observation s'écrit alors comme la somme des contributions de chacune des **p** sources identifiées, à laquelle s'ajoute une part non expliquée par le modèle.

Le modèle est l'outil permettant de résoudre l'équation (1-25) :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1-25)$$

Où,

x_{ij} : concentration de l'espèce j dans l'échantillon i

f_{kj} : fraction massique de l'espèce j par la source k

g_{ik} : contribution de la source k pour l'échantillon i

e_{ij} : part de x_{ij} qui n'est pas expliquée par le modèle.

Pour que le modèle soit valide, un certain nombre de contraintes doivent être respectées. Tout d'abord, le modèle doit expliquer les observations, en d'autres termes, e_{ij} doit tendre vers 0. De mêmes, les sources ne peuvent avoir de contribution négatives ($g_{ik} \geq 0$) ; les sources ne peuvent pas émettre de concentrations négatives ($f_{kj} \geq 0$) et pour finir, la somme des masses prévues par le modèle doit être inférieure ou égale à l'observation

réellement effectuée ($x_{i,j} \geq \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$).

Tous les modèles récepteurs existants visent à résoudre cette équation en tenant compte des contraintes propres au modèle. Il en existe différents types, chacune ayant ses propres limites et avantages, selon la situation du site récepteur.

La figure 1-15 illustre les différentes approches sources-récepteur. La connaissance exhaustive préalable des sources d'émissions des polluants est indispensable pour appliquer certaines approches notamment la CMB. Dans le cas contraire, les modèles PMF, ACP et UNMIX pourront être utilisés. Pourtant, l'ACP ne respecte pas la contrainte de non-négativité des sources et de leurs contributions. L'UNMIX présente l'inconvénient d'être sensible aux observations aux valeurs extrêmes pouvant ainsi affecter les résultats de l'analyse. Le PMF présentant l'avantage de tolérer les valeurs extrêmes, d'être paramétrable et respectant la non-négativité des sources et de leurs contributions apparaît un outil robuste pour l'analyse des composés organiques gazeux.

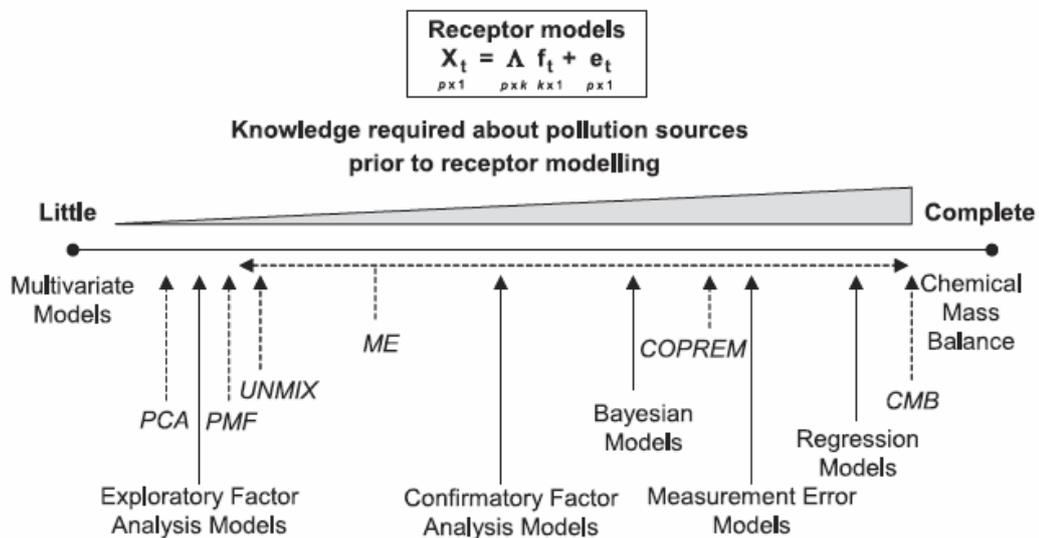


Figure 1-15 : Différents modèles sources-récepteur applicables en fonction de la connaissance préalable des sources d'émissions (Viana et al., 2008). Les modèles statistiques sont caractérisés par des caractères italiques et des flèches en pointillé.

a- Sources d'émission connues

En ce cas, il s'agit de résoudre l'équation (1-25) alors que p et f_{kj} sont connus ; cela revient à déterminer g_{ik} , la contribution de chaque source. Le modèle utilisé est alors le « Chemical Mass Balance (CMB) », outil développé par l'Environmental Protection Agency (EPA). Ce modèle s'applique lorsque toutes les sources influençant le site récepteur sont identifiées et renseignées (profils d'émission établis), il est donc utilisé en zone industrielle ou urbaine influencée uniquement (Abu-Allaban et al., 2008 ; Badol et al., 2008b ; Fujita et al., 2001 ; Oslon et al., 2009 ; Srivastava et al., 2005 ; Wang et al., 2010 ; Watson et al., 2001).

L'application d'un modèle CMB nécessite des étapes préliminaires (rassembler les données d'entrée) avant l'application proprement dite :

- a. L'identification des sources influençant l'aire d'étude
- b. Le choix des espèces chimiques à inclure dans le modèle
- c. La connaissance de la composition des sources (et leurs incertitudes)
- d. La mesure des teneurs ambiantes pour les espèces chimiques choisies (et leurs incertitudes)
- e. L'application du modèle CMB.

b- Sources d'émissions inconnues

Ce secteur de recherche est le plus actif à l'heure actuelle. Il s'agit une fois encore de résoudre l'équation (1-25). Les méthodes employées se rapprochent de l'analyse factorielle. Il existe plusieurs outils notamment l'Analyse en Composantes Principales, les modèles UNMIX et PMF (Positive Matrix Factorization) permettant d'identifier plus finement les sources et leurs contributions.

Le modèle PMF (Positive Matrix Factorization)

Le modèle PMF est apparu en 1994 (Paatero and Tapper, 1994) et a évolué en 1997 (Paatero, 1997). Un guide d'utilisation a été rédigé par Hopke (Hopke, 2000) et complété par des articles spécifiques pour certains paramètres du modèle (Paatero et Hopke, 2002 ; Paatero et al., 2002). Il a été appliqué dans différents travaux de recherche concernant les COV (Bon et al., 2011 ; Buzcu et al., 2006 ; Cai et al., 2010 ; Gaimoz et al., 2011 ; Gentner et al., 2009 ; Leuchner et Rappenglück, 2010 ; Ling et al., 2011 ; Sauvage et al., 2009).

Le principe général est le suivant : toute matrice $X(n \times m)$, où n est le nombre d'observations et m le nombre d'espèces mesurées, peut être décomposée en un produit factoriel de 2 matrices $G(n \times p)$ et $F(p \times m)$, p étant le nombre de facteurs, et une part non expliquée $E(n \times m)$. X s'écrit alors :

$$X = FG + E \quad (1-26)$$

La résolution de cette équation permet donc d'obtenir deux matrices F et G , telles que le produit de F et de G peut expliquer les variations systématiques de X . La matrice $F(p \times m)$ présentera les émissions de chacun des p facteurs pour les m espèces mesurées, chaque

facteur correspondant à un profil de source qui devra être identifié. La matrice $G(n \times p)$ présentera les contributions de chacun des p facteurs aux n observations. Dans un premier temps, la matrice G est fixée, la minimisation de $Q(E)$ est ainsi effectuée par la détermination des éléments de F par les moindres carrés. Dans un second temps, F est fixée et en minimisant $Q(E)$ qu'on obtient les éléments de G . Les étapes se poursuivent jusqu'à ce que $Q(E)$ converge.

La résolution de l'équation (1-26) passe par la minimisation de la valeur de $Q(E)$:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2$$

Où, s_{ij} correspond à l'incertitude sur la mesure de l'espèce i dans l'échantillon j , et e_{ij} est la valeur résiduelle c.à.d. la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée de la concentration de chaque composé. Elle est définie tel que :

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$$

7. Objectifs et cadre de l'étude :

Nous avons montré à travers ce chapitre, l'importance d'étudier les COV en raison de leurs effets directs et indirects en tant que précurseurs de polluants secondaires tels que l'ozone et les AOS. La connaissance de leurs teneurs est essentielle pour la surveillance de la qualité de l'air.

En outre, étant donné que les sources des COV sont diverses et nombreuses, anthropique ou biogénique, primaire ou secondaire, la caractérisation des sources est essentielle pour des objectifs politiques visant à définir des stratégies de réduction des émissions conduisant à une régulation des sources prépondérantes et à l'évaluation des effets des actions conduites.

Ce besoin se manifeste en priorité dans l'espace urbain, cœur des émissions et lieu de vie et de transit des populations.

De nombreux efforts ont été consacrés depuis une vingtaine d'années au bilan des sources des COV en Amérique, Europe et Asie pourtant cette connaissance demeure encore insuffisante dans l'Est de la Méditerranée du fait de la faiblesse des ressources techniques et financières. Par ailleurs, les exercices d'inventaire des émissions, s'avèrent coûteux et, faute d'une information exhaustive et pérenne sur les sources (composition des émissions, représentativité, facteurs de variation) apparaissent souvent incomplets, avec des incertitudes élevées, notamment en termes de résolution temporelle et de spéciation des COV.

La région méditerranéenne est une région fermée où les vents stagnants venant de l'Europe de l'Est, l'insolation intense et les fortes émissions anthropiques contribuent à la formation et au piégeage des polluants secondaires tels que l'ozone et l'aérosol organique secondaire. Cependant, la pollution de l'air dans cette région reste difficile à évaluer et à comprendre à cause d'un manque de mesures à moyen et à long terme et la rareté des informations concernant les COV et la spéciation chimique. Beyrouth, la capitale du Liban s'avère un bon exemple de la zone urbaine dans cette région.

Cette thèse s'inscrivant dans le cadre du projet ECOCEM «Emission and Chemistry of Organic Carbon in the East Mediterranean - Beirut» vient améliorer les connaissances à ces différents niveaux.

L'objectif de nos travaux est de (1) déterminer quels sont les processus déterminant les variations des concentrations ambiantes des COV sur une zone urbaine qui se veut représentative de l'Est de la Méditerranée, (2) de caractériser les sources de COV dans cette

région non renseignée et, (3) d'évaluer les contributions relatives des sources de COV aux teneurs ambiantes.

Le choix de la période de mesure est primordial pour une meilleure caractérisation des COV. Etant donné que les composés évoluent différemment selon la période de l'année et même selon l'heure de la journée, il convient d'effectuer ainsi des mesures dans des conditions très contrastées au niveau de la journée (jour – nuit) et au niveau de la saison (été – hiver) pour mieux comprendre cette évolution.

La première étape consiste, donc, à réaliser deux campagnes de mesures intensives estivale (juillet 2011) et hivernale (janvier - février 2012) à Beyrouth – Liban. La base de données ainsi constituée contient les teneurs ambiantes d'environ 70 COV de C2 à C16 appartenant à différentes familles (alcanes, alènes, alcynes, composés terpéniques, aromatiques), celles des indicateurs de la qualité de l'air (CO, NO_x et O₃) et les données météorologiques (température, pression, humidité, vitesse et direction du vent).

Pour compléter ce travail de thèse et afin de caractériser au mieux la composition des sources de COV, les profils des sources d'émissions caractéristiques du Liban seront établis en champs proches c.à.d. à proximité des principales sources émettrices de COV.

Mais cette approche ne pourra être complète sans la détermination des contributions des différentes sources émettrices. Pour ce faire, l'approche utilisée est de type sources-récepteur par application du modèle Positive Matrix Factorization (PMF). Cette approche statistique qui utilise un nombre important de données qui sont les concentrations mesurées au site récepteur, met en relation les concentrations atmosphériques des polluants avec leurs sources d'émission et permet d'accéder aux contributions des sources. L'identification des facteurs du PMF sera plus fiable en utilisant les profils des sources préalablement établis en champs proches spécifiques à Beyrouth. Les résultats obtenus du PMF seront confrontés aux résultats de l'inventaire d'émissions.

CHAPITRE 2

Matériels et méthodes

La mesure des COV est complexe, pour cela différentes méthodes de mesures ont été choisies pour couvrir un large panel de composés. Ce chapitre est dédié à la présentation des différentes techniques mises en œuvre dans ces travaux. Ensuite, les paramètres de performance du système analytique et la procédure de contrôle qualité seront abordés. Pour finir, l'évaluation de l'incertitude sur la mesure on-line des concentrations en COV sera présentée. Cet indicateur de la qualité des mesures permettra d'une part de déterminer l'incertitude associée aux teneurs pour une analyse objective des données. D'autre part, les incertitudes sont requises pour la modélisation sources-récepteur PMF envisagée dans ces travaux. Dans le cadre de ces travaux, les incertitudes ont été évaluées pour la méthode de mesure on-line. S'agissant de la méthode off-line, les incertitudes sont issues de travaux de thèse précédents (Ait-Helal, 2013).

Méthodes de mesure mises en œuvre lors des campagnes :

1. Présentation des instruments

Le parc instrumental utilisé pendant les deux campagnes estivale et hivernale permet une caractérisation d'une large gamme de COV. Un TD-GC-FID permet le prélèvement et l'analyse directement sur site. Cette méthode est dite « on-line » (cf. figure 2-1). Cette technique est idéale pour suivre l'évolution temporelle des concentrations en temps réel et ce mode de prélèvement est adéquat aux sites soumis à des phénomènes météorologiques limités dans le temps et peu prévisibles, comme les brises de mer et de terre. En complément, des prélèvements dits « off-line » ont été réalisés sur supports adsorbants pour analyse différée en laboratoire. Parmi les différentes méthodes en mode off-line, l'échantillonnage actif plus précis que le passif, a été choisi du fait que les deux campagnes sont courtes (2 semaines environ) intensives et pour procéder à l'intercomparaison avec les méthodes on-line afin de s'assurer de la fiabilité des mesures avant de passer à l'analyse des résultats.



Figure 2-1: Quelques appareils installés entre autres le TD-GC-FID.

Pour le reste des composés mesurés, des analyseurs automatiques ont été utilisés pour mesurer les oxydes d'azote, l'ozone et le monoxyde de carbone. Les oxydes d'azote ont été mesurés par l'intermédiaire d'un analyseur Environnement SA AC32M basé sur la chimiluminescence. La mesure de l'ozone a été effectuée par absorption dans l'UV-visible avec un analyseur Thermo TEI 42S, quant au monoxyde de carbone, il est mesuré par un analyseur Environnement CO 11M suivant le principe d'absorption dans l'infrarouge.

Le principe de fonctionnement de ces différents appareils de mesure de COV a été présenté dans le paragraphe 6 du chapitre 1.

1.1. Mesures off-line : Prélèvement par tubes actifs et analyse sur GC-FID/MS

Les prélèvements se font par transfert gaz-solide ou adsorption sur des cartouches d'adsorbants de 2 types (Carbopack B et C) par l'intermédiaire du préleveur automatique SyPAC (cf. figure 2-2) pour des séquences de 2 heures (Detournay et al., 2011). La figure décrivant le principe de ce préleveur est également présentée à la figure 2-2.

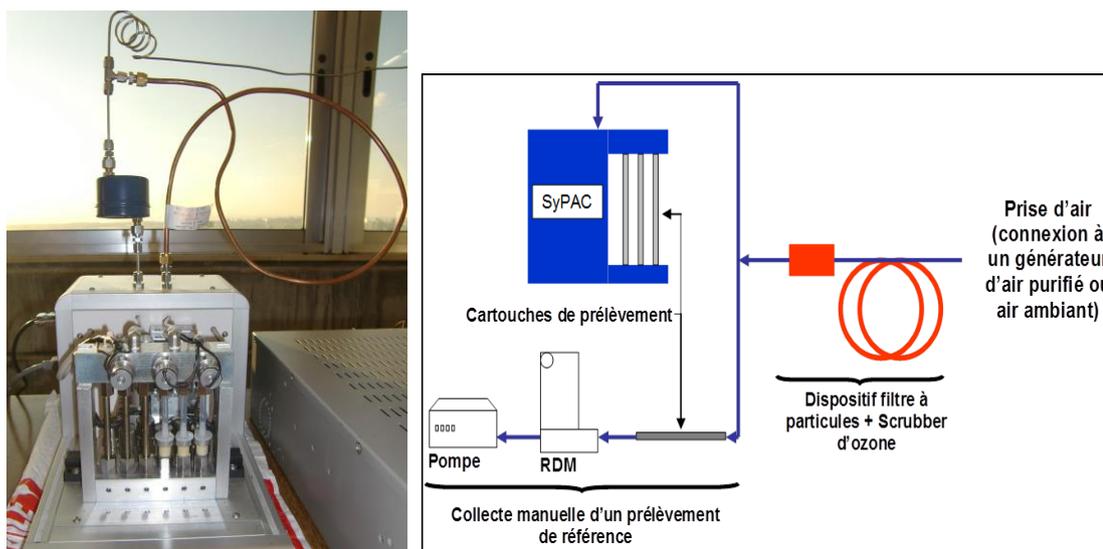


Figure 2-2: Schéma du préleveur SyPAC avec les tubes actifs (à gauche) et les cartouches de DNPH (à droite). Le schéma de principe se trouve à droite de la figure.

L'analyse des cartouches s'est faite en laboratoire à posteriori. Les COV piégés sont désorbés thermiquement par un système de désorption thermique Gerstel (Thermo Desorption System, TDS) monté en amont d'un système d'injection. Ensuite, les composés visés sont concentrés par piégeage cryogénique (Cold Injection System, CIS) avant d'être transférés dans la colonne.

Au premier stade de la thermodésorption, le tube d'adsorbant est balayé par un flux d'hélium sous un débit de 50 mL/min et chauffé jusqu'à 300°C pendant plusieurs minutes. Au cours de la première thermodésorption, le CIS est refroidi à -100°C à l'aide d'azote liquide, favorisant ainsi le piégeage des composés. Une fois le tube désorbé, le CIS est chauffé jusqu'à 280° avec une rampe de température de 12°C/s. Ensuite, les composés évaporés sont transférés dans un flux d'hélium vers la colonne où ils sont séparés selon la programmation de la température suivante :

- de 0 à 5 min : palier à 35°C
- de 5 à 105 min : gradient de 1°C/min (135°C)
- de 105 à 128 min : gradient de 5°C/min (250°C)
- de 128 à 135 min : palier à 250°C.

Une double détection permet l'identification et la quantification des composés. Ceux-ci sont identifiés par spectrométrie de masse, à impact électronique. Ils sont quantifiés grâce à

un détecteur FID (Flame Ionization Detector) monté en parallèle du spectromètre de masse (montage en double détection). La réponse d'un FID est liée au nombre d'atomes de carbone de la molécule et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent. Les différents composés mesurés à l'aide de cette technique appartiennent à plusieurs familles : les aromatiques, les carbonylés, les alcanes C6-C16, les terpènes et les alcènes. Pour la plupart des composés, les coefficients de réponse sont déterminés par injection d'étalons réalisés par dopage liquide. Pour les composés manquants, des coefficients théoriques sont calculés suivant les règles établies par Tranchant en 1982 dépendant du nombre de carbones effectifs (cf. équation 2-1).

$$K_i = (K_{réf.}/n_{réf.}) \times n_i \quad (2-1)$$

Où K_i et $K_{réf.}$ représentent respectivement le coefficient de réponse du composé i et celui du composé de référence. n_i et $n_{réf.}$ sont respectivement le nombre effectif d'atomes de carbone du composé i et celui du composé de référence.

1.2. Mesure par TD-GC-FID on-line

Dans le cas des COV, composés-traces ayant de très faibles concentrations dans l'atmosphère, l'étape de préconcentration est indispensable. Cette étape est assurée par le préconcentrateur Turbo Matrix (TD 300) composé d'un système de prélèvement, d'un piège pouvant être chauffé ou refroidi. Le piège formé de deux types d'adsorbants (Carbosieve SIII et Carbopack B) est maintenu à une température de -35°C grâce à un système de refroidissement par effet Peltier de manière à augmenter la capacité de rétention du piège. L'avantage d'un tel système de refroidissement est qu'il ne nécessite pas d'azote liquide, ce qui facilite l'implantation de la chaîne de mesure sur le terrain. Cependant, le Carbosieve SIII étant un adsorbant hydrophile et afin d'éviter la formation de cristaux de glace dans le piège maintenu à température subambiante, il est indispensable de diminuer de manière significative la quantité d'eau présente dans l'échantillon d'air ambiant. Pour cela, avant l'étape de préconcentration, une membrane Nafion est utilisée pour assécher l'échantillon par perméation des molécules d'eau.

Pour une analyse quantitative des composés, le volume de perçage doit être déterminé. Il s'agit du volume d'air maximum qui peut être prélevé avec un piégeage total des composés sur le piège. Les résultats concernant le volume de perçage sont présentés sur la figure 2-3.

La gamme des volumes d'échantillonnage testés s'étend de 200 mL jusqu'à 1200 mL. L'augmentation du volume échantillonné se fait en augmentant la durée d'échantillonnage en maintenant fixe le débit d'échantillonnage de l'outil analytique (20 mL/min). Une rupture de linéarité traduit un perçage du piège. D'après les essais, un volume de 600 mL a été retenu ce qui correspond à 30 minutes d'échantillonnage avec un débit de 20 mL/min, ceci en se basant sur le volume de perçage de l'acétylène qui potentiellement est le premier composé à percer.

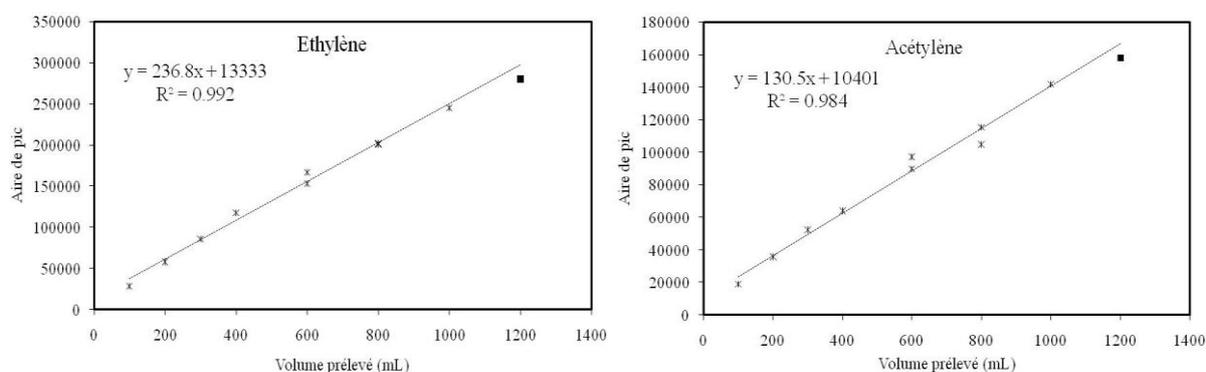


Figure 2-3: Détermination du volume de perçage du piège utilisé pendant les campagnes de mesure pour l'éthylène et l'acétylène.

Suite à la phase de prélèvement, le piège est rapidement chauffé (40°C/seconde) jusqu'à 350°C, les composés sont thermodésorbés et injectés dans le chromatographe (Perkin Elmer) pour la séparation et l'analyse.

Afin d'assurer une bonne qualité de la séparation chromatographique, il est indispensable de réaliser une injection « flash » de l'ensemble des espèces visées. Pour permettre cela, une partie de l'échantillon désorbé est rejetée vers l'atmosphère au cours de l'injection à l'aide d'un diviseur (« outlet split ») placé entre la sortie du piège et l'entrée de la colonne. Le débit de l'outlet split est de 3 mL/min.

La séparation est assurée par un système bidimensionnel de colonnes capillaires équipé d'un dispositif de commutation (cf. figure 2-4). La première colonne est une colonne CP Sil 5CB (50 m x 0,25 mm x 1 µm) utilisée pour la séparation de la gamme des COV allant de six à dix atomes de carbone, et la deuxième est une colonne Plot Al₂O₃/Na₂SO₄ (50 m x 0,32 mm x 5 µm) pour la gamme de composés légers allant de deux à cinq atomes de carbone.

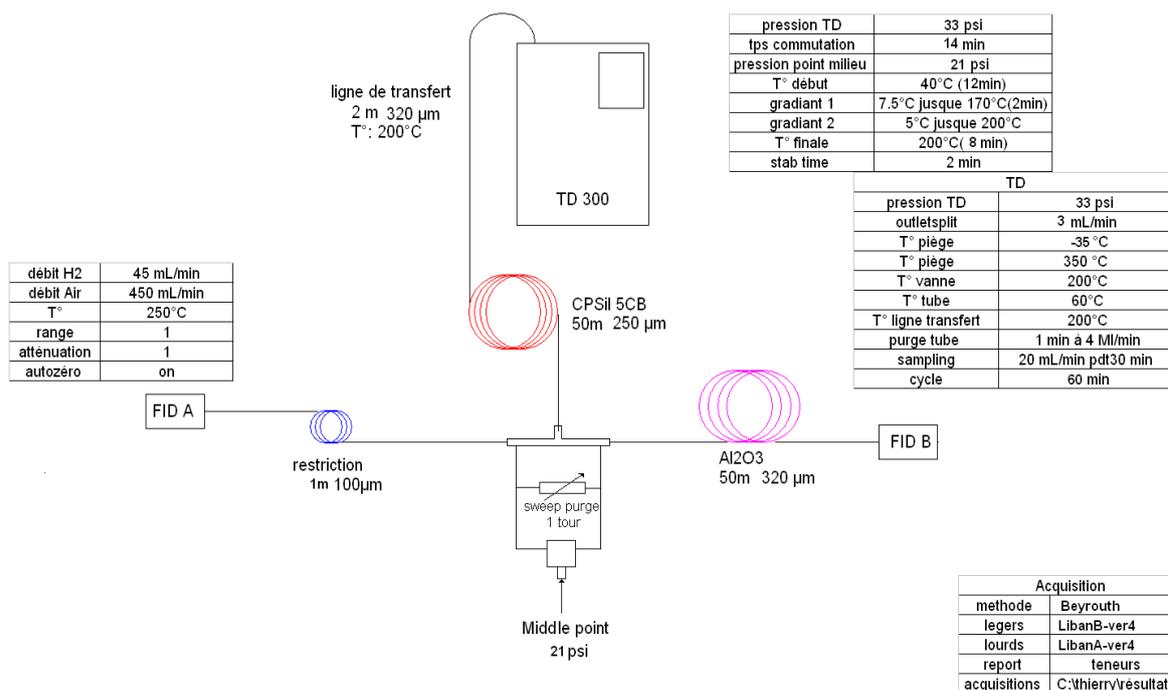


Figure 2-4: Paramètres analytiques durant la campagne hivernale.

Dans un premier temps les deux colonnes sont en série. Les composés sont d'abord élués à travers la colonne CP-Sil 5CB, les composés légers très peu retenus sur cette colonne pénètrent dans la colonne Plot Alumine et sont détectés par le détecteur à ionisation de flamme B (FID B). Dans un deuxième temps les colonnes sont en parallèle, la vanne trois voies commute. Les composés lourds, bien séparés par la seule colonne CP Sil 5CB, sont alors dirigés vers le FID A.

La fréquence de mesure de l'outil analytique est d'une mesure par heure : cette mesure correspond à un prélèvement d'une demi-heure suivi d'une phase d'analyse de 45 minutes au cours de laquelle démarre le prélèvement suivant.

L'identification des pics se fait par l'utilisation des temps de rétention. Cependant, les temps de rétention peuvent légèrement varier selon l'humidité relative de l'échantillon, il est préférable d'utiliser les temps de rétention relatifs. Ainsi, certains composés ont été judicieusement choisis comme pics de référence, les temps de rétention (T_r) des autres composés sont exprimés en fonction des T_r de ces pics de référence avec une fenêtre de temps relative variant de 1 à 5% du T_r . Ces composés sont : pour les COV légers, le propane, le butane et l'isopentane, et pour les COV lourds, le benzène, le toluène et les m,p-xylènes.

Un canister renfermant un mélange de gaz connus a été utilisé pour confirmer l’empreinte des Tr des différents composés.

L’analyse quantitative se fait par un étalonnage à l’aide d’un mélange gazeux étalon (bouteille étalon du National Physical Laboratory – NPL raccordée au SI, N° de référence 2009110012) et des coefficients de réponse théoriques. Le mélange étalon comporte 29 composés (16 COV légers et 13 lourds) avec des concentrations aux alentours de 4 ppb pour les différents COV avec leurs incertitudes respectives (cf. tableau 2-1).

Tableau 2-1: Concentrations et incertitudes associées aux composés de la bouteille étalon.

Composés	Concentrations (ppb)	Incertitudes (ppb)
Ethane	4,11	0,08
Ethylène	4,08	0,08
Propane	4,07	0,08
Propylène	4,02	0,08
Isobutane	4,08	0,08
Acétylène	4,07	0,08
n-Butane	3,96	0,08
Trans-2-Butène	3,96	0,08
1-Butène	3,90	0,08
Cis-2-Butène	3,91	0,08
Isopentane	3,96	0,08
n-Pentane	4,02	0,08
1,3-Butadiène	4,01	0,08
Trans-2-pentène	3,82	0,08
1-Pentène	3,89	0,08
Isoprène	3,97	0,08
2-Méthylpentane	3,96	0,08
n-Hexane	3,97	0,08
Benzène	3,99	0,08
2,2,4-Triméthylpentane	3,99	0,08
Heptane	3,92	0,08
Toluène	3,94	0,08
n-Octane	3,95	0,08
Ethylbenzène	3,90	0,08
m,p-Xylène	7,75	0,11
o-Xylène	4,01	0,08
1,3,5-Triméthylbenzène	4,01	0,08
1,2,4-Triméthylbenzène	4,16	0,08
1,2,3-Triméthylbenzène	3,90	0,08

L'étalonnage consiste en la détermination du facteur de réponse k pour chacun des composés à quantifier suivant la formule :

$$C_i = A_i / k_i \quad (2-2)$$

Où C_i représente la concentration ambiante en un COV i et A_i l'aire du pic de ce composé i . Il est effectué grâce à la bouteille étalon NPL qui est un mélange de référence certifié par le National Physical Laboratory en Angleterre. Cependant, l'ensemble des COV visés (au nombre de 70) ne sont pas tous présents dans le mélange gazeux NPL. Comme la réponse d'un FID pouvant être considérée proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs dans la molécule (Tranchant, 1982), il est possible de calculer le coefficient de réponse théorique k pour d'autres composés non présents dans la bouteille étalon suivant la relation (2-1) décrite dans le paragraphe (1.1).

Les COV mesurés par le TD-GC-FID on- line appartiennent à différentes familles : alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques et un composé chloré identifié pendant la campagne estivale (cf. tableau 2-2). Malgré l'optimisation des différents paramètres (cf. figure 2-4), certains composés sont co-élus : le 1,2,4-triméthylbenzène et le décane, le 2,3-diméthylbutane et le cyclopentane, le m-xylène et le p-xylène. Ces deux derniers composés feront l'objet d'une quantification commune puisqu'ils ont le même coefficient de réponse. En revanche, les quatre composés co-élus ont donc des coefficients de réponse différents ce qui rend leurs quantifications difficiles.

Tableau 2-2 : Liste de COV mesurés par le TD-GC-FID on-line lors des campagnes de mesure réalisées à Beyrouth.

Famille	Composé	Famille	Composé
Alcanes	2,2-Diméthylbutane	Alcènes	Ethylène
	2,3-Diméthylbutane		Propylène
	cyclopentane		Trans-2-Butène
	2-Méthylpentane		1-Butène
	3-Méthylpentane		Isobutene
	n-Hexane		Cis-2-Butène
	2,2-Diméthylpentane		1,3-Butadiène
	Méthylcyclopentane		3-méthyl-1-butène
	2,4-Diméthylpentane		Trans-2-Pentène
	2,2,3-Triméthylbutane		2-méthyl-2-butène
	3,3-Diméthylpentane		1-Pentène
	Cyclohexane		2-méthyl-1-butène
	2-Méthylhexane (isopheptane)		Cis-2-Pentène
	2,3-Diméthylpentane	Isoprène	
	3-Méthylhexane	Alcynes	Acétylène
	2,2,4-Triméthylpentane (isooctane)		Propyne
	Heptane	Aromatiques	Benzène
	Méthylcyclohexane		Toluène
	3-Méthylheptane		Ethylbenzène
	n-Octane		m-Xylène
	2,3,4-Triméthylpentane		p-Xylène
	n-Nonane		Styrène
	Décane		o-Xylène
	Ethane		I-propylbenzène(Cumène)
	Propane		n-propylbenzène
	Isobutane		m-Ethyltoluène
	n-Butane		p-Ethyltoluène
2,2 dimethylpropane	1,3,5-Triméthylbenzène		
Isopentane	o-Ethyltoluène		
n-Pentane	1,2,4-Triméthylbenzène		
Alcènes	cyclopentène		I-Butylbenzène
	1-Hexène		Sec-butylbenzène
	Méthylcyclopentène		1,2,3-Triméthylbenzène
	α -Pinène	Butylbenzène	
	β -Pinène	Chloré	Tétrachloroéthylène

2. Performances du système analytique

L'optimisation des paramètres de la méthode de mesure est une étape cruciale pour garantir les performances du système analytique. Il est attendu que la méthode soit répétable et que la Limite de Détection (LD) soit suffisamment faible pour la mesure de niveau de concentration en COV dans l'air ambiant.

La répétabilité du système analytique TD-GC-FID a été testée au début et à la fin des campagnes de mesure. Afin de caractériser ce paramètre, plusieurs injections successives du « mélange étalon » ont été effectuées pour déterminer le coefficient de variation (CV) de l'aire de pic. Le CV de tous les composés de la NPL présenté dans le tableau 2-3, était calculé pour 7 injections de la NPL, au total, au début et à la fin de la campagne ; de même, en hiver, le CV était calculé pour 6 injections, au total, au début de la campagne hivernale et à la fin. Les résultats ont montré une bonne répétabilité, au début et à la fin de chaque campagne. D'une manière générale, les CV sont assez cohérents entre les campagnes hiver et été hormis pour quelques espèces notamment l'isobutane, l'acétylène et les triméthylbenzènes.

La limite de détection est la plus petite concentration pouvant être détectée pour un composé. Le pic d'un composé i doit se distinguer du bruit de fond pour que celui-ci soit considéré comme détectable. Les limites de détection sont déterminées selon l'équation (2-3).

$$LD_i = \frac{3 \times H_{bdf} \times C_{i, \text{échantillon}}}{H_i} \quad (2-3)$$

avec LD_i la limite de détection du composé i en ppb, H_{bdf} la hauteur du bruit de fond en mm, $C_{i, \text{échantillon}}$ est la concentration en composé i en ppb et H_i la hauteur du pic du composé i en mm.

Les valeurs de la LD pour les 29 composés de la NPL sont représentées dans le tableau 2-3. Pour l'ensemble des espèces ciblées, la méthode est suffisamment performante pour la mesure des COV dans l'air ambiant.

Tableau 2-3 : Limite de détection (LD) et coefficient de variation (CV) pour plusieurs injections successives de la NPL pendant les 2 campagnes de mesure.

Composé	LD en ppb	CV (en %)	
		été	hiver
Ethane	0,09	0,79	1,58
Ethylène	0,09	3,23	3,99
Propane	0,07	3,40	6,27
Propylène	0,04	1,57	5,03
Isobutane	0,03	9,43	3,51
Acétylène	0,07	4,76	13,63
n-Butane	0,02	1,94	3,23
Trans-2-Butène	0,04	1,31	2,34
1-Butène	0,04	4,92	5,23
Cis-2-Butène	0,04	3,87	1,82
Isopentane	0,04	2,21	1,59
n-Pentane	0,04	1,34	3,01
1,3-Butadiène	0,04	1,82	2,83
Trans-2-Pentène	0,04	1,42	1,51
1-Pentène	0,04	1,79	3,17
Isoprène	0,04	2,08	2,54
2-Méthylpentane	0,04	1,52	3,93
n-Hexane	0,04	2,37	3,51
Benzène	0,04	2,16	2,94
2,2,4-Triméthylpentane	0,04	1,58	4,51
Heptane	0,04	1,67	3,33
Toluène	0,04	1,44	2,88
n-Octane	0,04	1,39	2,14
Ethylbenzène	0,04	1,15	3,07
m,p-Xylène	0,04	1,15	3,38
o-Xylène	0,04	1,13	3,67
1,3,5-Triméthylbenzène	0,04	1,88	8,02
1,2,4-Triméthylbenzène	0,04	2,58	10,26
1,2,3-Triméthylbenzène	0,04	2,64	12,68

3. Taux de fonctionnement des appareils de mesures

La fréquence de mesure du TD-GC-FID on-line est d'une mesure par heure. Cette mesure correspond à un prélèvement de 30 minutes suivi d'une phase d'analyse chromatographique de 45 minutes. Au cours des 15 dernières minutes de l'analyse, le prélèvement suivant démarre.

Au cours des campagnes estivale et hivernale, l'analyseur on-line a permis de couvrir respectivement 93 % et 96 % du temps. L'échantillonnage off-line par les tubes actifs et analyse sur GC-FID-MS a permis de couvrir 97 % et 96 % du temps respectivement en été et en hiver. Les quelques pertes de données sont dues aux opérations d'étalonnage, aux coupures secteurs et à un problème de condensation dans la ligne de prélèvement.

4. Intercomparaison des méthodes on-line et off-line

Afin d'assurer une analyse fiable des résultats et avant de commencer à analyser les résultats, les teneurs obtenues par des techniques différentes sont à comparer.

Le temps d'échantillonnage est de 30 minutes pour le TD-GC-FID et de 2 heures pour les tubes actifs. C'est un paramètre à prendre en compte en comparant les résultats parce que cela pourrait conduire à une sur/sous-estimation suivant l'évolution de la concentration au cours du temps.

D'une manière générale, la corrélation pour la plupart des composés est satisfaisante (cf. figure 2-5 et tableaux 2-4 et 2-5). Le classement des coefficients de corrélation est selon Pearson dans les deux tableaux.

Dans le cas où une bonne corrélation est observée, parfois la pente se trouve inférieure à 1. Par exemple, dans le cas du 1,2,4-triméthylbenzène, la pente a une valeur de 0,44 parce que ce composé est co-élué avec le décane sur le TD-GC-FID on-line. Le benzène sur les tubes est surestimé (l'ordonnée à l'origine est égale à 1) alors que sur le TD-GC-FID, il est bien séparé et quantifié. D'une part, les adsorbants ne sont pas convenables pour l'adsorption de tous les composés légers tels que l'isobutène, l'isoprène et le 3-méthyl-1-butène d'où les faibles corrélations obtenues. D'une autre part, la co-élution des composés et la mauvaise séparation des composés adsorbés sur les tubes analysés par GC-FID-MS mène à une sur ou sous-estimation comme dans le cas du 1,2,3-triméthylbenzène, 2,3-diméthylbutane qui est aussi co-élué avec le cyclopentane sur le TD-GC-FID on-line.

La figure 2-5 représente les droites de régressions linéaires de quelques composés en hiver et en été. La surestimation du benzène par prélèvement avec les tubes actifs est bien montrée.

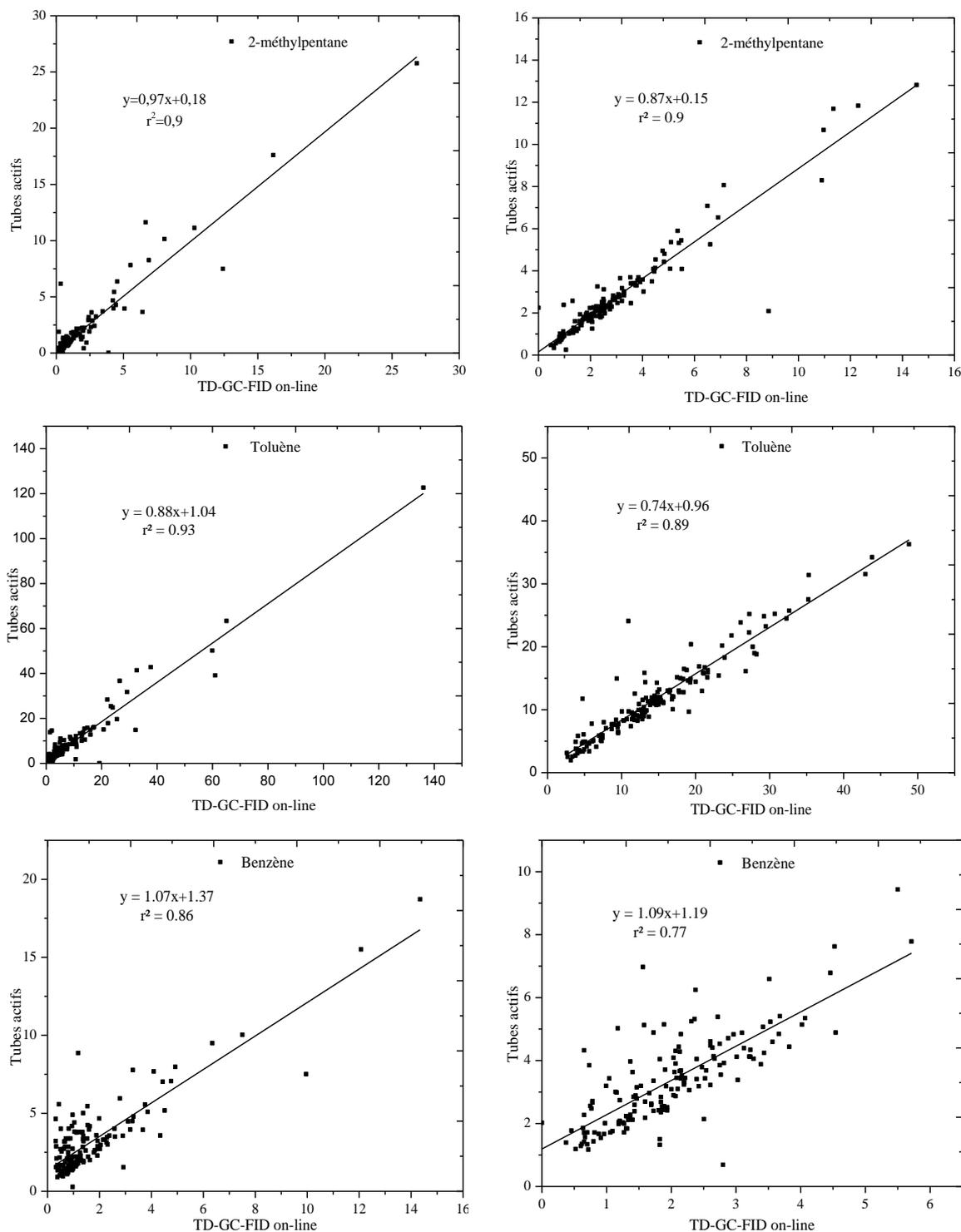


Figure 2-5: Corrélation entre tubes actifs (off-line) et TD-GC-FID (on-line) pour quelques COV en hiver (à gauche) et en été (à droite), (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

En conclusion, d'après ces deux tableaux, nous n'allons pas considérer les composés légers adsorbés sur les tubes et ceux qui ont une faible corrélation. Les COV à volatilité intermédiaire uniquement mesurés par la méthode off-line seront traités dans les chapitres

suivants. Pour les autres COV en commun, nous avons pris en compte les mesures par le TD-GC-FID on-line qui a une résolution temporelle plus fine.

Tableau 2-4 : Corrélation entre tubes actifs et TD-GC-FID en été.

Coefficient de corrélation	Composés	Pente	Ordonnée à l'origine ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Corrélation très élevée : $R > 0,9$	2-méthylpentane	0,87	0,15
	3-méthylpentane	0,86	0,16
	heptane	0,90	0,06
	hexane	0,85	0,28
	2-méthylhexane	0,68	0,11
	2,3-diméthylpentane	0,89	0,04
	3-méthylhexane	0,67	- 0,04
	isooctane	0,66	0,12
	2,3,4-triméthylpentane	0,76	-0,05
	toluène	0,74	0,96
	tétrachloroéthylène	0,47	0,23
	éthylbenzène	0,78	0,03
	m+p-xylènes	0,66	0,4
	o-xylène	0,62	0,07
	m-éthyltoluène	0,45	0,015
	p-éthyltoluène	0,47	0,01
1,3,5-triméthylbenzène	0,54	0,08	
1,2,4-triméthylbenzène	0,44	0,06	
Corrélation élevée : $0,8 < R < 0,9$	Méthylcyclohexane	0,62	0,1
	propylbenzène	0,53	0,04
	o-éthyltoluène	0,63	0,14
	2,2-diméthylbutane	0,74	0,16
	méthylcyclopentane	0,58	0,13
Corrélation modérée : $0,7 < R < 0,8$	benzène	1,09	1,19
Corrélation faible : $0,5 < R < 0,7$	cyclohexane	0,65	0,07
	octane	0,71	0,15
	1-pentène	0,33	0,2
	2-pentène (cis et trans)	0,41	-0,002
Corrélation très faible : $R < 0,5$	1-hexène (co-élué avec un autre composé dans les tubes actifs).	0,40	0,29
	styrène	0,45	0,14
	nonane	0,32	0,25
	1,2,3-triméthylbenzène	0,30	0,19
	isobutène	0,09	1,51
	isoprène	0,02	0,09
	1,3-butadiène (co-élué avec d'autres composés)	0,37	1,14
	a-pinène	0,13	0,03

Tableau 2-5 : Corrélation entre tubes actifs et TD-GC-FID en hiver.

Coefficient de corrélation	Composés	Pente	Ordonnée à l'origine (µg/m3)
Corrélation très élevée : $R > 0,9$	o-xylène	0,83	0,10
	toluène	0,88	1,04
	éthylbenzène	0,91	0,15
	m-éthyltoluène	0,74	0,09
	m+p-xylènes	0,83	0,68
	2-méthylpentane	0,97	0,18
	2-méthylhexane	0,94	0,06
	isooctane	0,84	0,13
	2,3,4-triméthylpentane	0,73	0,01
	méthylcyclopentane	0,79	0,12
	2,2-diméthylbutane	0,93	0,09
	2,3-diméthylpentane	0,96	0,00
	2-pentène (cis et trans)	1,08	0,19
	2,3-diméthylbutane	1,85	0,04
	3-méthylpentane	0,91	0,17
	3-méthylhexane	0,84	0,00
	p-éthyltoluène	0,90	0,00
	propylbenzène	0,76	0,01
	1,2,4-triméthylbenzène	0,53	0,38
	cyclohexane	0,94	0,02
hexane	1,03	0,18	
Méthylcyclohexane	0,94	0,00	
isopropylbenzène	1,22	-0,09	
3-méthylheptane	0,47	0,04	
benzène	1,07	1,37	
pentane	0,74	0,62	
Corrélation élevée : $0,8 < R < 0,9$	1,3,5-triméthylbenzène	0,88	0,05
	o-éthyltoluène	0,89	0,09
	heptane	0,9	0,28
	3-méthyl-1-butène	1,75	0,32
Corrélation modérée : $0,7 < R < 0,8$	isopentane	0,22	2,76
Corrélation faible : $0,5 < R < 0,7$	styrène	0,73	0,10
	isoprène	4,50	0,28
	1-pentène	0,11	0,26
	1,2,3-triméthylbenzène	0,64	0,12
	méthylcyclopentène	1,66	-0,04
Corrélation très faible : $R < 0,5$	octane	0,72	0,37
	1-hexène	0,44	0,21
	nonane	0,36	0,65

5. Méthode de validation des données

Toutes les données collectées passent par l'étape de validation. Il s'agit d'identifier des valeurs atypiques et de remplacer les valeurs inférieures à la limite de détection.

Les données de concentrations de pollution atmosphérique présentent une distribution suivant une loi « log normale ». Par conséquent, après transformation « log » des données, les valeurs atypiques identifiées sont celles qui sont : $> \text{moyenne} + 3\sigma$ et $< \text{moyenne} - 3\sigma$ (σ

représente l'écart-type). Ainsi, 99% des résultats sont contenus dans l'intervalle 6σ . Les valeurs inférieures à la limite de détection sont remplacées par $LD/2$ (cf. chapitre 3).

6. Evaluation de l'incertitude sur la mesure de COV avec le TD-GC-FID

Toute mesure est affectée d'une incertitude. L'évaluation de l'incertitude permet de qualifier chacune des observations pour une analyse objective des résultats. En outre, c'est une donnée requise pour l'application des modèles sources-récepteur. L'incertitude associée au résultat peut provenir de plusieurs sources possibles, comme par exemple l'échantillonnage, les interférences, les imprécisions des appareils de mesure, les valeurs de référence, les approximations de la méthode de mesure, les erreurs aléatoires, l'opérateur, les conditions du milieu, etc. Le calcul des incertitudes est effectué pour chaque donnée des 29 COV présents dans la bouteille de la NPL, en été et en hiver, selon la méthode développée par le réseau européen ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network). L'incertitude calculée comprend plusieurs termes relatifs liés aux erreurs aléatoires telle que la précision et aux erreurs systématiques telles que la calibration, l'intégration des chromatogrammes, le volume d'échantillonnage et l'incertitude sur les blancs d'analyse.

6.1. Détermination de la précision

La précision est déterminée selon l'équation :

$$\Delta x_{\text{précision}} = 1/3 \times LD + x \times CV \quad (2-4)$$

Où LD est la limite de détection, x est la concentration et CV est le coefficient de variation calculé à partir de plusieurs injections de l'étalon NPL (cf. paragraphe 2).

6.2. Erreurs systématiques

Pour calculer l'incertitude totale, un autre terme comprenant les différentes erreurs systématiques dues à la calibration, à l'intégration, au volume échantillonné et aux blancs d'analyse est ajouté à celui de l'erreur aléatoire.

$$\Delta x^2_{\text{totale}} = \Delta x^2_{\text{aléatoire}} + \Delta x^2_{\text{systématique}} \quad (2-5)$$

Où

$$\Delta x^2_{\text{systématique}} = \Delta x^2_{\text{calibration}} + \Delta x^2_{\text{intégration}} + \Delta x^2_{\text{volumique}} + \Delta x^2_{\text{blanc}} \quad (2-6)$$

6.2.1. L'erreur liée à la calibration est calculée selon l'équation

$$\Delta x_{\text{calibration}} = \frac{A_{\text{échantillon}} \times V_{\text{calibration}}}{V_{\text{échantillon}} \times A_{\text{calibration}}} \times \delta x_{\text{calibration}} \quad (2-7)$$

Sachant que $V_{\text{calibration}} = V_{\text{échantillon}} = 600 \text{ mL}$ (20 mL/min pendant 30 minutes). A correspond à l'aire des pics du composé dans chaque échantillon et dans la NPL utilisée pour la calibration. δx est l'incertitude attribuée aux COV de la bouteille NPL.

6.2.2. L'erreur liée à l'intégration est calculée selon l'équation

$$\Delta x^2_{\text{intégration}} = \left(\frac{f_{\text{cal.}}}{V_{\text{éch.}}} \times \delta A_{\text{intég.,éch.}} \right)^2 + \left(\frac{A_{\text{éch.}} \times V_{\text{cal.}} \times x_{\text{cal.}}}{V_{\text{éch.}} \times A^2_{\text{cal.}}} \times \delta A_{\text{intég.,cal.}} \right)^2 \quad (2-8)$$

$f_{\text{cal.}}$ est le facteur de calibration de chaque COV i et égal à :

$$f_{\text{calibration},i} = \frac{1}{C^i_{\text{nombre}} \times C_{\text{réponse},i}} \quad (2-9)$$

où C^i_{nombre} est le nombre d'atomes de carbone dans la molécule du composé i et $C_{\text{réponse},i}$ est le coefficient de réponse du composé i .

δA représente l'erreur due à l'intégration des pics dans les chromatogrammes de l'étalon et de l'échantillon. $x_{\text{cal.}}$ est la concentration nominale sur la bouteille NPL de chaque COV.

L'erreur sur l'intégration caractérise surtout les pics asymétriques et les pics se chevauchant dans le cas des composés co-élués. Dans notre cas, les pics des 29 COV étudiés sont bien symétriques et bien séparés sur les chromatogrammes de l'étalon et des échantillons. En conséquence, l'erreur sur l'intégration est considérée nulle.

6.2.3. L'erreur liée au volume de prélèvement

Cette erreur s'annule comme le volume de prélèvement est le même pour l'échantillonnage de l'air ambiant ou de l'étalon ($\delta V_{\text{échantillon}} = \delta V_{\text{calibration}}$).

6.2.4. L'erreur liée aux blancs d'analyse est calculée selon l'équation

$$\Delta x_{\text{blanc}} = \sigma_{\text{blanc}} \times \frac{1}{\sqrt{n-1}} \quad (2-10)$$

Où σ_{blanc} est l'écart-type de quelques COV présents en très faibles teneurs dans 2 prélèvements d'air zéro, n est le nombre d'échantillons d'air zéro considérés. L'air zéro utilisé ne renferme pas de concentrations significatives de COV.

6.3. Evaluation de l'incertitude globale

L'incertitude globale est la racine carrée de la somme quadratique des incertitudes. La moyenne des incertitudes relatives $u(C_i)$ a été calculée pour les 29 COV pour l'ensemble des observations en été et en hiver. Finalement, l'incertitude élargie représentée dans le tableau 2-6 est définie de la manière suivante : $U(C_i) = k \times u(C_i)$ avec $k=2$ pour un intervalle de confiance à 95%.

Tableau 2-6 : Incertitude globale de la mesure.

Composé	Eté	Hiver
	U (C _i) incertitude élargie (k=2) (%)	U (C _i) incertitude élargie (k=2) (%)
Ethane	5,87	5,82
Ethylène	9,05	15,52
Propane	10,04	14,74
Propylène	7,11	20,77
Isobutane	22,50	10,11
Acétylène	12,49	31,22
n-Butane	4,94	7,80
Trans-2-Butène	18,49	35,02
1-Butène	17,82	29,13
Cis-2-Butène	25,45	33,76
Isopentane	5,95	8,49
n-Pentane	8,57	19,96
1,3-Butadiène	24,43	35,12
Trans-2-Pentène	26,11	29,30
1-Pentène	25,63	30,18
Isoprène	24,34	49,73
2-Méthylpentane	8,32	26,30
n-Hexane	20,44	35,43
Benzène	10,70	16,03
2,2,4-Triméthylpentane	13,33	34,75
Heptane	24,21	41,46
Toluène	4,31	11,31
n-Octane	38,11	44,40
Ethylbenzène	9,73	30,02
m,p-Xylène	4,65	18,28
o-Xylène	8,38	29,38
1,3,5-Triméthylbenzène	26,06	53,33
1,2,4-Triméthylbenzène	12,45	43,59
1,2,3-Triméthylbenzène	26,99	61,31

D'après ce tableau, d'une manière générale, les incertitudes en été sont inférieures à celles d'hiver. C'est dû surtout à l'incertitude liée à la répétabilité qui est plus élevée en hiver (cf. tableau 2-3). En ce qui concerne les COV, le toluène, les m,p-xylènes, le butane, l'éthane et l'isopentane ont les plus faibles incertitudes en été et l'octane, le 1,2,3-triméthylbenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, le T2-pentène et le 1-pentène ont les incertitudes les plus élevées. En hiver, l'éthane, le butane et l'isopentane présentent les plus faibles incertitudes (inférieures à 10%) tandis que les triméthylbenzènes, l'isoprène, l'octane, l'heptane et l'hexane ont les incertitudes les plus élevées. En effet, ce sont les composés ayant la plupart du temps des concentrations très faibles, qui présentent des incertitudes relatives élevées et vice versa. En plus, l'erreur liée à la répétabilité est élevée pour certaines espèces telles que les triméthylbenzènes (cf. tableau 2-3) contribuant à une incertitude relative plus élevée pour ces composés. Il faut signaler que l'erreur aléatoire contribue à plus de 80% de l'incertitude globale pour tous les composés en été et en hiver.

7. Matériel mis en œuvre lors des prélèvements effectués auprès des sources d'émission:

Pour l'ensemble des émetteurs, près de cent quarante prélèvements à proximité des sources d'émission ont été effectués à l'aide de quatre canisters Silcosteel de 6 L (Grasbey, SilcoCan, T.O-Can 1 et T.O-Can 2) sur une période d'environ 2 mois (mars et avril 2012). La ligne d'échantillonnage est également en acier inoxydable pour éviter les réactions (température, rayonnement lumineux), les pertes par fuites ou par adsorption sur les parois et les contaminations. Pour protéger l'échantillon des poussières atmosphériques, un filtre de 2 microns en acier inoxydable est ajouté à l'entrée de la ligne de prélèvement.

7.1. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale consiste en plusieurs étapes depuis le nettoyage jusqu'à l'analyse de l'échantillon, les différentes étapes se résument comme suit :

a- Le nettoyage et le conditionnement des canisters consistent à réaliser plusieurs cycles de remplissage sous pression avec de l'air zéro humide et de vidange.

b- Prélèvement : le canister étant sous vide, les différents prélèvements sont effectués par remontée à pression atmosphérique à un débit de l'ordre de 0,1 à 0,2 L.min⁻¹.

c- Analyse : après échantillonnage, les canisters sont analysés à l'aide de l'analyseur TD-GC-FID présenté dans ce chapitre et utilisé lors des campagnes de mesure. Spécifiquement pour ces analyses, le TD-GC-FID a été installé au Centre d'Analyses et de Recherche de la Faculté des sciences de l'Université Saint Joseph (cf. figure 2-6).

Pour maintenir l'intégrité de l'échantillon, il est recommandé de réduire autant que possible le temps entre le prélèvement et l'analyse. Pour cette raison, tous les prélèvements étaient analysés le même jour ou le lendemain au plus tard.

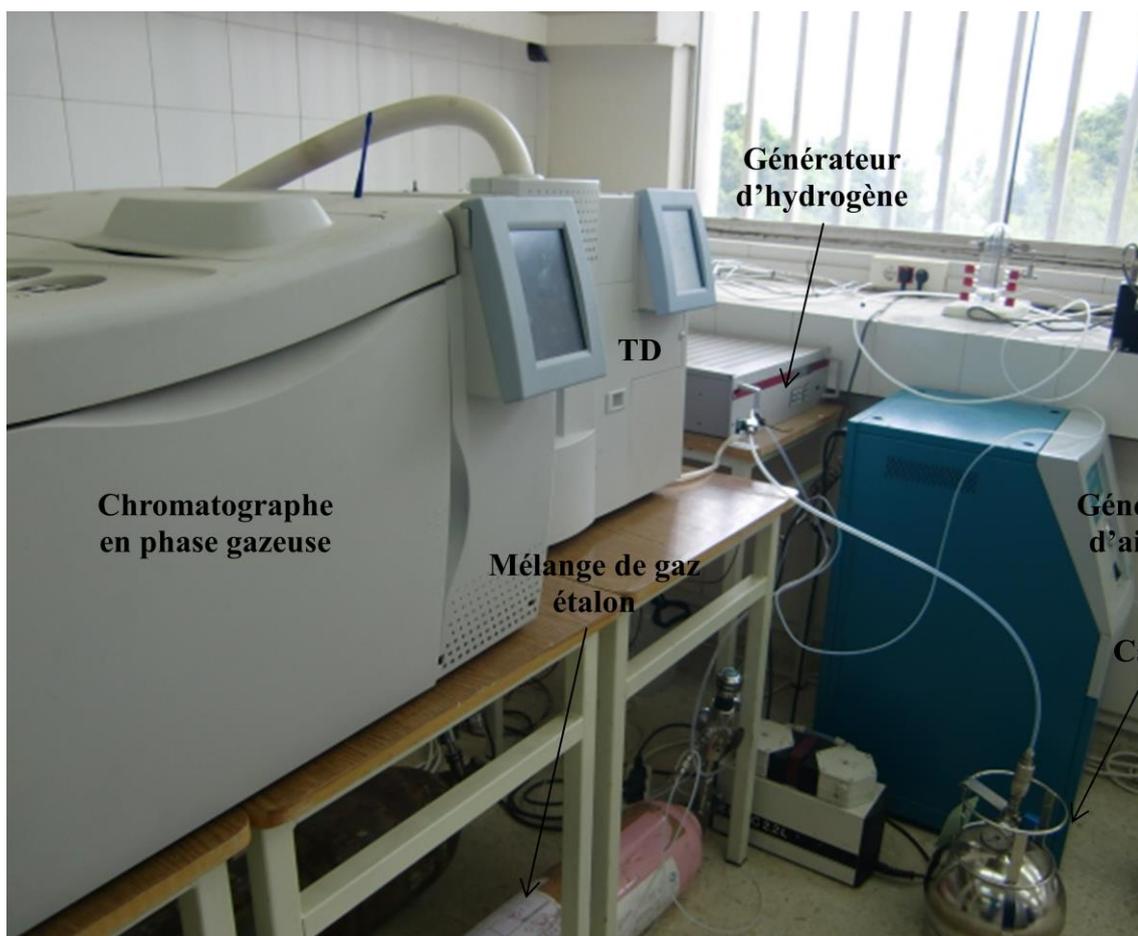


Figure 2-6: Prélèvement par canister et analyse sur le TD-GC-FID.

7.2. Démarche contrôle qualité

Les paramètres d'optimisation de la méthode analytique ont été déjà discutés dans ce chapitre (cf. paragraphe 2).

Préalablement aux prélèvements aux sources, une comparaison entre les teneurs de l'air ambiant mesurées par le TD-GC-FID on-line pour une séquence de prélèvement de 30 minutes et la moyenne de quatre canisters échantillonnés sur cette même séquence a été faite. Les quatre prélèvements successifs de l'air ambiant par les quatre canisters ont permis de couvrir au total 25 minutes de ces 30 minutes. La figure 2-7 représente les concentrations des COV majoritaires mesurées sur le TD-GC-FID et les incertitudes associées en se basant sur celles calculées en hiver (cf. tableau 2-6), ainsi que les concentrations moyennes obtenues par prélèvement sur canisters avec les écarts-types. La différence relative des concentrations est faible, elle varie entre 2 et 14%. Les résultats sont satisfaisants ce qui assure la qualité des prélèvements avec les canisters (cf. figure 2-7).

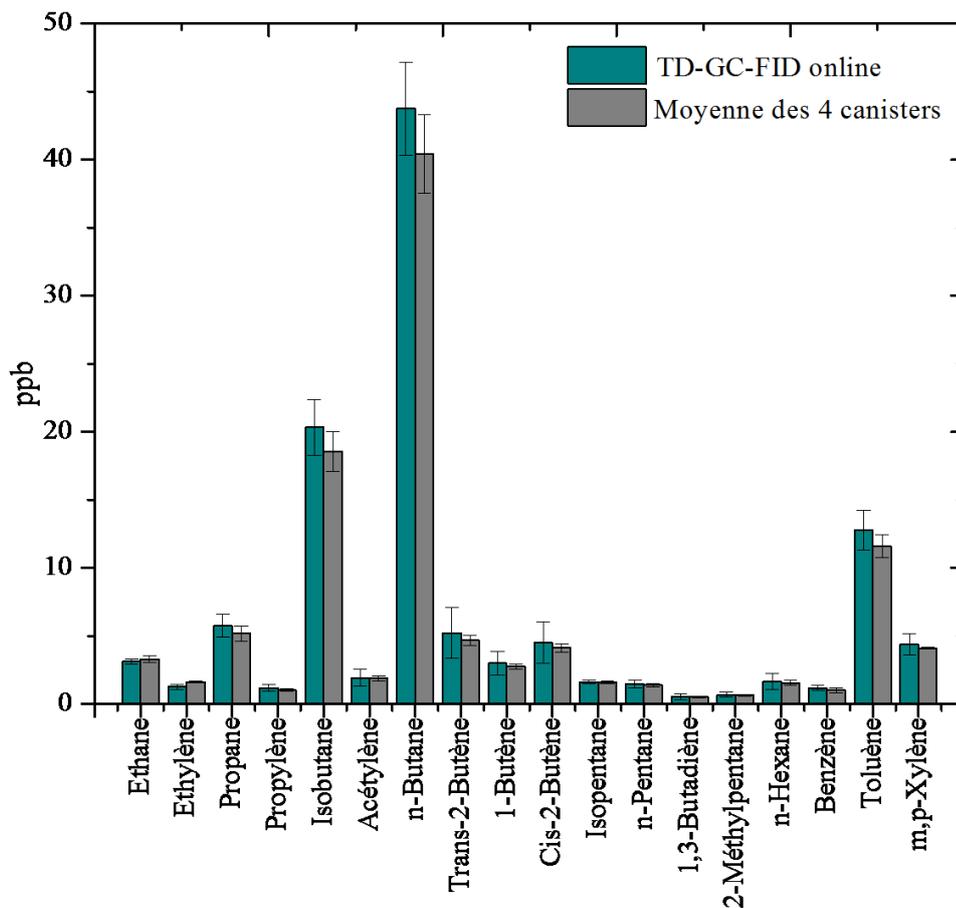


Figure 2-7: Comparaison TD-GC-FID on-line et canisters.

8. Conclusion :

Afin de renseigner un nombre maximal de COV, des instruments ont été déployés au site de mesure pendant les deux campagnes de mesure. La chaîne de mesure utilisée pour l'obtention de la base de données analysée dans ces travaux, comprend l'analyse en temps réel avec l'analyseur on-line TD-GC-FID et le système de mesure offline par prélèvement sur des tubes actifs analysés par GC-FID-MS. Elle a permis de couvrir plus de 93 % du temps. Plus de 70 COV, ayant 2 jusqu'à 16 atomes de carbone, ont été mesurés. Ils appartiennent à des familles différentes telles que les alcanes, les alcènes, les terpènes, les alcynes, les aromatiques et les carbonyles qui n'a pas été traitée dans ce travail.

L'optimisation des paramètres analytiques du TD-GC-FID on-line a été détaillée dans ce chapitre. Les limites de détection calculées varient entre 20 et 90 ppt (pour l'éthane et l'éthylène). D'une manière générale, la répétabilité est meilleure en été comparativement à l'hiver. Pour garantir la qualité de la base de données, une intercomparaison a été menée entre les deux méthodes offline et on-line.

Une méthode d'évaluation de l'incertitude sur la mesure des teneurs de 29 COV présents dans la bouteille étalon mesurés par TD-GC-FID on-line a été mise en place. Les erreurs aléatoires contribuent à plus de 80% de l'incertitude globale. Cette dernière variait entre 4 et 27 % en été pour tous les composés à l'exception de l'octane qui avait une valeur de 38%. En hiver, elle était entre 5 et 35% pour la plupart des composés à l'exception des triméthylbenzènes, isoprène, octane et heptane.

Dans la dernière partie, nous avons décrit le matériel mis en place lors des prélèvements effectués auprès des sources d'émission qui comprend des canisters analysés par TD-GC-FID. Une comparaison entre le mode on-line et le prélèvement avec les canisters a montré des résultats satisfaisants.

Finalement, les incertitudes déterminées au cours de ce chapitre seront directement utilisées lors de l'application du modèle sources-récepteur Positive Matrix Factorization (PMF) à l'ensemble de données en été et en hiver.

CHAPITRE 3

Les déterminants des COV à Beyrouth

Nous avons détaillé dans le chapitre précédent la chaîne de mesure qui a permis de collecter une base de données consistante pendant deux campagnes de mesure estivales et hivernales réalisées à Beyrouth dans le cadre du programme de recherche ECOCEM. Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des déterminants des COV (émissions, chimie et transport) et à l'évaluation de leur importance relative. Il propose plusieurs analyses du jeu de données des teneurs ambiantes en COV, des données météorologiques ainsi que les indicateurs de la qualité de l'air, mesurés au site de mesure. L'étude est orientée vers l'objectif principal de ces travaux qui est la mise en évidence de sources et la variabilité de leur intensité, à partir d'observations, à l'échelle de la journée ou de la saison.

1. Présentation de l'aire d'étude :

Par sa position au centre du vaste golfe que dessine la Méditerranée entre la Turquie et l'Egypte, le Liban est à la limite de la mer Méditerranée à l'Ouest et du monde continental urbain à l'Est. Sa situation géographique, la topographie particulière de la ville de Beyrouth (33°52'10'' N 35°30'40'' E), capitale du Liban, ouverte sur la mer à l'Ouest et entourée par la chaîne de montagne du Mont Liban à quelques kilomètres à l'Est, l'activité anthropique intense et la climatologie Méditerranéenne créent une dynamique propice au développement d'épisodes de pollution. Beyrouth s'avère donc, un site particulièrement intéressant pour caractériser le carbone organique gazeux et déterminer quels sont les processus déterminant les variations des concentrations ambiantes des COV.

Pour répondre aux objectifs de cette étude, le site récepteur doit avoir plusieurs caractéristiques. Il doit être loin d'une source d'émission particulière (axes routiers importants, sources industrielles), sinon l'intensité des émissions provenant de cette source peut masquer celles provenant d'autres sources plus éloignées orientant le choix du site vers un site sub-urbain. En même temps, le site doit être localisé dans un endroit dégagé où il peut recevoir les masses d'air provenant de la ville de Beyrouth. Etant donné que plusieurs appareils de mesure lourds et coûteux sont mis en place durant les deux campagnes de mesure, le site doit être dans un endroit accessible, suffisamment spacieux, clos et sécurisé, disposant d'une alimentation électrique permanente.

Pour ces différentes raisons et suite aux résultats d'une étude météorologique effectuée (cf. paragraphe 1.1), le Campus des Sciences et Technologies de l'Université Saint-Joseph de Beyrouth - Mar Roukoz a été choisi pour abriter le site récepteur (cf. figures 3-1 et 3-2). Ce dernier est localisé sur une colline, à une altitude de 220 - 230 m au-dessus du niveau de la

mer, il possède une latitude de 33°87' N et une longitude de 35°56' E. Le site présente aussi l'avantage de bénéficier de l'infrastructure technique et analytique du campus universitaire. Le site est qualifié de sub-urbain.

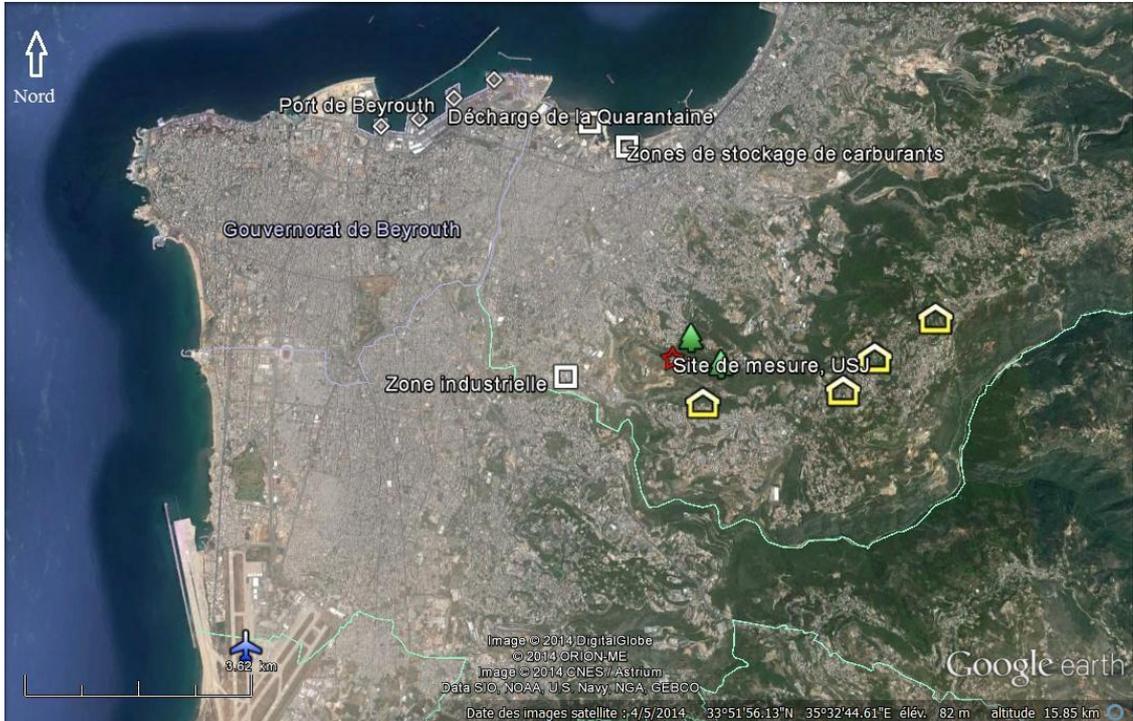


Figure 3-1: Carte de l'agglomération de Beyrouth et localisation du site de mesure.

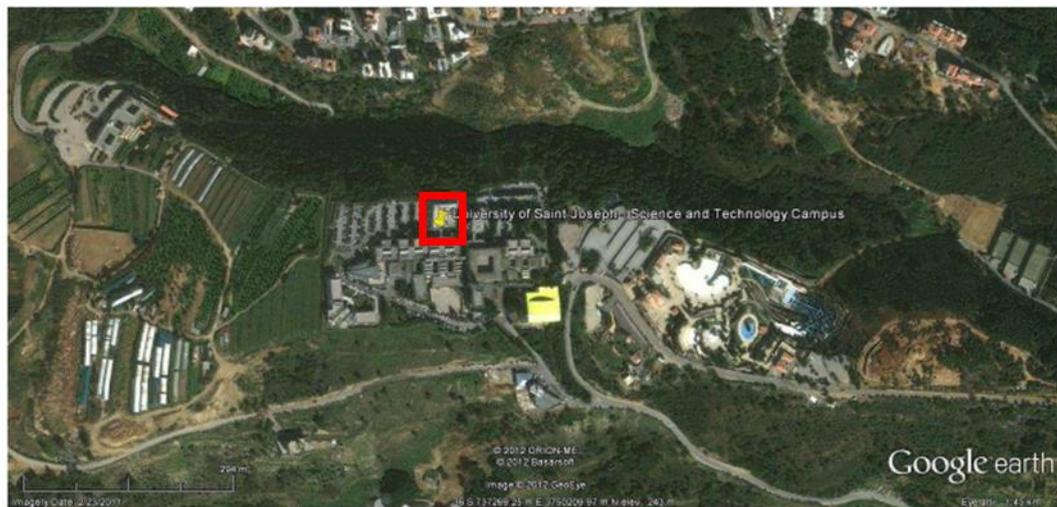


Figure 3-2: Emplacement du site de mesure (carré rouge) sur le Campus des Sciences et Technologies de l'Université Saint-Joseph de Beyrouth.

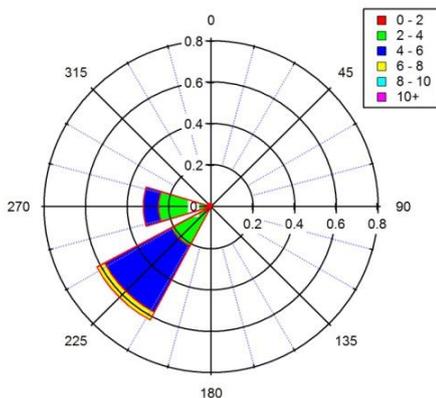
1.1. Contexte météorologique :

Ce site a fait l'objet d'une étude météorologique concernant les régimes de vents qui y arrivent durant la période 2004 à 2006. Une analyse des roses des vents pour l'été et l'hiver a montré qu'en été, le régime de vent est bien établi et est modulé par l'alternance brise de mer/brise de terre. L'installation d'une brise de mer en journée avec une direction des vents Sud-Ouest est nette avec des vitesses modérées (2-6 m/sec); la nuit, les vents changent de direction avec une orientation Sud et des vitesses plus faibles (2-4 m/sec) (cf. figure 3-3).

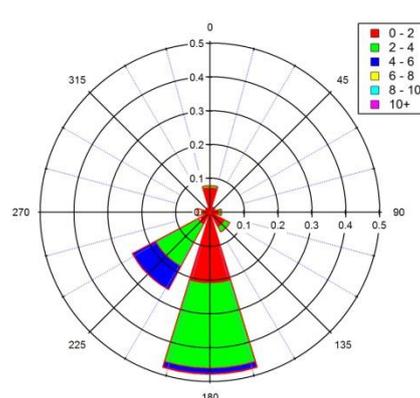
En hiver, durant les mois de janvier et février, les roses de vents sont plus hétérogènes qu'en été, l'amplitude des vitesses de vent est plus importante pouvant atteindre 13 m/s. En période nocturne (19 – 6h), la direction du vent est principalement Est. En période diurne (7 – 18h), le secteur Sud, Sud-Ouest domine avec des vitesses de vents élevées (> 6 m/sec) (cf. figure 3-3). Les brises de mer et de terre sont aussi observées en hiver.

En conclusion, l'orientation des vents en journée et les vitesses de vent associées, en été et en hiver, indiquent que le site de mesure se trouve majoritairement sous le vent de l'agglomération de Beyrouth avec un temps de transport des masses d'air rapide de l'ordre de 30 min à 1 heure, ce qui est tout à fait adapté pour la caractérisation des émissions de COV.

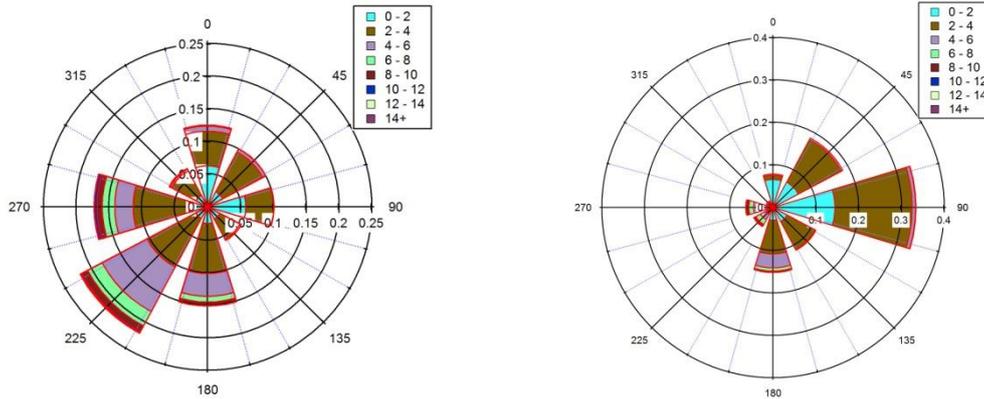
Le site est, par ailleurs, bien dégagé et ouvert aux différents secteurs de vent. Les campagnes de mesure ont eu lieu pendant les vacances, l'activité locale sur le campus a donc été réduite et devrait impacter faiblement les observations.



Eté (juillet) - Jour (07:00 – 18:00)



Eté (juillet) - Nuit (19:00 – 06:00)



Hiver (janvier et février) - Jour (07:00 – 18:00)

Hiver (janvier et février) - Nuit (19:00 – 06:00)

Figure 3-3 : Roses des vents estivales (juillet) et hivernales (janvier et février) pour les années 2004 - 2005 et 2006.

1.2. Localisation des sources d'émission potentielles

Le tableau 3-1 et les figures 3-1 et 3-4 présentent l'entourage du site de mesure ainsi que les sources environnantes. Vers le Nord du site de mesure se situent les zones de stockage de carburants et la décharge de la Quarantaine, au Nord-Ouest les zones urbaines (le centre de la ville de Beyrouth) et le port de Beyrouth, tandis qu'au Sud-Ouest se trouvent l'aéroport International de Beyrouth et la zone industrielle de taille réduite de la région de Mkalles (cf. figure 3-1). Le site de mesure est entouré de forêts de pins de faible surface au Nord et au Sud-Est, tandis que les zones résidentielles de la région de Mansourieh et de Beit Mery se trouvent à 1 – 3 km du site. Le réseau routier est dense tout au long du littoral, notamment l'axe routier Jounieh - Beyrouth, dans la région de Baabda au Sud-Ouest et en général, dans toute la ville de Beyrouth et son entourage. Ainsi, ces différentes sources sont susceptibles d'avoir une contribution significative aux concentrations des espèces mesurées selon la direction du vent.

Tableau 3-1: Liste des sources de COV potentielles pour le site récepteur.

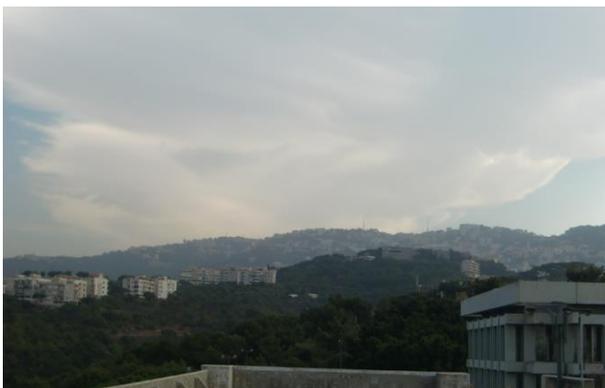
Source	Distance au site récepteur (km)	Direction par rapport au site récepteur
Port de Beyrouth	5,9	Nord-Ouest
Aéroport International de Beyrouth	8	Sud-Ouest
Décharge de la Quarantaine	4,1	Nord
Groupe électrogène (source locale)	0,055	Est
Zone de stockage de carburants	3,6	Nord
Zone urbaine de Beyrouth	de 4 à 9	Nord-Ouest
Zone industrielle	1,7	Sud-Ouest
Forêt de pins	0,2 et 0,55	Nord et Sud-Est



Sud



Nord



Est



Ouest

Figure 3-4: Photos de l'environnement prises depuis le site de mesure.

1.3. Classification du site de mesure

Outre la topographie, l'environnement proche du site de mesure et les conditions météorologiques, les mesures des « polluants classiques » permettent une caractérisation du

site de mesure. Le rapport R des concentrations moyennes annuelles de NO et NO₂, exprimées en ppb, $R = [NO] / [NO_2]$, constitue un bon marqueur de la classification des stations de mesure : urbain, sub-urbain, industriel, trafic, etc. Un site sub-urbain ainsi que l'urbain sont caractérisés par un rapport $[NO] / [NO_2]$ inférieur à 1,5 (ADEME, 2002). Ce rapport s'élève à 2 pour le site trafic. En étudiant les données de NO et de NO₂ collectées pendant les campagnes ECOCEM estivale et hivernale, nous avons obtenu un ratio de 0.5 en été et 1.0 en hiver confirmant le bon choix préalable du site de mesure.

2. Les campagnes de mesure :

2.1. Périodes de mesure

Afin de tenir compte de la saisonnalité des concentrations des polluants, deux campagnes de mesure estivale et hivernale ont été menées ce qui permet d'étudier le comportement des polluants et de leurs sources dans des conditions météorologiques différentes. En effet, les évolutions diurnes de concentrations des composés évoluent différemment selon la période de l'année et même selon l'heure de la journée mettant en évidence les variations des émissions liées aux activités humaines ainsi que des phénomènes physico-chimiques.

2.2. Paramètres météorologiques

Les évolutions des niveaux de polluants résultent principalement des fluctuations des conditions météorologiques et de celles des émissions.

Les paramètres météorologiques mesurés pendant les deux campagnes de mesure sont l'humidité relative, la température, la pression atmosphérique ainsi que la vitesse et la direction du vent.

En été, la température variait entre 20 et 29 °C, avec une valeur moyenne de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. La vitesse moyenne du vent était faible de 2 m/s avec des vitesses maximales (4 - 10 m/s) obtenues sous les régimes de vent Sud-Ouest et Nord pendant le 3, 7, 8 et 9 juillet 2011. La direction du vent était principalement Nord-Est pendant la nuit.

L'hiver était tempéré. La température variait entre 7 et 22°C avec une moyenne de $13^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Les masses d'air provenaient essentiellement du Sud-Est et de l'Est et la vitesse moyenne du vent était faible de 2 m/s. Au cours de la campagne hivernale, des périodes (du 28 au 31 janvier 2012 et du 7 au 11 février 2012) ont été marquées par de fortes pluies.

2.3. Choix des COV mesurés

Comme indiqué antérieurement, les COV sont particulièrement nombreux et ils peuvent jouer le rôle de traceurs de sources biogéniques ou de sources anthropiques. Dans le but d'identifier au mieux les sources de COV, nous cherchons à renseigner un maximum d'espèces intégrant :

- Les alcanes sont émis principalement par des sources automobiles, évaporation de carburant ou échappement. Ils proviennent également de sources liées au chauffage résidentiel. Enfin, l'éthane et le propane, caractérisés par des temps de vie élevés, peuvent nous renseigner sur l'impact possible du transport longue distance des polluants.

- Les alcènes et les alcynes sont principalement liés aux sources de combustion. Les alcènes sont très réactifs et possèdent des potentiels de formation d'ozone élevés (cf. chapitre 1, tableaux 1-4 et 1-6).

- Les composés aromatiques sont liés au processus de combustion et d'évaporation de carburant. Ils se retrouvent également dans les profils d'émissions liées à l'usage de solvants. Ils contribuent significativement à la formation d'AOS.

- Les alcanes lourds à volatilité intermédiaire qui sont d'importants précurseurs d'AOS, sont des espèces peu renseignées dans la littérature.

- Les composés biogéniques ont également des potentiels de formation d'ozone parmi les plus importants. Ce sont également des précurseurs notables de l'AOS.

2.4. Indicateurs de la qualité de l'air

Les concentrations des oxydes d'azote présentent clairement des teneurs plus élevées en période hivernale qu'en période estivale. La moyenne des NOx ainsi que la valeur maximale en hiver sont respectivement de 40 et 2763 ppbv supérieures aux valeurs obtenues en été (27 et 122 ppbv respectivement) (cf. tableau 3-2). Cette tendance peut être expliquée, d'une part, par l'augmentation des sources d'oxydes d'azote liées au chauffage en hiver et au fonctionnement des groupes électrogènes dans la zone d'étude qui s'ajoutent au trafic automobile, une des principales sources d'oxydes d'azote en zone urbaine et, d'autre part aux conditions météorologiques. En effet, en hiver, le réchauffement du sol est plus faible qu'en été, ce qui conduit à une faible élévation de la couche limite atmosphérique (CLA) et par suite à un confinement des polluants (cf. chapitre 1, paragraphe 3.4.1) ; alors qu'en été, une couche limite plus élevée contribue à une dilution des polluants. Les profils journaliers du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote sont cohérents (cf. figure 3-5). Les pics correspondent aux

heures de pointe du trafic automobile auxquelles s'ajoute la combustion lié au chauffage résidentiel en fin d'après-midi et le soir.

Tableau 3-2: Teneurs en ozone, monoxyde de carbone et en NOx (en ppbv) en été et en hiver.

	Moyenne (écart-type)		Médiane		Maximum	
	Eté	Hiver	Eté	Hiver	Eté	Hiver
O ₃	24 (15)	24 (14)	26	25	73	79
CO		281 (211)		237		2870
NO _x	27 (15)	40 (98)	25	19	122	2763

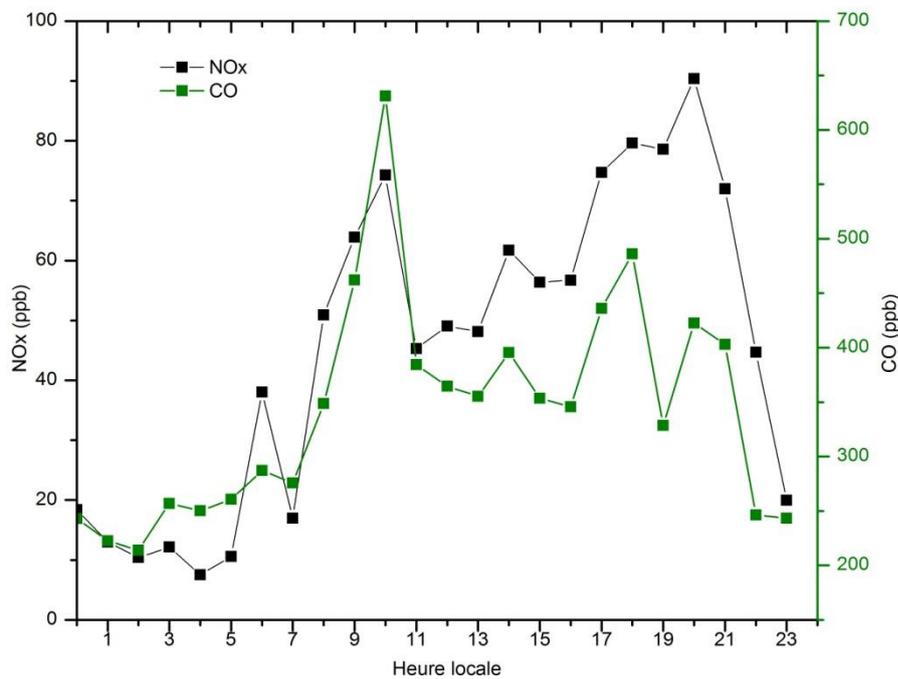


Figure 3-5: Profils journaliers du CO et des NOx durant la campagne hivernale.

Les concentrations d'ozone présentent quant à elles des teneurs faibles en été ainsi qu'en hiver. L'ozone est un polluant secondaire, sa concentration dépend de la disponibilité des composés précurseurs (NOx et COV), et sa capacité de production est alors liée à l'ensoleillement, par le flux de rayonnement disponible (UV- visible) et à la température. **En été**, la série temporelle de l'ozone co-varie bien avec la fréquence de photolyse du dioxyde d'azote (JNO_2) (cf. figure 3-6) en accord avec l'origine secondaire de l'ozone. L'ozone présente aussi une variabilité journalière importante (cf. figure 3-7) : le matin, il est titré par les NOx émis principalement par la source « trafic » et la concentration présente un minimum (le matin, le monoxyde d'azote réagit avec l'ozone pour former le dioxyde d'azote qui ne

connait pas une destruction photolytique compte tenu de l'heure matinale), en milieu de journée, il atteint son maximum quand la couche limite atmosphérique est bien mélangée et que l'activité photochimique est à son maximum (l'équilibre production-destruction de l'ozone s'établit). En fin de journée, un minimum nocturne est observé qui s'explique par l'absence de production photochimique, la destruction par réactions chimiques (NO) et par dépôt au sol. **En hiver**, l'ozone ne présente pas des augmentations remarquables en milieu de journée comme en été (figure 3-8). On observe des teneurs élevées la nuit dues à l'absence de la titration par NO et la faible hauteur de la CLA (cf. figure 3-8). Ces valeurs correspondent au niveau de fond de l'ozone.

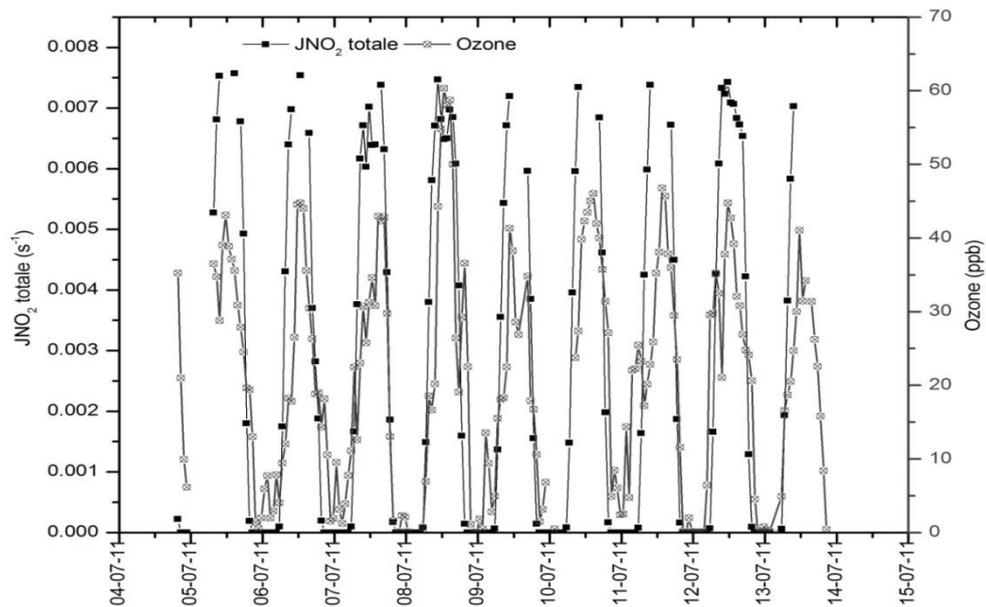


Figure 3-6: Séries temporelles de l'ozone et de JNO₂ totale durant la campagne estivale.

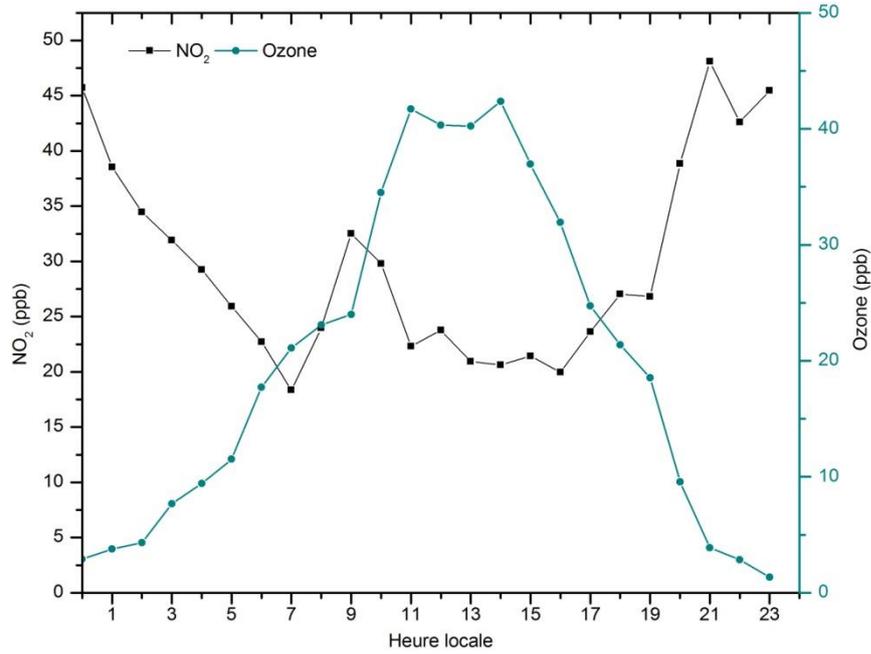


Figure 3-7 : Profils journaliers de l'ozone et de NO₂ durant la campagne estivale.

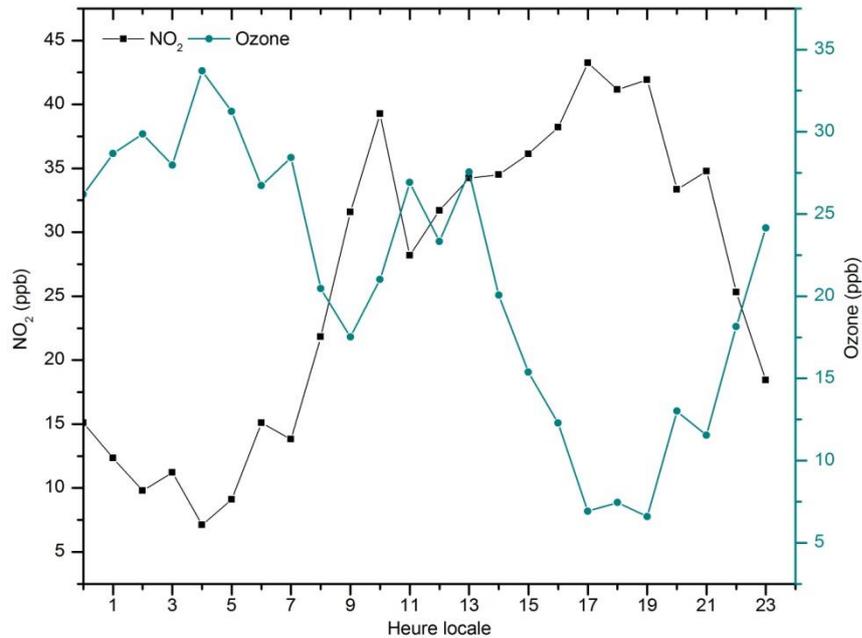


Figure 3-8 : Profils journaliers de l'ozone et de NO₂ durant la campagne hivernale.

3. Les déterminants à l'origine de l'évolution des concentrations de COV :

3.1. Aperçu des résultats :

3.1.1. Variabilité temporelle de quelques COV

La distribution des COV résulte de la combinaison entre les processus chimiques de formation ou de destruction principalement par le radical OH, les processus de mélange, de

dispersion et de transport des composés et les changements dans l'intensité et la composition des sources d'émission (cf. chapitre 1, paragraphe 3).

3.1.2. Les monoterpènes et l'isoprène

Les α - et β -pinènes ainsi que l'isoprène présentent des teneurs moyennes en été plus élevées qu'en hiver de 0,09, 0,49 et 0,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement en été ; alors qu'en hiver l' α -pinène n'était pas détecté et les concentrations du β -pinène et de l'isoprène étaient respectivement de 0,12 et 0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ceci est logiquement dû aux conditions favorables rencontrées en été notamment la température (figure 3-9). De nombreuses études ont permis de révéler des liens directs entre les niveaux d'isoprène émis et la température (Guenther et al., 1995 ; Liakakou et al., 2007 ; Cheung et al. 2014). Rasulov et al. (2010) ont montré que les émissions d'isoprène augmentent avec la température des feuilles de manière presque linéaire à partir de 15°C jusqu'à 40°C. En été, le coefficient de corrélation de la concentration en isoprène avec la température est égal à 0,7 confirmant ce lien étroit.

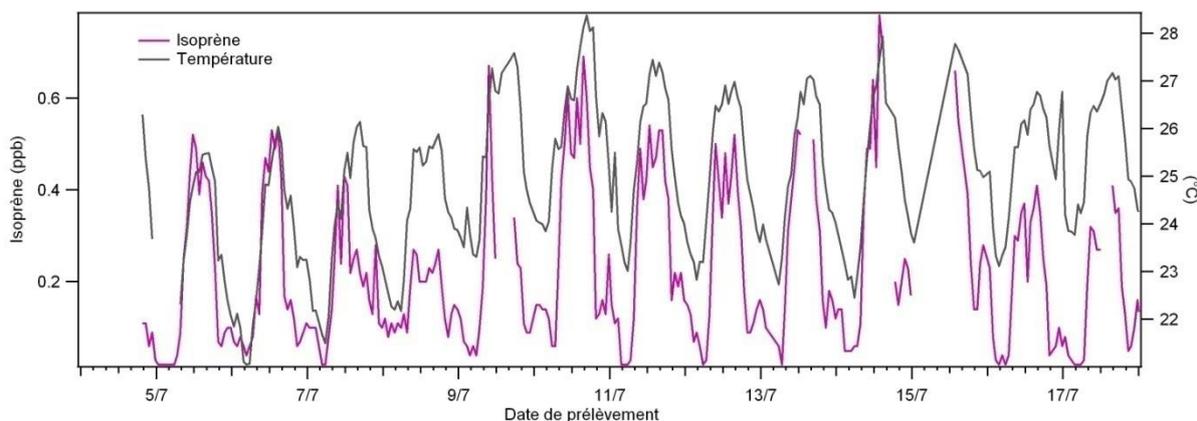


Figure 3-9 : Série temporelle de la concentration en isoprène et de la température en été.

Par contre, le limonène présente de manière surprenante une concentration hivernale (0,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) supérieure à celle relevée en été (0,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les monoterpènes ainsi que l'isoprène peuvent avoir une origine anthropique (Borbon et al., 2001). Selon Héllen et al. (2012), les monoterpènes peuvent être également émis par le trafic automobile et la combustion du bois en hiver. D'où, l'impact potentiel de source anthropique sur les concentrations observées en hiver.

3.1.3. COV anthropiques primaires

Les séries temporelles des concentrations de quelques COV, présentées dans la figure 3-10 montrent des co-variations entre certains composés à titre d'exemple les composés issus

de la combustion, benzène, éthylène et les oxydes d'azote, en été ainsi qu'en hiver (cf. figures 3-10b et 3-10d). Ces variations sont cycliques, liées en particulier à l'évolution diurne du trafic. Par contre, certains composés montrent des augmentations épisodiques notamment le butane et le toluène pour les deux saisons (cf. figures 3-10a et 3-10c). Ces augmentations épisodiques peuvent être associées à des sources ponctuelles et variables telles que les sources industrielles.

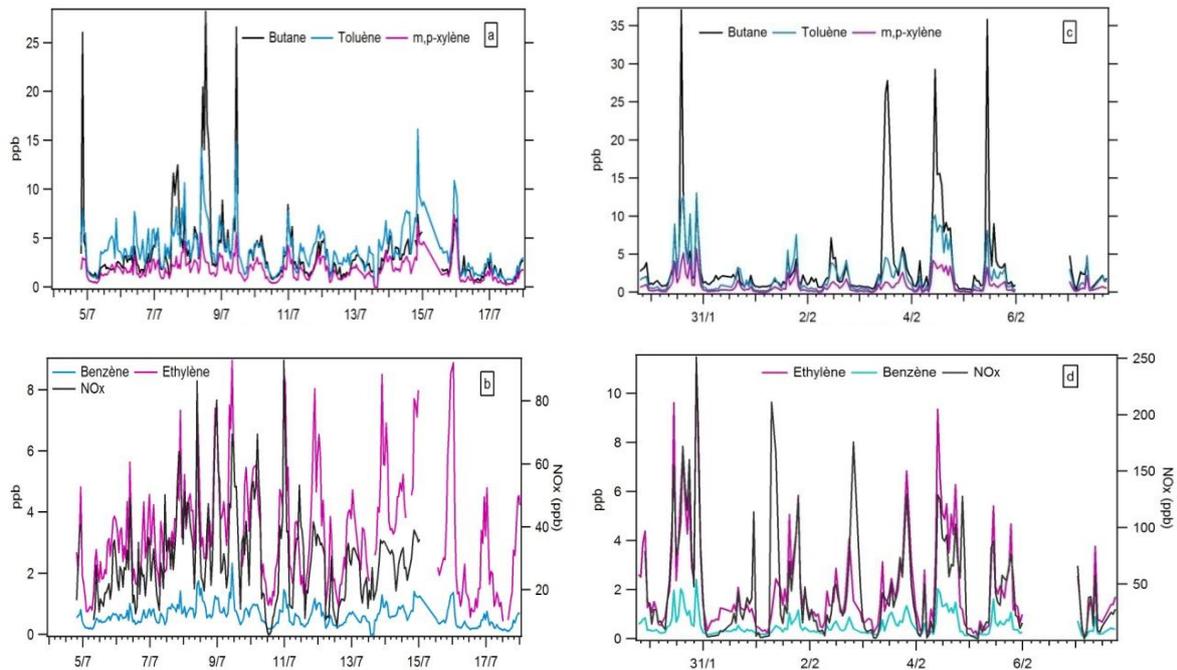


Figure 3-10 : Séries temporelles estivales (a et b) et hivernales (c et d) des concentrations en butane, toluène, m,p-xylyène, benzène, éthylène et en NOx.

L'occurrence des régimes de vent avec des conditions de dispersion distinctes durant les deux campagnes de mesure contribuent à une distribution saisonnière différente des teneurs en COV. Les analyses des jeux de données en fonction de la direction de vent nous aident à comprendre les origines influençant la variation des teneurs.

En regardant les roses de pollution de l'éthylène en été et en hiver (cf. figures 3-11a et 3-11b), nous constatons que les sources à l'origine des fortes teneurs de ce composé sont diffuses notamment le trafic routier provenant principalement de la zone urbaine dense de Beyrouth. En hiver, la combustion résidentielle s'ajoute aux émissions du trafic routier. Alors qu'en examinant les roses de pollution du butane, l'effet de la direction du vent est mis en évidence signalant la présence d'une source spécifique dans le secteur du Nord (cf. figures 3-11c et 3-11d). En outre, les fortes teneurs sont associées à des augmentations de la température suggérant une source liée à la volatilisation de COV.

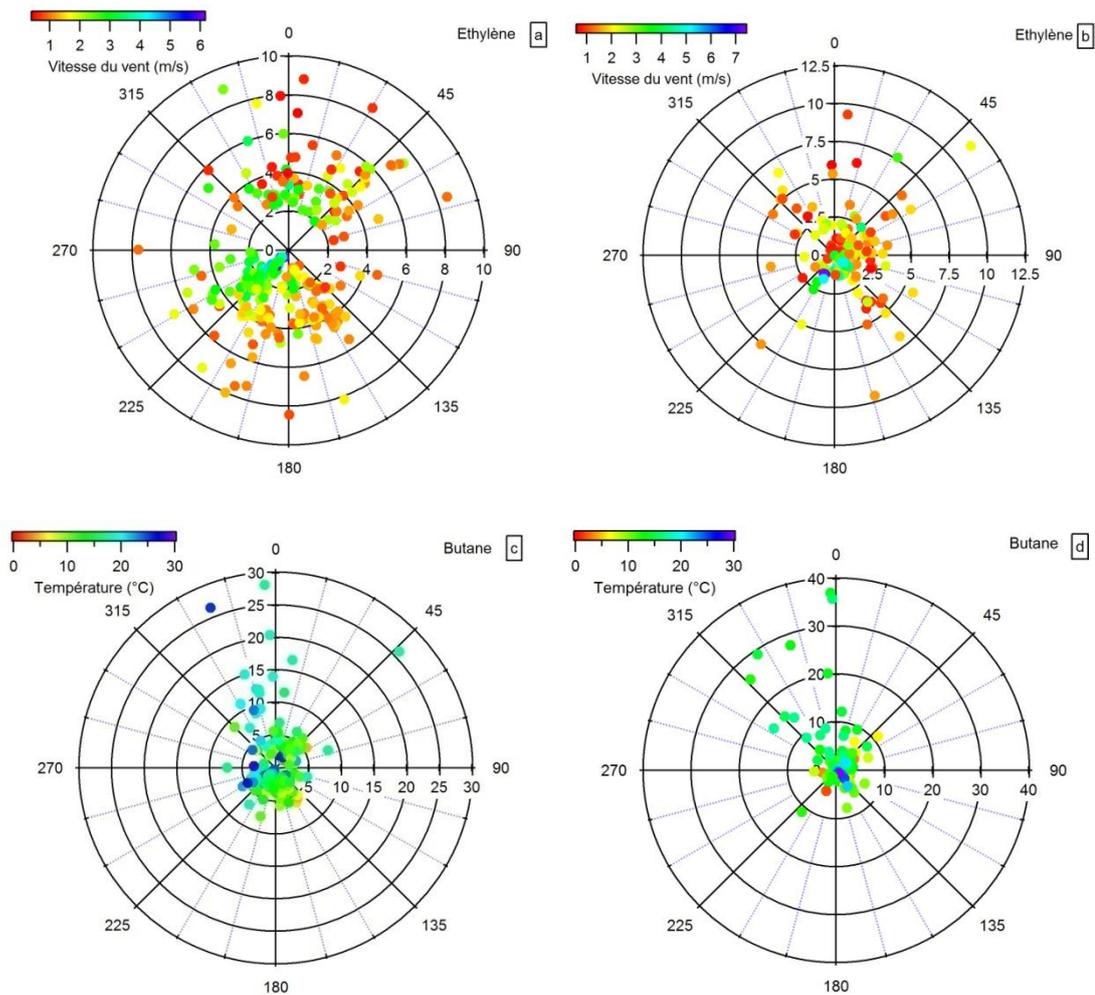


Figure 3-11 : Roses de pollution de l'éthylène (a et b) et du butane (c et d) respectivement (ppb) en été (à gauche) et en hiver (à droite) colorées suivant la vitesse du vent (m/s) pour l'éthylène et suivant la température pour le butane.

Au travers de quelques exemples qui ont été présentés sur quelques espèces, nous voyons d'ores et déjà l'importance des différents déterminants qui vont régir les concentrations en COV : variabilité diurne et saisonnière de l'intensité des sources, paramètres de dispersion atmosphérique, réactivité atmosphérique,...

Par ailleurs, il est important de signaler avant toute autre analyse que la simple observation des niveaux de concentration des espèces entre les campagnes hivernale et estivale a été en contradiction avec les observations menées habituellement sur des sites urbains. En effet, la somme des concentrations moyennes en été atteint $102 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors qu'elle est de $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en hiver. Dans les détails, les concentrations des alcanes, alcènes,

alcynes et des aromatiques en été sont respectivement 49, 13, 3 et 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ alors qu'en hiver ces concentrations sont plus faibles de 40, 9, 2 et 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement. Etant donnée la localisation géographique de Beyrouth dans une région fortement ensoleillée et très urbanisée, nous nous attendions à un effet plus accentué de la déplétion photochimique en été donc des niveaux estivaux moins élevés et à des émissions renforcées en hiver notamment provenant de la combustion résidentielle (chauffage).

L'ensemble de ces premières observations nous a amené à conduire une analyse plus fine des résultats obtenus avec pour objectifs d'identifier les principaux facteurs qui régissent l'évolution des concentrations des différentes espèces. Au travers de l'analyse de séries temporelles, journalières et saisonnières et de l'étude de variations inter-espèces, l'importance des processus impactant les concentrations de COV mesurées à Beyrouth est évaluée. Les principaux déterminants étudiés, sont les sources, l'impact des conditions météorologiques, l'influence de la photochimie, l'origine des masses d'air et le transport à longues distances. Ce travail est présenté sous forme d'un article accepté dans le journal « Environmental Chemistry ».

3.2. Facteurs contrôlant l'évolution des concentrations de COV en été et en hiver :

Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics

Salameh T.^{1,2}, Sauvage S.¹, Afif C.², Borbon A.³, Leonardis T.¹, Brioude J.^{4,5}, Waked A.^{2*}, Locoge N.¹

¹ Mines Douai, Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), F-59508 Douai Cedex, France

² Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Centre d'Analyses et de Recherche, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon

³ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), IPSL, CNRS, UMR 7583, University of Paris Est Créteil (UPEC) and Paris Diderot (UPD), Créteil, France

⁴ Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences, University of Colorado at Boulder, Boulder, Colorado, USA

⁵ NOAA ESRL, Chemical Sciences Division, Boulder, Colorado, USA

* Now at Université Grenoble 1-CNRS, LGGE UMR5183, 38041 Grenoble, France

Environmental context: This work provides insights on distribution and factors controlling Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs) distribution in an urban area of the Middle East highlighting the importance of strong local emissions, the atmospheric dynamics and the limited effect of photochemistry at the measurement site.

Abstract:

Measurements of over 70 C2-C16 non-methane hydrocarbons (NMHC) have been conducted in sub-urban Beirut (1.3 million inhabitants) in summer 2011 and winter 2012 during the ECOCEM field campaign. The levels of NMHCs observed exceeded by a factor of 2 in total volume the levels found in northern mid-latitude megacities (Paris and Los Angeles), especially for the unburned fossil fuel fraction. Regardless of the season, the major compounds, explaining 50% of the concentrations, were toluene, isopentane, butane, m,p-xylenes, propane and ethylene, emitted by mobile traffic and gasoline evaporation sources. Most NMHCs show a distinct seasonal cycle with a summer maximum and a winter minimum, unlike seasonal cycles usually observed in the northern mid latitudes urban areas. We show that NMHC distribution is mainly driven by strong local emissions and local atmospheric dynamics, without a clear evidence of photochemical removal in summer or an influence from long range transport.

Keywords: C2-C16 NMHCs; VOC urban emissions; Middle East; gasoline evaporation; vehicle exhaust.

Highlights:

- High loadings of NMHCs in Beirut compared to north mid-latitude megacities
- Most NMHC levels are higher in summer than in winter
- Dynamics and emissions modulate the NMHC diurnal profiles
- No significant effect of photochemical removal even in summer
- No impact of Long Range Transport on the NMHC levels

1. Introduction:

The Middle East region (MEA) is a hot spot of photochemical smog as a result of its unique location, an enclosed area, with strong local anthropogenic emissions and highly favorable climatic conditions for photochemistry^[1]. Therefore, both ozone and aerosol air quality limits are often exceeded, in particular during summer^[2]. In Lebanon, a developing country in the MEA, located in Western Asia on the eastern shore of the Mediterranean Sea, available information and data on air quality is limited to only a few pollutants, and the results show that the concentrations of air pollutants measured exceed the World Health Organization (WHO) recommended values^[3]. For instance, Afif et al. (2009)^[4] reported an annual average

concentration of nitrogen dioxide (NO₂) in Beirut, of 67 µg.m⁻³ higher than the WHO annual recommended value of 40 µg.m⁻³ [3]. In addition, high levels of particulate matter, PM10 and PM2.5, were obtained with annual concentrations of 64 and 20 µg.m⁻³ respectively [5] exceeding WHO guideline values of 20 and 10 µg.m⁻³. As a result, the annual cost of environmental degradation caused by urban air pollution in Lebanon is estimated to 1.02% of the annual gross domestic product (GDP) [6].

Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs) represent a robust area for research, as they play an important role in the formation of photochemical oxidants such as ozone and peroxyacetylnitrate (PAN) in urban areas. NMHCs, particularly Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs), are also involved in the formation of Secondary Organic Aerosols (SOA) [7, 8]. In urban areas, NMHCs are typically considered to be the limiting factor of ozone production [9]. Therefore, mitigation control strategies in ozone level should focus on local NMHCs emission reduction. Moreover, some species are carcinogenic and mutagenic [10]. Apart from these characteristics, the NMHCs include important tracers that can be used to determine air pollutant sources.

To date, there is a paucity of data regarding the NMHCs in the Middle East region and a lack of ground-based measurements leading to insufficient evaluation of air pollution in this region. For all those reasons, Lebanon represents a good case study for investigating NMHCs for the first time.

In this context, the main purpose of the present work is to provide useful information on the NMHCs distribution and the factors that control the seasonal and diel variations of NMHC levels in Lebanon including the emission sources, the chemical processes and the dispersion conditions related to meteorological conditions within the planetary boundary layer (advective and convective transport on a regional or long-range scale).

This study is based on NMHC observations obtained from two intensive field measurement campaigns within the frame of the Emission and Chemistry of Organic Carbon in the East Mediterranean, Beirut (ECOCEM-Beirut) project conducted during summer 2011 (from 2 to 18 July) and winter 2012 (from 28 January to 12 February).

2. Experimental procedures

2.1 Site description

The measurements were implemented on the roof of the Faculty of Sciences building of Saint Joseph University (33°87' N, 35°56' E) (Fig. 1), located in the eastern suburb of the city of Beirut (6 km South-East of Beirut downtown) at an altitude of 230 m ASL in summer from 2 to 18 July 2011 and from 28 January to 12 February 2012 in winter. The site is surrounded by a forested pine area and residential premises. Beirut International Airport is located 8 km southwest of the site. The site is appropriately located in order to receive air masses coming from Greater Beirut Area which includes the city of Beirut and close suburbs.

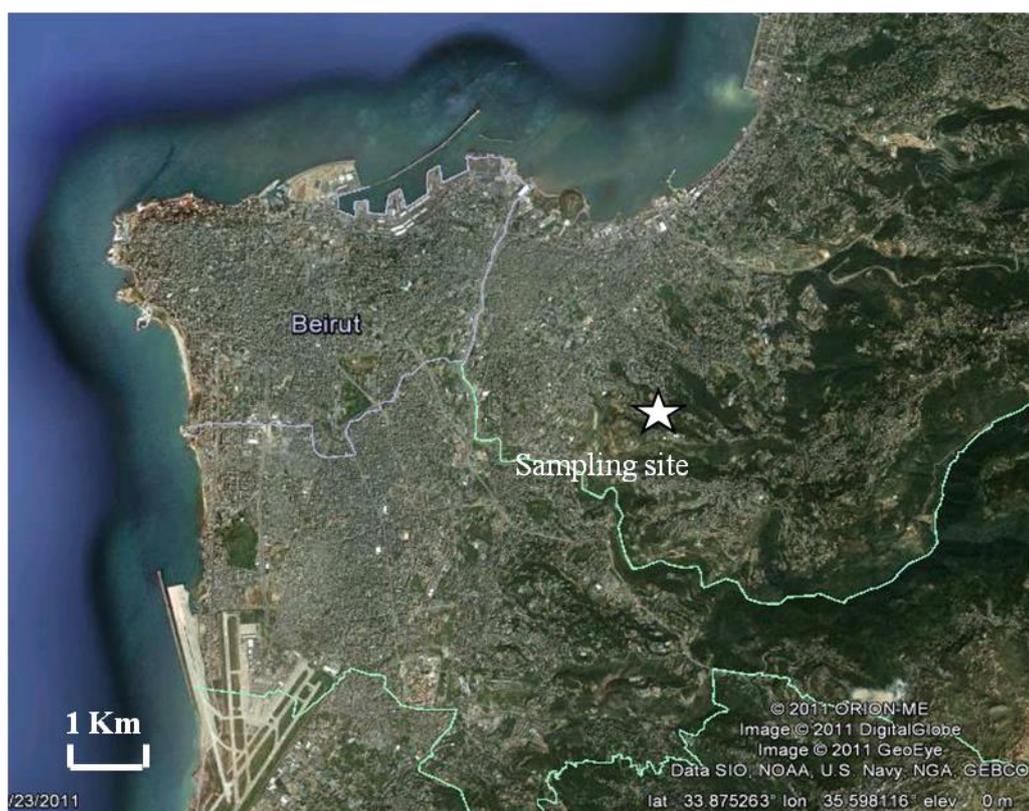


Fig. 1. Sampling site in the eastern suburb of the city of Beirut.

2.2 Material and methods

NMHCs were continuously analyzed by an on-line Thermal Desorption Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector (TD-GC-FID) provided by Perkin Elmer described elsewhere ^[11]. The on-line measurements were performed hourly, covering 30 minutes of ambient air sampling. Around 67 NMHCs from C2 to C9 belonging to alkanes (29), alkenes (19), alkynes (2) and aromatics (17) were identified and quantified. The detection limits (DL) were calculated based on the signal-to-noise ratio, equal to 3, which is the ratio of the compound's signal to the noise measured on a blank. The DL were around 40

pptv for the targeted compounds except for ethane and ethene, both were at 90 pptv. A certified NPL (National Physical Laboratory) standard of NMHC mixture (~4 ppbv) was used to determine and check the stability of the GC carbon response during both measurement periods.

Off-line measurements of C5 to C16 NMHCs were performed on cartridge samples. Samples were collected onto multi-bed sorbent cartridges of Carbopack B & C, at 200 mL.min⁻¹ flow rate, for 2 hours using the automatic sampler SyPAC (TERA-Environnement, Crolles, France). Samples are firstly thermodesorbed and then analysed by TD-GC-FID-MS. The sampling method is detailed elsewhere ^[12]. The compounds measured by both instruments, namely alkanes and aromatics, are used to cross check the quality of the results during the campaigns. The results are highly satisfactory, the correlation coefficients R are up to 0.90 and the slopes are close to 1 for the majority of the compounds. The off-line measurement results regarding the alkanes C10 to C16, as well as the on-line measurements (C2-C9), are reported in this work (table 1).

Additional trace gases including carbon monoxide (CO), NO_x and O₃ were provided on a 1 min basis by specific analyzers. Basic meteorological parameters (wind speed and direction, temperature, relative humidity and atmospheric pressure) were measured on a 1 min basis during the whole campaigns.

3. Results and discussion

3.1. Meteorological conditions

Lebanon is characterized by a narrow coastal strip in the western part and is divided by the Lebanon Mountains which run through the center of the country approximately NNE to SSW. The coastal region has a Mediterranean climate with land-sea breeze circulation. During the summer measurement campaign, the temperature ranged from 20 to 29°C with an average of 25°C ± 2°C. The average wind speed was low 2 m.s⁻¹ with maximum wind speeds (4 – 10 m.s⁻¹) recorded during the days under South-Western regimes (Fig. 2) and under Northern regime on July 3, 7, 8 and 9. At night, the wind direction was mostly North Eastern. During the winter measurement campaign, the temperature stays mild ranging from 7 to 22°C with an average of 13°C ± 2°C. The average wind speed is still low 2 m.s⁻¹ and the wind direction was mostly coming South-Easterly and Easterly (Fig. 2). During the winter campaign, periods with heavy rain occurred on January 28 to 31 and February 7 to 11.

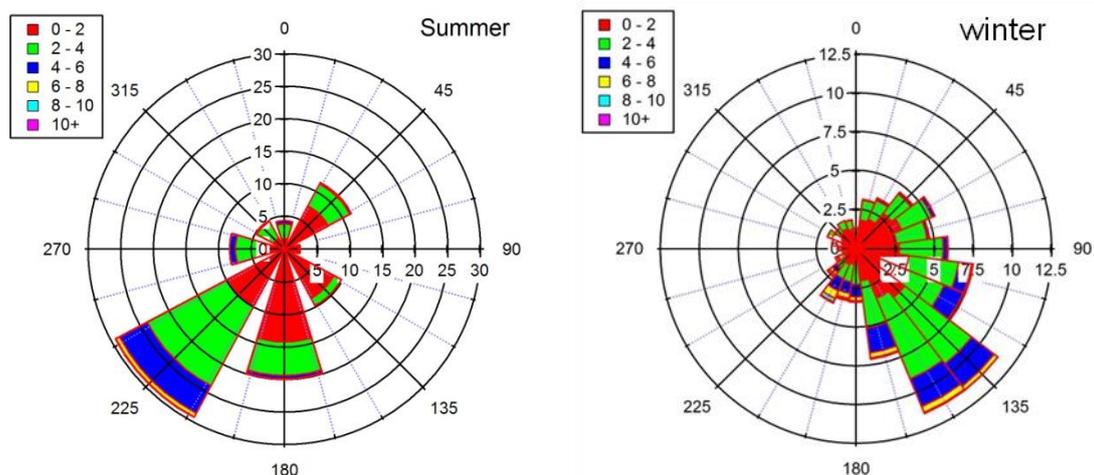


Fig. 2. Wind roses during summer and winter campaigns.

3.2. Strong local emissions

High loadings of NMHCs compared to North mid-latitude megacities

The results of NMHC measurements in summer and winter seasons are reported in Table 1 including the mean concentrations, the median, the maximum values, the standard deviation (SD) and the percentage of values below the detection limit (%<DL). For statistic calculations, data below the DL were replaced by DL/2. The general case for median/mean ratio of NMHC ambient concentration is ratios near 1 in summer and below 1 in winter especially for >C4-alkanes, C4-C5 alkenes and aromatics. A median/mean ratio smaller than 1 implies a mean more distant from the median due mainly to high concentrations measured with a low frequency. We have also reported the mean concentrations of some NMHCs measured in the MEA region especially in Egypt and in Turkey ^[13, 14]. The concentrations of anthropogenic NMHCs in Greater Beirut Area (GBA) with a high population density, compared to Ankara, reaching 21,938 persons.km⁻² in the city of Beirut ^[15], are higher than those in suburban Ankara, lower than the levels measured in a background site in Egypt and far less than those obtained in the most commercial and heaviest traffic area in greater Cairo since the latter is strongly affected by the heavy traffic.

Alkanes followed by aromatics account for 46% and 28% in summer respectively to the total volume of the measured NMHCs (Fig.4). In winter, alkanes account for 59% and aromatics 18%. Acetylene has the same contribution in summer and winter of 8-9% respectively. C2-C4 alkenes account for 18% and 14% in summer and winter respectively. Long-lived alkanes species (ethane and propane) exhibit an enrichment in winter due to the

use, among others, of LPG (Liquified Petroleum Gas) for domestic heating. Conversely, in summer, the enrichment is observed for aromatics C7-C9 coming mainly from road transport and gasoline evaporation.

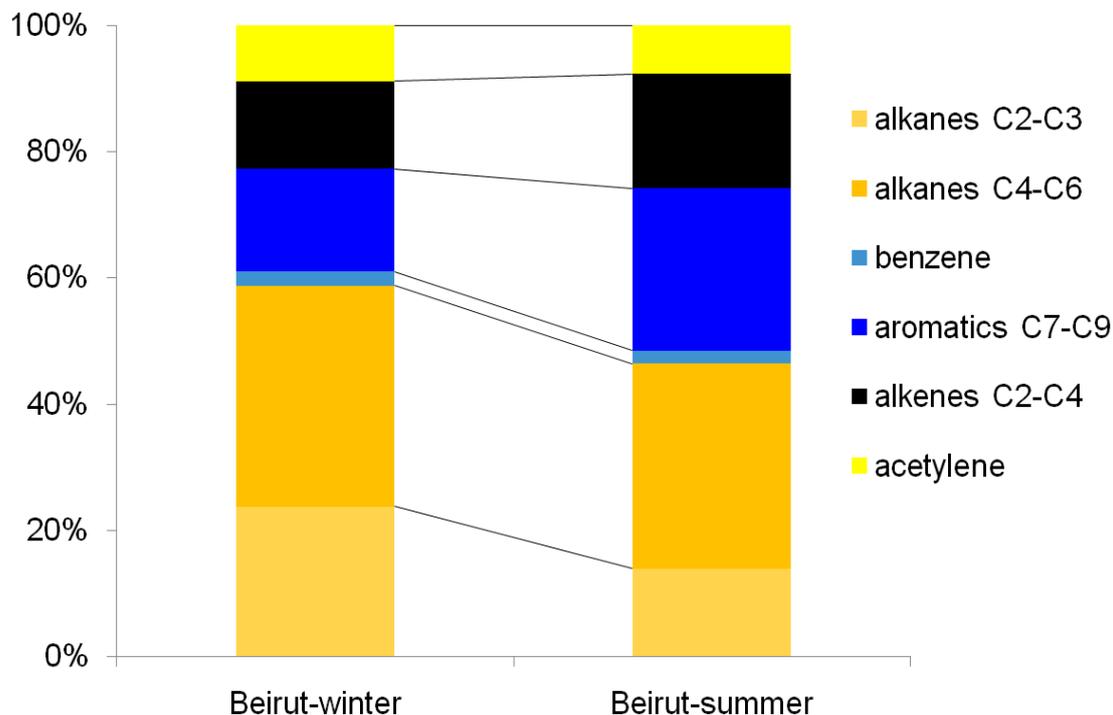


Fig. 4. NMHC chemical compositions in volume percentage in Beirut-winter and in summer.

Fig. 5 shows a comparison of the NMHCs composition in Beirut in summer and in the North mid-latitude megacities, Paris in summer 2008 (AIRPARIF) and Los Angeles in spring 2010. Surprisingly, the NMHC levels in Beirut exceed by a factor of two in total volume the levels of northern mid-latitude megacities. In details, Beirut exhibits the highest loadings regarding the aromatics C7-C9 and the alkanes C4-C6 despite its small surface area and low population number (1 300 000 inhabitants) compared to Paris and Los Angeles megacities (more than 10 000 000 inhabitants). The relative composition (% volume) of the NMHCs is fairly consistent for the three cities. Nevertheless, the contribution of the unburned fossil fuel fraction including alkanes C4-C6 and the aromatics C7-C9 in Beirut in summer is higher than in Los Angeles and Paris. This suggests the importance of temperature dependent sources in summer in Beirut like fuel evaporation and the absence of updated emission regulations compared to post-industrialized countries. Therefore, the national specifications and standards for air pollutants should be reviewed and adjusted where necessary.

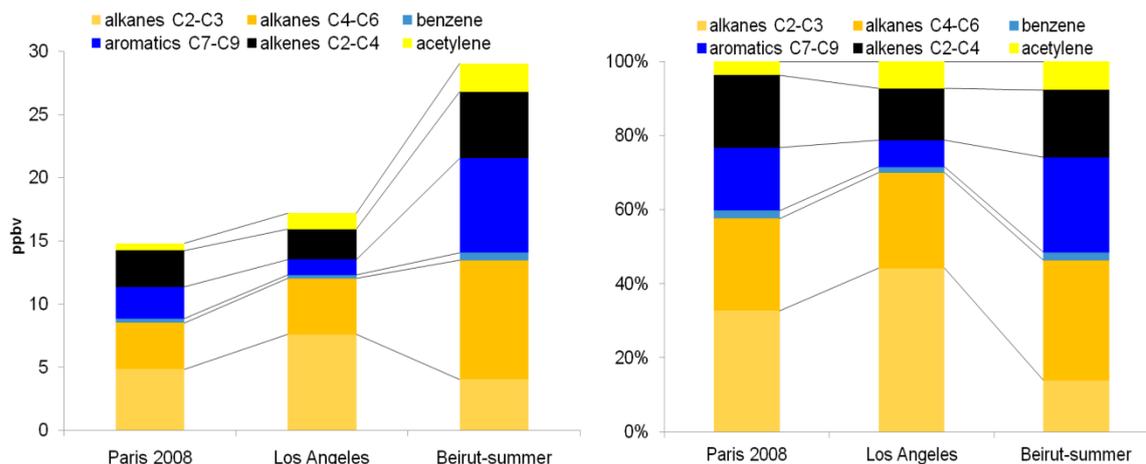


Fig. 5. NMHC chemical compositions in ppbv and in % volume in Paris-summer 2008, Los Angeles-spring 2010 and in Beirut-summer 2011.

Most of the measured compounds demonstrate a distinct seasonal cycle characterized by a summer maximum and a winter minimum (table 1), which is different from previously trends reported in urban areas ^[16-21]. These seasonal fluctuations depend on the variation of the sources strength, meteorological conditions and photochemical activity ^[22]. High temperatures in Beirut might increase the intensity of the fuel evaporation source especially in summer leading to the observed high levels of alkanes C5-C6 and aromatics C7-C9 ^[11]. The combustion related compounds with relatively low reactivity with OH radical (benzene, acetylene) don't exhibit the same trend even though the reactive species (e.g. ethylene and propene) have higher levels in summer than in winter. This is contrary to what would be expected in winter when high combustion related emissions occur caused mainly by the use of residential heating, and in summer, when enhancement of photochemical depletion would lead to low levels of pollutants; yet we obtained opposite results.

Contrary to other primary anthropogenic NMHCs, C11 - C16 alkanes of intermediate volatility showed lower concentrations in summer compared to winter (Table 1) due to the use of additional combustion sources especially for heating. The levels of C10 to C16 alkanes in Beirut in summer are lower than those measured in sub-urban Paris at SIRTAsite during the MEGAPOLI project. However, in winter, the levels in Paris are lower than those in Beirut ^[23]. The winter season in Paris is colder than in Beirut. Therefore, the IVOCs are adsorbed onto the surface of aerosol particles in Paris whereas in Beirut they are mainly in the vapor phase during the mild winter season.

Sources governing the NMHCs

The major compounds were the same in both seasons in Beirut in terms of average values reported in ppbv in winter and in summer respectively: toluene (2.11 - 3.80), m,p-xylenes (0.88 – 1.78), isopentane (2.31 – 4.02), butane (3.55 – 3.46), propane (2.89 – 2.48), ethylene (2.07 – 3.30), acetylene (2.13 – 2.24) and isobutane (1.87 – 0.87) (Fig. 6). These compounds are related mainly to mobile traffic and fuel evaporation ^[11].

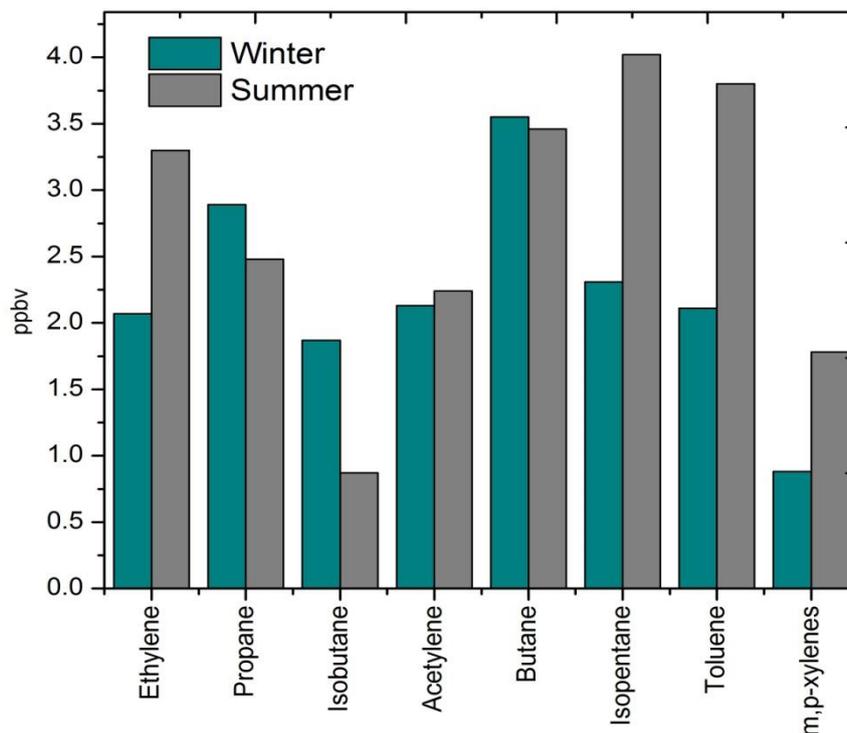


Fig. 6. Mixing ratios of major species in Beirut in winter and in summer campaigns.

Examining the urban enhancement ratios with appropriate filters like wind direction and time of the day is useful in exploring sources of selected species with same atmospheric lifetime ^[24]. First, the scatter plots of isopentane, representing C4-C5 alkanes and some alkenes, versus acetylene in summer and in winter reveal the presence of an additional source other than mobile traffic exhaust, leading to high levels of isopentane (Fig. 7). Data points that do not lie within the main distribution of points refer to extremely high levels of isopentane originating from the North wind sector where a fuel storage facility is located ^[11]. These data points are located within the emission ratio derived from fuel storage facility emission profile determined in the vicinity of the emission sources in Beirut ^[11] reported on

Fig. 7. The lowest levels are found close to the road transport emission ratio line which consists of exhaust and evaporative running losses from vehicles.

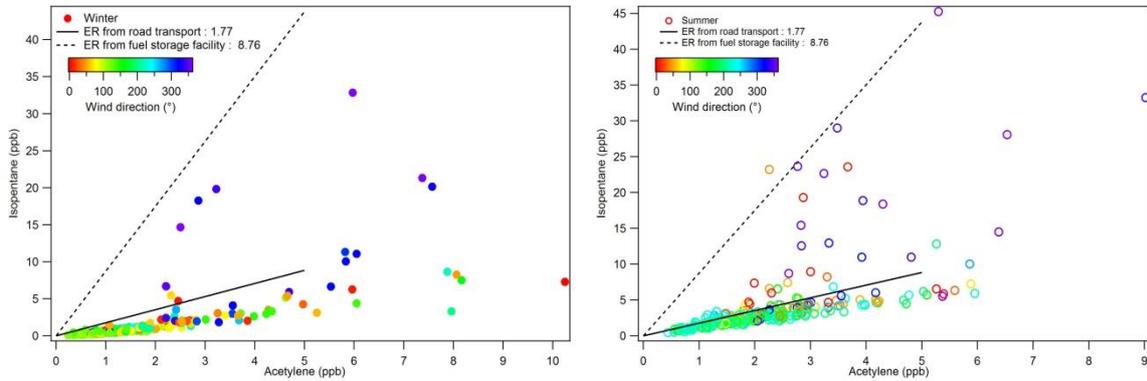


Fig. 7. Scatter plots of isopentane versus acetylene in Beirut in winter and in summer color coded by the wind direction. The Emission Ratios (ER) from road transport and from fuel storage facility are also shown ^[11].

Secondly, a correlation is observed between isoprene and acetylene concentrations in summer nighttime and in winter with data points distribution consistent with the road transport emission ratio determined in the vicinity of this source ^[11] (Fig.8). This is indicative of an isoprene emission from mobile traffic, as observed in other studies ^[25]. In contrast, there is a clear increase in isoprene in summer during daytime in line with the temperature illustrating isoprene emission from local biogenic sources around the site (Fig.9).

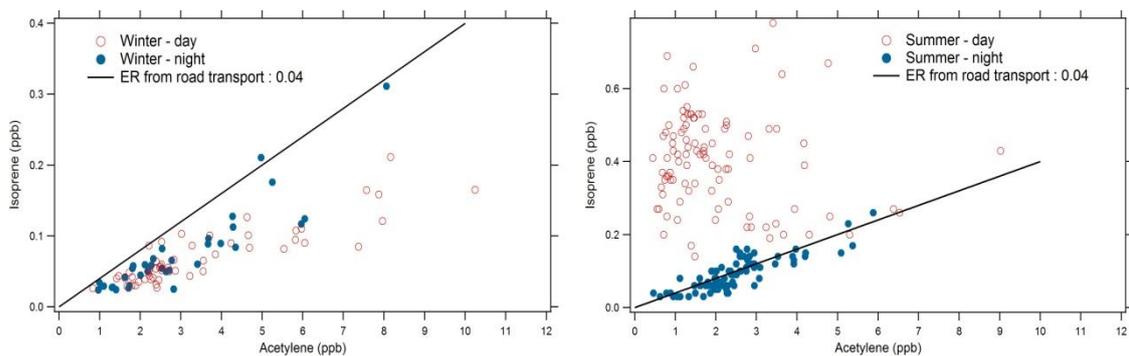


Fig. 8. Scatter plots of isoprene versus acetylene in Beirut in summer and in winter. The solid black line corresponds to the Emission Ratio (ER) from road transport ^[11].

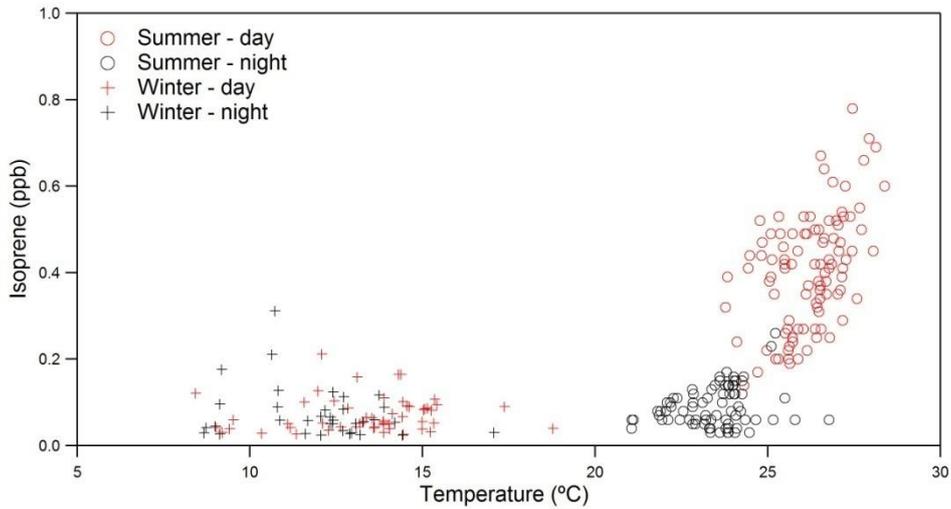
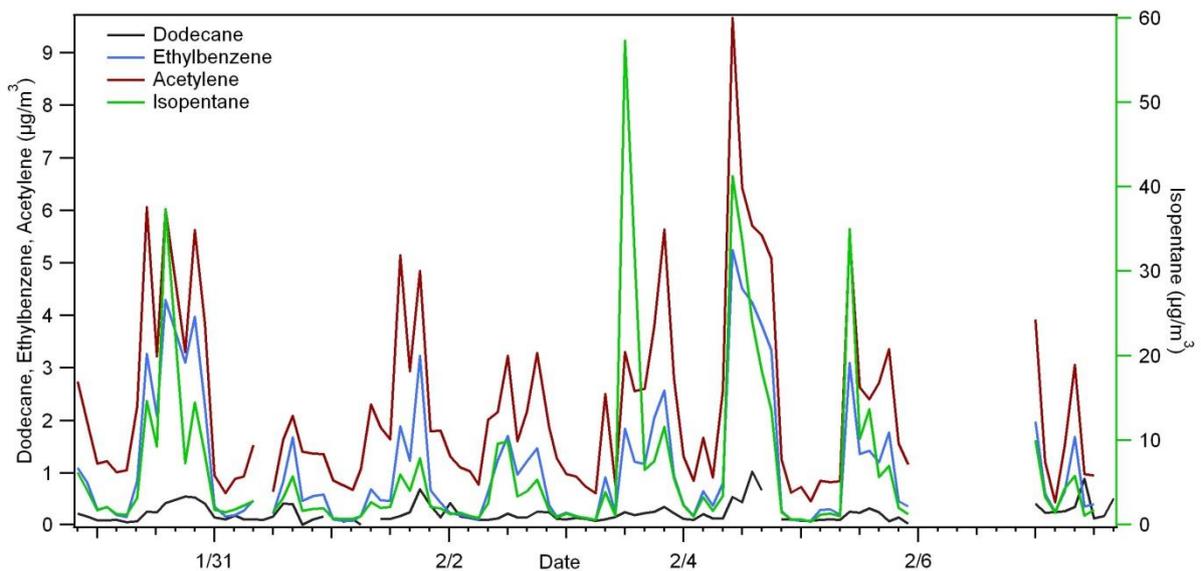


Fig. 9. Scatter plots of isoprene versus temperature in Beirut in summer and in winter.

The IVOCs, C11-C16 alkanes, ranging from 0.20 to 0.30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter and $\sim 0.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in summer, can be emitted by vehicles [26], cooking activities [27], biomass burning [28] and power generation which is widely used in Beirut [29]. The time series of C11-C16 alkanes in winter, illustrated in Fig. 10 by dodecane, is generally consistent with times series of isopentane and combustion related compounds like acetylene and ethylbenzene, highlighting combustion sources as the main emitter of these compounds. The analysis of undecane and tridecane with the wind direction shows that the enhancement of species levels doesn't depend on a specific wind regime. Even though their levels are not as strong as other species, their study remains of high importance due to their high potential of SOA formation [23].



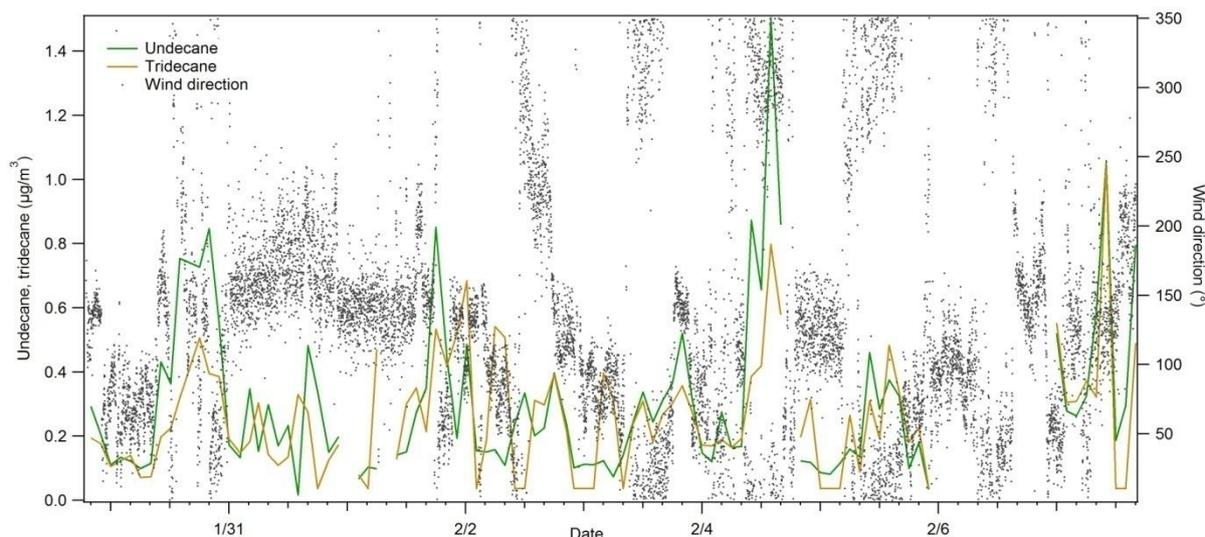


Fig. 10. Wintertime time series of dodecane, ethylbenzene, acetylene, isopentane, undecane, tridecane and wind direction.

The results discussed in this section showed the importance of the local source emissions in Beirut compared to other urban sites in the world. These sources are mostly anthropogenic, related mainly to combustion and fuel evaporation while biogenic sources contribute to isoprene concentrations in summer. In the following sections, other factors, mostly meteorology and photochemistry, modulating the seasonal variation of the concentrations observed in Beirut will be discussed.

3.3. Impact of meteorological conditions and photochemistry

Fig. 11 presents the mean diurnal variations of selected species as well as of wind speed, temperature and photolysis frequency JNO_2 for the summertime and wintertime campaigns.

In winter, the daily time series for the majority of the compounds related to combustion (benzene, acetylene, ethylene, propylene, m,p-xylenes) are characterized by a first significant increase of concentrations at around 7-8 a.m., the second one at 2-3 p.m., another increase at 5-6 p.m. and the last peak is observed at 8-9 p.m. in the evening. However, some species related to gasoline evaporation (isopentane, butane, isobutane, butene, and toluene) show a significant concentration increase at noon (Fig. 11). According to Waked et al. (2012)^[29], the diurnal profile of on-road mobile sources in urban areas in Lebanon shows a morning peak at around 7-10 a.m. and an evening peak from 4 to 6 p.m consistent with the increase of the concentrations in the morning and late afternoon. In addition, in winter, additional sources

related to domestic heating should be considered since the measurement site is surrounded by residential area.

In summer, the diurnal time series demonstrate the same morning peak as in winter, and nighttime maximum. The minimum concentration levels are observed on midday and afternoon. The morning period (7 - 10 a.m.) represents the period of lowest photochemical reactions and highest traffic density. One of the potential reasons for the lowest levels of these hydrocarbons in the noon period (12 - 3 p.m.) is the enhanced dispersion of air pollutants due to elevated planetary boundary layer (PBL) which becomes significant starting 9 a.m. in the morning. Another important reason is the increased average wind speed (Fig. 11), reaching 3.5 m.s^{-1} in the afternoon leading to a larger pollutant dispersion compared to 1 m.s^{-1} in the evening. Highest concentrations of C4-C5 alkanes and C4-C5 alkenes are measured during noon period coming mainly from gasoline evaporation sources emissions especially from the fuel storage facility as illustrated previously in Fig. 7. During nighttime, values are increasing due to the collapse of the planetary boundary layer height and the low average wind speed of 1 m.s^{-1} which favor higher concentrations of volatile compounds and reduce their dispersion. High nighttime levels are observed for all the species showing the major role of atmospheric dynamics, besides the strong emissions, in modulating the diurnal profile of NMHCs in summer. This is supported by the contrasted diurnal profile of long-lived species like ethane and propane, in winter and in summer where high levels are observed during nighttime whereas lowest daytime levels illustrate the impact of dispersion processes.

As per isoprene, the diurnal variation in winter is similar to the one of combustion tracers like acetylene. In summer, the diurnal variation shows high emissions of isoprene during daytime from local biogenic sources confirming what we previously mentioned.

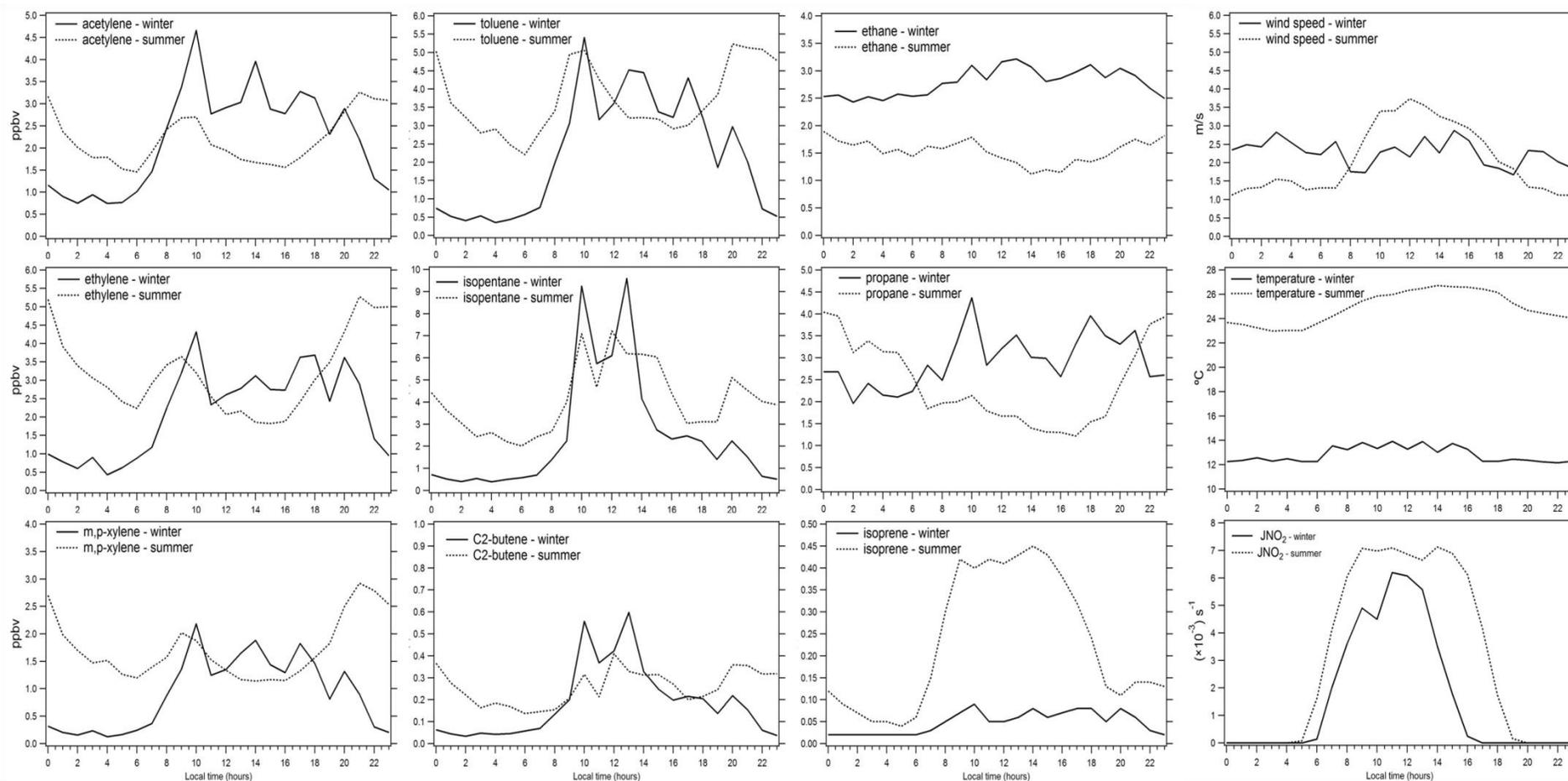
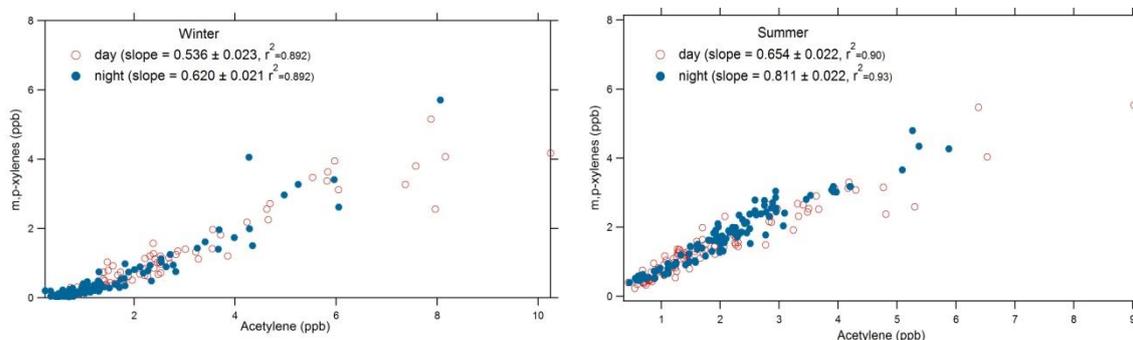


Fig. 11. Diurnal variations of the mixing ratios of acetylene, ethylene, m,p-xylenes, toluene, isopentane, C2-butene, ethane, propane and isoprene in Beirut, in summer and in winter. The diurnal variations of wind speed, temperature and JNO₂ in summer and in winter are also presented.

Reactive species like ethylene, C2-butene, m,p-xylenes and toluene have the same overall diurnal variation as the less reactive species like acetylene (Fig. 11). The reaction of NMHCs with OH ^[30] is enhanced and reaches a maximum around noon due to the highest solar radiation. OH-initiated oxidation and, to a lesser extent, O₃, are the main pathways for the chemical removal of most NMHCs. Therefore, the photochemical removal has to be taken into account especially in summer. The impact of the photochemistry is assessed through the comparison of nighttime (11 p.m. – 7 a.m.) and daytime (9 a.m. – 6 p.m.) scatter plots during summer ^[31] and during winter. We assume that there is no photochemistry during nighttime and the composition of emissions does not change. The advantage of using the mixing ratios of pairs of ambient NMHC species is that they are not sensitive to dilution and air mass mixing compared to absolute concentrations themselves ^[24]. Examining the ratios is useful in exploring the influence of photochemical depletion for compounds with different atmospheric lifetime. Here the effect of photochemistry is illustrated by the ratio of two reactive compounds, m,p-xylenes and ethylene compounds (m,p-xylenes and ethylene; rate coefficient with OH = 23.1×10^{-12} and 8.52×10^{-12} cm³.molecule⁻¹.s⁻¹ respectively) ^[32], versus acetylene (rate coefficient with OH = 0.9×10^{-12} cm³.molecule⁻¹.s⁻¹) ^[33].

Scatter plots of selected NMHCs versus acetylene are illustrated in Fig. 12 for summer and winter datasets. For the most reactive compounds, the distribution of the points within the scatter plots is slightly affected by photochemistry for ethylene and and m,p-xylenes in summer. However, the daytime and nighttime scatter plots of m,p-xylenes in winter agree pretty well, indicating that emission ratios are not affected by photochemistry. As for benzene, a less reactive NMHC (rate coefficient with OH = 1.22×10^{-12} cm³.molecule⁻¹.s⁻¹), the nighttime and daytime scatter plots cannot be distinguished during both seasons (Fig. 12).



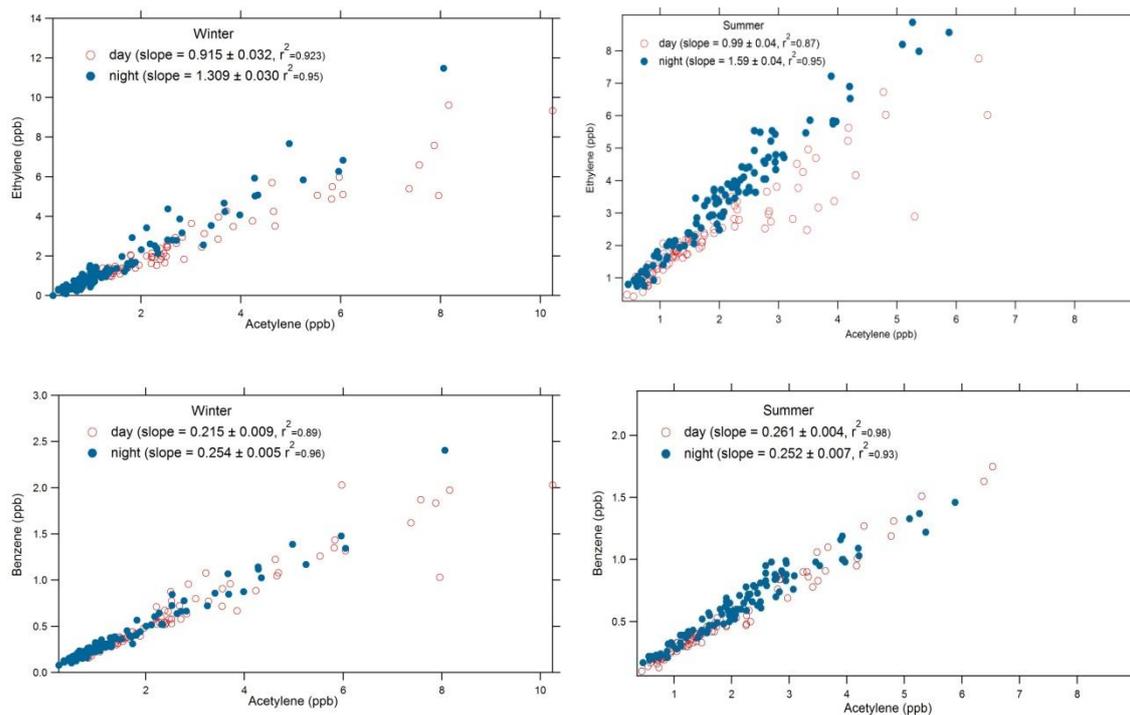


Fig. 12. Scatter plots of selected NMHCs (m,p-xylenes, ethylene and benzene) versus acetylene in Beirut in winter (on the left) and in summer (on the right).

3.4. Air mass origins and long range transport:

Long-range transport can significantly contribute to pollutant concentrations in Beirut [34]. According to Waked et al. (2013) [35], the analysis of FLEXPART Lagrangian backward trajectories [36] during the same ECOCEM summertime measurement campaign, shows that in summer, OA (Organic Aerosols), and particularly biogenic OA, are associated with long-range transport originating mainly from the Mediterranean Basin and Eastern Europe (Turkey). In winter, most of the pollution is associated with local primary emissions and locally formed SOA [35]. The FLEXPART model shows that air masses are mostly continental originating from Turkey and the Eastern Europe and the rest comes from the Mediterranean basin. Fig. 13 illustrates the surface residence time back-trajectories computed with FLEXPART.

Fig. 14 shows the temporal variations of butane, ethylene and acetylene during the whole summertime campaign as tracers of gasoline evaporation and combustion respectively; the two major sources encountered in Beirut; Ethylene has a short lifetime while butane and acetylene have longer lifetimes of 5 and 13 days respectively with OH radical concentration of 1.0×10^6 molecules.cm⁻³ (24-hr average) [32, 33]. If long range transport has an influence on NMHC levels, long-lived species should show a larger increase than short-lived species [37].

Fast short term variations in high levels of these anthropogenic NMHCs are observed as well as slow variations. No significant increase in long-lived species concentration levels is found when continental air masses reach the sampling site during the whole campaign (e.g. July 9, 14 and 17), as shown in Fig. 13. This strongly suggests that there is no clear evidence of a long range transport impact. Hence, reactive and less reactive NMHCs measured in Beirut during this campaign were mainly locally emitted.

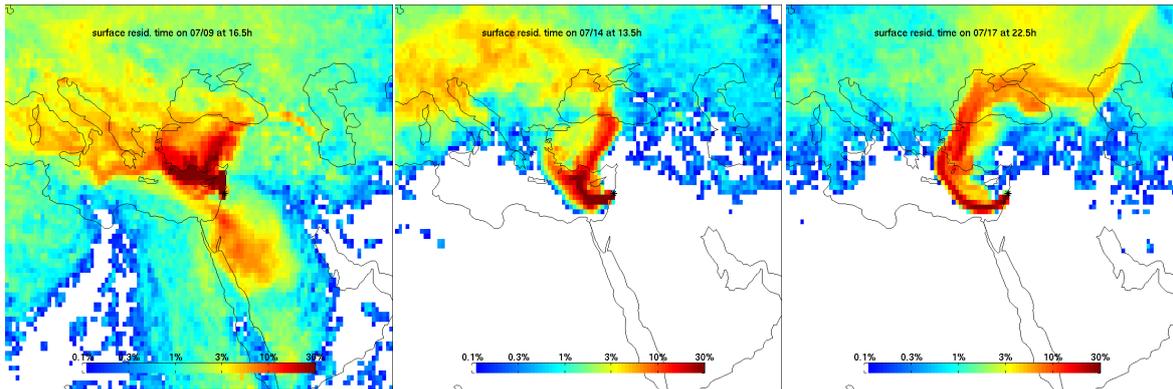


Fig. 13. Surface time residence back-trajectories arriving in Beirut on 9, 14 and 17 July 2011 in terms of grid contributions (%).

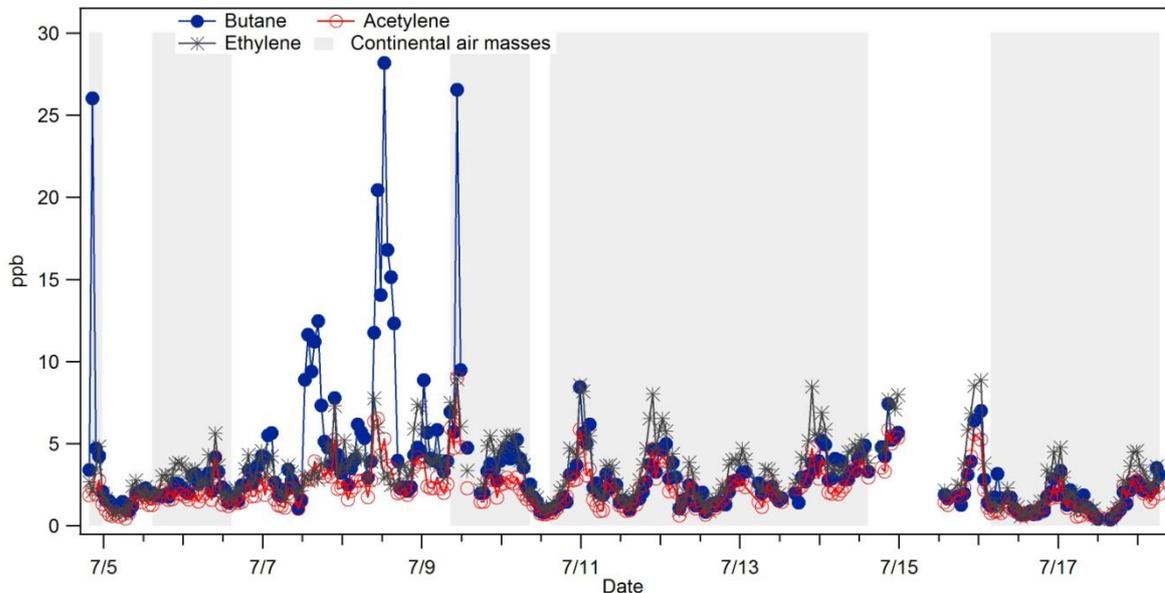


Fig. 14. Summertime time series of butane, ethylene and acetylene. The grey-shaded areas highlight the continental air masses.

The back-trajectories clusters are quite different in winter. A large fraction of the air masses originates from the Middle East region (Jordan and Syria), from the Mediterranean basin and from Turkey (continental air masses) (Fig. 15). The analysis of the temporal variations in butane, ethylene and acetylene concentrations (Fig. 16) with regard to backward trajectories lead to the same conclusion as in summer with no significant impact from the long-range transport.

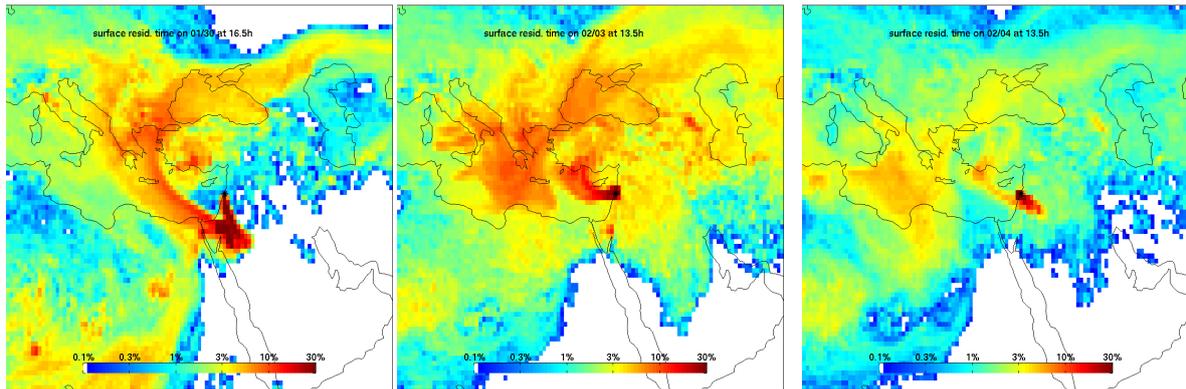


Fig. 15. Surface time residence back-trajectories arriving in Beirut on January 30th, February 3rd and 4th, 2012 in terms of grid contributions (%).

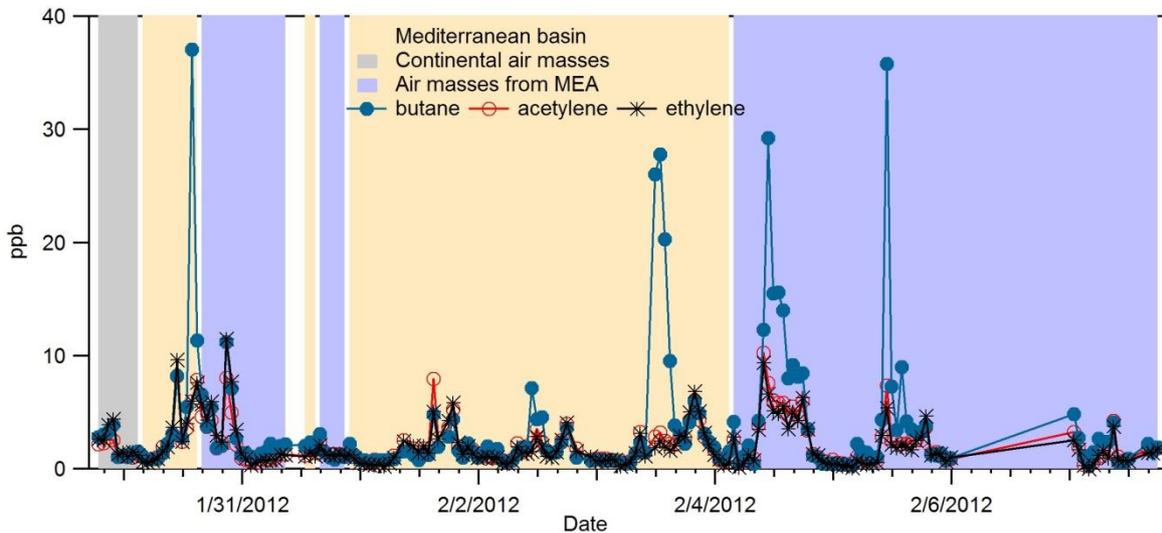


Fig. 16. Wintertime time series of butane, ethylene and acetylene. The grey-shaded areas highlight the continental air masses, blue-shaded for air masses from the MEA and light amber area for Mediterranean basin air masses.

4. **Conclusion:**

For the first time, measurements of more than 70 NMHCs from C2 to C16 have been performed at a sub-urban site in Beirut by two intensive field campaigns in summer 2011 and in winter 2012 within the framework of the ECOCEM project.

The measured average concentrations of NMHCs in summer were found to be higher, by a factor of 2 in total volume, than levels reported for northern mid-latitude megacities like Paris and Los Angeles.

Toluene, isopentane, butane, m,p-xylenes, propane and ethylene were the most abundant NMHCs in Beirut's urban area in summer and in winter, representing almost 50% of the measured average mixing ratios. Similar to other urban areas in the world, alkanes were the dominant components of all quantified NMHCs (46% in summer and 59 % in winter).

The findings further show that there is an observable seasonal variation that affects NMHC levels, characterized by a summer maximum and a winter minimum, unlike seasonal cycles usually observed in northern mid latitude urban areas. For instance, the levels of some combustion related reactive species like ethylene and propene were higher in summer than in winter. Furthermore, aromatics compounds show higher concentrations in summer due to mobile traffic emission and gasoline evaporation. Butane, isopentane and pentane emitted from gasoline evaporation exhibit also high concentrations in summer. Other compounds show higher levels in winter, for instance, IVOCs (C11-C16 alkanes) emitted mainly by additional combustion sources in winter, ethane, propane, isobutane and some alkenes. This seasonal variation is controlled by a combination of emission sources, dispersion conditions and photochemical removal processes.

The evaporative emissions from gasoline are significant in summer and in winter affecting the C4-C5 alkanes, C7-C9 aromatics and C4-C5 alkenes fractions in the middle of the day when temperature is the highest.

The duality of the biogenic and vehicle-exhaust origins of isoprene has been investigated. Biogenic emissions dominate isoprene daytime concentration in summer while vehicle-exhaust emissions govern nighttime and wintertime (daytime and nighttime) concentrations. The role of air masses origin and long range transport on NMHC levels has been also investigated using a Lagrangian model. No significant influence of air masses origin was found on the concentrations of the longer-lived anthropogenic compounds in summer and in winter.

These results suggest that dilution by atmospheric mixing and strong local emissions dominated by traffic and gasoline evaporation were the leading processes controlling the ambient levels of NMHCs observed in this suburban site. Thus, the influence of the long range transport as well as the photochemical depletion is hidden by these strong emissions. However, the impact of the high NMHC levels is potentially of great importance. Therefore, long term and continuous studies integrating more than one measuring site in the Beirut urban area are of great interest in order to provide general tendencies.

The information gathered from this study has improved our understanding on the tropospheric chemistry of NMHCs and contributes to a better characterization of air pollution over Beirut. Moreover, the observations are useful to assess the national atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources established for a base year of 2010 according to the EEA/EMEP (2009) guidelines ^[29, 38]. This unique dataset is of high importance for the MEA region where available information on NMHC measurements is scarce but essential for air quality management and control. Data collected provide decision-makers with reliable guidance in order to mitigate pollution levels and develop appropriate management programs and policies at the national level.

Acknowledgments:

Funding for this study was obtained from Mines Douai Institution, the Lebanese National Council for Scientific Research, the Saint Joseph University (Faculty of Sciences and the Research Council), CEDRE (Coopération pour l'Évaluation et le Développement de la Recherche) and PICS n°5630 (Programme Interorganismes de Coopération Scientifique du CNRS). The authors acknowledge AIRPARIF for the use of NMHCs data in Paris. J. Gilman, J.A. de Gouw and B. Kuster are kindly acknowledged for providing the NMHC data of Los Angeles.

References:

- [1] J. Lelieveld, P. Hoor, P. Jöckel, A. Pozzer, P. Hadjinicolaou, J.P. Cammas, S. Beirle, Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9, 1393-1406.
- [2] M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, T. Kindap, U. Im, M. Vrekoussis, E. Gerasopoulos, E. Dermitzaki, A. Unal, M. Koçak, K. Markakis, D. Melas, G. Kouvarakis, A.F. Youssef, A. Richter, N. Hatzianastassiou, A. Hilboll, F. Ebojie, F. Wittrock, C. Von Savigny, J.P.

- Burrows, A. Ladstaetter-Weissenmayer, H. Moubasher, Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 1223-1235.
- [3] WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update. **2005**.
- [4] C. Afif, A. Dutot, C. Jambert, M. Abboud, J. Adjizian-Gérard, W. Farah, P. Perros, T. Rizk, Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere and Health* **2009**, *2*, 57-67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2.
- [5] R. Massoud, A. Shihadeh, M. Roumié, M. Youness, J. Gerard, N. Saliba, R. Zaarour, M. Abboud, W. Farah, N.A. Saliba, Intraurban variability of PM₁₀ and PM_{2.5} in an Eastern Mediterranean city. *Atmos. Res.* **2011**, *101*, 893–901.
- [6] M. Sarraf, B. Larsen, M. Owaygen, Cost of Environmental Degradation – The Case of Lebanon and Tunisia. *The World Bank Environment Department* **2004**.
- [7] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, inc. **2006**.
- [8] A.L. Robinson, N.M. Donahue, M.K. Shrivastava, E.A. Weitkamp, A.M. Sage, A.P. Grieshop, T.E. Lane, J.R. Pierce, S.N. Pandis, Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, **2007**, *315*, 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.
- [9] S. Sillman, The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1821-1845.
- [10] WHO, Air quality guidelines for Europe, second edition. WHO Regional Publications, European Series, **2000**, No. 91.
- [11] T. Salameh, C. Afif, S. Sauvage, A. Borbon, N. Locoge, Speciation of Non- Methane Hydrocarbons (NMHC) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon. *Environ Sci Pollut Res*, **2014**, *21*, 10867 - 10877. doi: 10.1007/s11356-014-2978-5. [12] A. Detournay, S. Sauvage, N. Locoge, V. Gaudion, T. Leonardis, I. Fronval, P. Kaluzny, J.C. Gallo, Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *Journal of Environmental Monitoring*, **2011**, *13*, 983 - 90. doi: 10.1039/c0em00354a.
- [13] M.I., Khoder, Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmos Environ.* **2007**, *41*, 554–566.
- [14] S. Yurdakul, M. Civan, G. Tuncel, Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmos. Res.* **2013**, *120-121*, 298-311.

- [15] MoE/UNDP, Lebanon's Second National Communication. Climate change vulnerability and adaptation, human settlements and infrastructure. Ministry of Environment, Beirut, Lebanon, **2011**.
- [16] A. Borbon, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, R. Guillermo Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *The Science of the Total Environment*, **2002**, 292, 177–191.
- [17] C. Fanizza, F. Incoronato, S. Baiguera, R. Schiro, D. Brocco, Volatile organic compound levels at one site in Rome urban air. *Atmospheric Pollution Research*, **2014**, 5, 303 - 314.
- [18] H. Hakola, H. Hellen, T. Laurila, Ten years of light hydrocarbons (C₂–C₆) concentration measurements in background air in Finland. *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 3621–3630.
- [19] E. Liakakou, B. Bonsang, J. Williams, N. Kalivitis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, C₂ - C₈ NMHCs over the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 5611 – 5621.
- [20] M.A. Parra, D. Elustondo, R. Bermejo, J.M. Santamaría, Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. *Science of the total environment*, **2009**, 407, 999 - 1009.
- [21] J. Roukos, V. Riffault, N. Locoge, H. Plaisance, VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, **2009**, 157, 3001 - 3009.
- [22] I. Filella., J. Peñuelas, Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 7752 – 7769.
- [23] W. Ait-Helal, A. Borbon, S. Sauvage, J.A. de Gouw, A. Colomb, V. Gros, F. Freutel, M. Crippa, C. Afif, U. Baltensperger, M. Beekmann, J.F. Doussin, R. Durand-Jolibois, I. Fronval, N. Grand, T. Leonardis, M. Lopez, V. Michoud, K. Miet, S. Perrier, A.S.H. Prévôt, J. Schneider, G. Siour, P. Zapf, N. Locoge, Volatile and intermediate-volatility organic compounds in sub-urban Paris: variability, origin and importance for SOA formation. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2014**, 14, 4841–4904. doi:10.5194/acpd-14-484, 2014.
- [24] D.D. Parrish, A. Stohl, C. Forster, E.L. Atlas, D.R. Blake, P.D. Goldan, W.C. Kuster, J.A. de Gouw, Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, **2007**, 112, D10S34, doi:10.1029/2006JD007583.
- [25] A. Borbon, H. Fontaine, M. Veillerot, N. Locoge, J.C. Galloo, R. Guillermo, An investigation into the traffic related fraction of isoprene at an urban location. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 3749 – 3760.

- [26] M.H. Erickson, M. Gueneron, B.T. Jobson, Measuring long chain alkanes in diesel engine exhaust by thermal desorption PTR-MS. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **2013**, 6, 6005 – 6046, doi:10.5194/amtd-6-6005-2013.
- [27] J.J. Schauer, M. J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources, 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1566–1577, doi:10.1021/es980076j.
- [28] J.J. Schauer, M. J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Measurement of emissions from air pollution sources, 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1716–1728, doi:10.1021/es001331e.
- [29] A. Waked, C. Afif, C. Seigneur, An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmos. Environ.* **2012**, 50, 88-96.
- [30] C. Warneke, J.A. de Gouw, P.D. Goldan, W.C. Kuster, E.J. Williams, B.M. Lerner, R. Jakoubek, S.S. Brown, H. Stark, M. Aldener, A.R. Ravishankara, J.M. Roberts, M. Marchewka, S. Bertman, D.T. Sueper, S.A. McKeen, J.F. Meagher, F.C. Fehsenfeld, Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002. *J. Geophys. Res.* **2004**, 109, D10309, doi:10.1029/2003JD004424.
- [31] A. Borbon, J.B. Gilman, W.C. Kuster, N. Grand, S. Chevallier, A. Colomb, C. Dolgorouky, V. Gros, M. Lopez, R. Sarda-Esteve, J. Holloway, J. Stutz, O. Perrussel, H. Petetin, S. McKeen, M. Beekmann, C. Warneke, D.D. Parrish, J.A. de Gouw, Emission ratios of anthropogenic VOC in northern mid-latitude megacities: observations vs. emission inventories in Los Angeles and Paris. *J. Geophys. Res.* **2013**, 118, 2041–2057, doi:10.1002/jgrd.50059.
- [32] R. Atkinson, J. Arey, J., Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4605 – 4638.
- [33] R. Atkinson, Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Environ.* **2007**, 41, S200–S240.
- [34] C. Afif, C. Chélala, A. Borbon, M. Abboud, J. Adjizian-Gérard, W. Farah, C. Jambert, R. Zaarour N. Badaro Saliba, P.E. Perros, T. Rizk, SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Qual Atmos Health* **2008**, 1, 167 – 178. doi 10.1007/s11869-008-0022-y.
- [35] A. Waked, C. Afif, J. Brioude, P. Formenti, S. Chevallier, I. El Haddad, J.F. Doussin, A. Borbon, C. Seigneur, Composition and Source Apportionment of Organic Aerosol in Beirut,

Lebanon, During Winter 2012. *Aerosol Science and Technology*, **2013**, 47:11, 1258-1266, doi: 10.1080/02786826.2013.831975.

[36] A. Stohl, C. Forester, A. Frank, P. Seibert, G. Wotawa, Technical Note: The Lagrangian Particle Dispersion Model FLEXPART Version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 2461-2474.

[37] V. Gros, C. Gaimoz, F. Herrmann, T. Custer, J. Williams, B. Bonsang, S. Sauvage, N. Locoge, O. d'Argouges, R. Sarda-Esteve, J. Sciare, Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis. *Environ. Chem.* **2011**, 8, 74-90.

[38] EMEP/EEA, Air pollutant emission inventory guidebook **2009**. <http://www.eea.europa.eu>

Table 1. Mean, median, % of values < DL, maximum and standard deviation of the NMHC concentrations measured during the summer (n=298 samples) and winter (n=179 samples) campaigns ($\mu\text{g.m}^{-3}$) compared to other sites in MEA region.

	Summer					Winter					Cairo, Egypt [13] in summer	Background, Egypt [13] in summer	Suburban Ankara, Turkey [14] from January 2008 to June 2008
	Mean	Median	% of values <DL	Maximum	Standard Deviation	Mean	Median	% of values <DL	Maximum	Standard Deviation	Mean	Mean	Mean
Ethane	1.94	1.92	0	4.99	0.52	3.48	3.55	0	5.17	0.76			
Ethylene	3.86	3.58	0	10.47	2.10	2.40	1.60	0	13.43	2.29			
Propane	4.55	3.67	0	16.09	3.21	5.32	4.61	0	17.05	2.93			
Propene	1.73	1.65	0	5.21	0.95	0.99	0.60	11	6.84	1.09			
Isobutane	2.10	1.74	0	12.88	1.70	4.53	2.17	0	47.08	7.24			
Acetylene	2.43	2.18	0	9.79	1.36	2.31	1.57	0	11.11	1.97			
Butane	8.37	6.15	0	68.29	8.55	8.59	3.93	0	89.75	13.72			
T2-Butene	0.67	0.47	1	6.48	0.64	0.51	0.23	14	4.20	0.69			
1-Butene	1.03	0.89	0	4.21	0.48	0.67	0.38	0	4.88	0.78			
Isobutene	1.09	0.96	0	4.93	0.65	0.76	0.40	0	4.99	0.87			
2,2-Dimethylpropane	0.08	0.06	80	0.45	0.05	0.08	0.06	83	0.47	0.06			
C2-Butene	0.61	0.42	0	6.22	0.62	0.42	0.19	18	3.83	0.60			
Isopentane	12.09	8.30	0	136.03	15.32	6.95	2.50	0	98.73	12.70			
Pentane	2.39	1.80	0	19.63	2.35	1.46	0.76	0	16.31	2.03			
Propyne	0.16	0.15	25	0.65	0.12	0.14	0.09	37	0.75	0.14			
1,3-Butadiène	0.39	0.36	0	1.69	0.23	0.26	0.16	18	1.83	0.26			
3-Methyl-1-butene	0.23	0.18	16	2.69	0.26	0.17	0.06	55	1.91	0.25			
T2-Pentene	0.59	0.41	5	6.43	0.63	0.55	0.23	29	5.65	0.80			
2-Methyl-2-butene	0.59	0.38	8	7.57	0.68	0.06	0.06	100	0.07	0.00			
1-Pentene	0.37	0.26	36	3.65	0.46	0.90	0.39	17	8.35	1.29			
2-Methyl-1-butene	0.56	0.38	4	6.72	0.64	0.35	0.15	34	3.79	0.53			
C2-Pentene	0.32	0.23	13	3.57	0.34	0.30	0.12	40	2.87	0.41			
Isoprene	0.62	0.45	6	2.21	0.48	0.13	0.06	51	0.88	0.12			

Chapitre 3 : Les déterminants des COV à Beyrouth

2,2-Dimethylbutane	0.89	0.70	2	5.85	0.81	0.22	0.07	64	1.49	0.27			
Cyclopentene	0.09	0.06	71	0.74	0.08	0.07	0.06	88	0.49	0.05			
2,3-Dimethylbutane & Cyclopentane	0.88	0.68	2	7.68	0.85	0.45	0.17	40	4.24	0.67			
2-Methylpentane	2.91	2.41	0	19.28	2.40	1.53	0.73	1	13.41	2.04			
3-Methylpentane	1.76	1.47	0	10.84	1.40	0.95	0.45	9	7.93	1.23			
1-Hexene	0.14	0.07	79	1.33	0.17	0.12	0.07	83	0.86	0.13			
Hexane	1.03	0.90	0	6.68	0.80	0.60	0.34	9	4.08	0.75	123.53	8.22	
2,2-Dimethylpentane	0.09	0.08	96	0.46	0.04	0.09	0.08	96	0.21	0.01			
methylcyclopentane	0.93	0.83	1	3.84	0.65	0.55	0.18	27	4.69	0.79			
2,2,3-Trimethylbutane	0.08	0.08	100	0.08	0.00	0.08	0.08	99	0.16	0.01			
Methylcyclopentene	0.09	0.07	83	0.41	0.07	0.09	0.07	83	0.70	0.07			
Benzene	2.00	1.86	0	7.55	1.06	1.72	1.19	0	7.83	1.40	87.20	5.81	2.18
3,3-Dimethylpentane	0.09	0.08	98	0.25	0.01	0.08	0.08	99	0.13	0.00			
Cyclohexane	0.28	0.22	22	1.51	0.22	0.13	0.07	68	0.71	0.12			
2-Methylhexane	1.01	0.92	2	4.72	0.66	0.54	0.23	25	3.79	0.68			0.24
2,3-Dimethylpentane	0.36	0.33	14	1.84	0.25	0.20	0.08	58	1.30	0.22			
3-Methylhexane	1.25	1.13	0	5.43	0.68	0.68	0.40	7	4.04	0.71			0.42
Isooctane	1.83	1.57	0	8.57	1.21	0.98	0.45	16	6.32	1.25			0.09
Heptane	0.73	0.67	0	3.51	0.43	0.40	0.25	19	2.17	0.44	70.61	5.26	
Methylcyclohexane	0.33	0.29	14	1.75	0.24	0.20	0.08	51	1.14	0.22			0.09
2,3,4-Trimethylpentane	0.74	0.67	0	2.86	0.39	0.32	0.13	42	1.91	0.36			
Toluene	14.60	13.25	0	62.00	8.93	8.09	3.95	0	49.98	9.98	213.80	7.48	7.89
3-Methylheptane	0.30	0.29	15	2.14	0.21	0.19	0.10	57	1.66	0.22			
Octane	0.40	0.38	7	1.48	0.23	0.22	0.12	45	1.14	0.21			0.15
Tetrachloroethene	0.75	0.14	69	19.07	2.25	nd	nd	nd	nd	nd			
Ethylbenzene	2.29	2.03	0	9.33	1.36	1.14	0.56	9	6.83	1.39	43.30	2.51	0.85
m,p-Xylenes	7.89	7.06	0	32.60	4.86	3.87	1.87	0	25.25	4.80	140.80	4.11	2.21
Styrene	0.34	0.30	23	1.65	0.26	0.17	0.09	65	1.28	0.18			0.41
o-Xylene	2.78	2.57	0	9.16	1.53	1.35	0.67	9	8.65	1.63	73.77	2.40	0.41
Nonane	0.54	0.48	2	2.14	0.30	0.26	0.11	51	1.56	0.29			0.17
Isopropylbenzene	0.11	0.10	89	0.45	0.05	0.11	0.10	91	0.39	0.04			0.06
Propylbenzene	0.31	0.30	26	1.30	0.21	0.19	0.10	66	1.19	0.21			0.04
m-Ethyltoluene	1.39	1.30	1	5.06	0.83	0.63	0.24	31	4.88	0.86			0.22
p-Ethyltoluene	0.60	0.55	17	2.40	0.38	0.25	0.10	72	1.90	0.32			0.31

Chapitre 3 : Les déterminants des COV à Beyrouth

1,3,5-Trimethylbenzene	0.69	0.65	13	2.72	0.46	0.31	0.10	50	1.73	0.36	30.61	0.95	0.17
o-Ethyltoluene	0.32	0.25	26	1.35	0.24	0.23	0.10	65	1.79	0.28			0.13
1,2,4-TMB&decane	2.93	2.70	0	10.52	1.56	1.38	0.76	10	10.38	1.66	64.54	1.69	0.49
Isobutylbenzene	0.11	0.11	100	0.11	0.00	0.11	0.11	100	0.11	0.00			0.10
Sec-butylbenzène	0.11	0.11	100	0.11	0.00	0.11	0.11	100	0.11	0.00			
1,2,3-Trimethylbenzene	0.27	0.10	72	1.45	0.32	0.19	0.10	70	1.91	0.22			
Butylbenzene	0.14	0.11	82	0.56	0.08	0.14	0.11	81	0.82	0.09			
Decane	0.47	0.44	0	1.79	0.30	0.33	0.20	1	1.85	0.31			0.22
Undecane	0.07	0.05	9	0.46	0.08	0.30	0.22	1	1.50	0.25			
Dodecane	0.06	0.04	6	0.45	0.07	0.23	0.16	2	1.02	0.18			
Tridecane	0.06	0.04	6	0.73	0.09	0.26	0.21	16	1.05	0.19			
Tetradecane	0.06	0.05	7	0.30	0.05	0.19	0.18	29	1.07	0.19			
Pentadecane	0.06	0.05	11	0.53	0.07	nd	nd	nd	nd	nd			
Hexadecane	0.09	0.03	13	1.01	0.17	nd	nd	nd	nd	nd			

nd: not detected; ; * : 1,2,4-Triméthylbenzene (TMB)

4. Conclusion

Comme énoncé dans la conclusion de l'article constituant l'essentiel de ce chapitre, différentes approches d'analyses des données ont permis de mettre en évidence les processus pouvant expliquer la variation des teneurs de COV en été et en hiver. L'analyse descriptive de la variation des teneurs de COV s'est avérée utile aussi à une première identification des sources de COV. Cette analyse a précisé la contribution dominante des émissions par le transport routier et l'évaporation de carburants à la présence de la majorité des COV en été ainsi qu'en hiver à Beyrouth.

Cependant, si cette première analyse identifie les principales sources de COV, elle n'éclaire pas sur la composition et la contribution de ces sources à Beyrouth. Dans le chapitre suivant, nous nous attachons à combler ce manque, dans un premier temps, par des mesures effectuées en champs proches, à proximité des principales sources d'émissions rencontrées à Beyrouth en se basant sur les données de l'inventaire établi pour le Liban pour l'année 2010 (Waked et al. 2012).

La composition de ces sources pourra alors être utilisée ensuite dans une approche sources-récepteur pour une évaluation quantitative de leur contribution.

CHAPITRE 4

Profils des sources de COV à Beyrouth

Introduction

L'analyse descriptive dans le chapitre précédent s'est avérée utile à une première identification des sources à l'origine des teneurs de COV mesurées à Beyrouth en été et en hiver. En effet, les distributions des teneurs résultent non seulement de processus d'émission mais aussi de processus de destruction et de mélange, ces derniers pouvant masquer l'action des premiers. Ainsi, nous proposons dans ce chapitre de s'affranchir de tels processus en effectuant des mesures en champs proches dans le but de déterminer la composition des sources d'émission à Beyrouth où aucune étude n'a porté sur les COV. Ce travail est nécessaire pour faciliter l'interprétation des résultats du modèle source-récepteur appliqué par la suite.

Les sources des composés organiques volatils primaires sont diverses et nombreuses, d'origine anthropique ou biogénique. Leur caractérisation est un travail ardu, pourtant elle est nécessaire. En effet, les inventaires d'émission actuels ne prennent pas en compte la spéciation des sources et les COV sont souvent présentés comme « COV totaux » englobant toutes leurs familles ce qui contribue à une représentation non fiable des COV dans les inventaires (D'Angiola et al., 2011 ; Vautard et al., 2003). Etant donné que les COV ont des propriétés physico-chimiques, des réactivités différentes et des potentiels de formation d'ozone et d'Aérosols Organiques Secondaires assez variés, une connaissance approfondie des sources et de leur spéciation est indispensable pour établir des politiques de réduction efficaces des émissions des polluants.

L'établissement du « profil » d'une source consiste à déterminer le pourcentage massique de divers COV présents dans les émissions de la source considérée. Etant donné que la composition des sources change d'une zone géographique à l'autre dépendant des réglementations, des processus industriels, des matières premières utilisées, etc., ce travail est essentiel dans cette région non renseignée. En effet, les profils d'émission dépendent de plusieurs facteurs par exemple, dans le cas de la source « transport routier », la composition du parc automobile varie d'un pays à l'autre (% de véhicules à essence catalysée, à essence non catalysée et au diesel). De même, des modifications saisonnières des caractéristiques de volatilité des essences sont imposées par la réglementation dans certains pays par exemple en France, afin de limiter les pertes par évaporation estivales en raison de températures extérieures plus élevées et de favoriser la vaporisation du carburant rendue plus difficile en hiver au démarrage du moteur à froid, ce qui n'est pas le cas au Liban.

En se basant sur les résultats de l'inventaire d'émissions national établi par Waked et al. (2012), nous envisageons dans ce chapitre à déterminer la composition chimique des sources anthropiques qui sont majoritaires d'après l'inventaire, comprenant : le transport routier, l'évaporation d'essence (des véhicules, des stations-service et de la zone de stockage), les groupes électrogènes et l'usage de solvants (l'application de la peinture sur les meubles, sur la carrosserie de véhicules et sur les revêtements architecturaux). L'établissement des profils de ces sources est le résultat de nos investigations sur le terrain par l'analyse d'échantillons d'air prélevés par canisters à proximité des sources d'émission. Plus de cent quarante prélèvements ont été réalisés mais pour des raisons techniques et analytiques, nous n'avons pas pris en considération une cinquantaine de prélèvements. De nombreux prélèvements ont été effectués pour une même source (cf. tableau 4-1).

Pour chacun de ces prélèvements, un profil massique a été déterminé (pourcentage massique de chaque composé). Ensuite, à partir des profils de chacun des prélèvements nous avons calculé le profil moyen ainsi que le coefficient de variation (CV). Lorsque les CV se sont avérés trop importants (supérieurs à 100% pour les composés majoritaires), nous avons cherché à savoir si un prélèvement ne pouvait pas être écarté car potentiellement peu représentatif de la source visée tout en prenant en considération la teneur en COV totaux pour chacun des prélèvements. En effet, une faible teneur en COV totaux pour un prélèvement peut indiquer que ce dernier n'était pas représentatif de la source. Donc, lorsqu'un prélèvement présentait une somme des COV nettement inférieure à celles des autres prélèvements (inférieure à 25%), il n'a pas été pris en compte dans le calcul du profil moyen (Badol et al., 2008b). Pour le secteur transport routier, parmi les vingt-huit prélèvements qui ont été effectués, sept prélèvements ont été écartés. Pour la source biogénique, une vingtaine de prélèvements ont été effectués mais sans aboutir à un profil biogénique pur caractérisant cette source. Le profil de la décharge de la Quarantaine était impacté par les émissions de la zone de stockage de carburants située à sa proximité. Il est caractérisé par les alcanes en C4 et C5, le toluène et les m,p-xylènes comme composés majoritaires. Bien que le profil de la zone industrielle est marqué par les aromatiques (toluène, m,p-xylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène&décane), caractéristiques de la source « usage de solvants », la contribution de l'isopentane et du butane à ce profil rend difficile de lui attribuer une source industrielle spécifique. Etant donné que les profils de ces deux sources (décharge de la Quarantaine et la zone industrielle) sont influencés par des traceurs d'autres sources, donc, non représentatifs, ils ne feront pas partie des résultats discutés dans la suite.

Tableau 4-1: Nombre de prélèvements effectués pour chaque type de sources.

Sources d'émission		Nombre de prélèvements effectués
Transport routier		28
Echappements de véhicules à différents types de carburants : essence catalysée, essence non catalysée, diesel rouge et diesel vert: 2-3 prélèvements/type de carburants		10
Evaporation de carburants	Évaporation des véhicules	10
	stations - service	14
	zones de stockage de carburants	12
Différents types de carburants : essence octane 95, essence octane 98, diesel rouge, diesel vert (2 prélèvements/type de carburant)		9
Zone industrielle (dans la zone industrielle de Mkalles située au Sud-Ouest du site de mesure)		8
Décharge de la Quarantaine (à proximité du port de Beyrouth et des zones de stockage de carburants de Dora)		7
Groupe électrogène		6
Emissions biogéniques (dans des forêts de pins et de chênes)		22
Usage de solvants	Application de la peinture à base de l'éther de pétrole sur les revêtements architecturaux	3
	Application de la peinture à base d'eau sur les revêtements architecturaux	2
	Application de la peinture sur les meubles	4
	Application de la peinture sur la carrosserie de véhicules	2

Les profils d'émission, ainsi établis, sont confrontés aux données disponibles dans la littérature pour une analyse critique. Finalement, l'impact de l'utilisation de profils de sources spécifiques à d'autres régions géographiques sur la qualité de l'air est abordé.

Ce chapitre est constitué de :

Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., Locoge, N., 2014. 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.

Speciation of Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon

Salameh T.^{1,2,3}, Afif C.³, Sauvage S.^{1,2}, Borbon A.⁴, Locoge N.^{1,2}

¹Université Lille Nord de France F-59000, Lille France

²Mines Douai, Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), F-59508 Douai Cedex, France

³Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Centre d'Analyses et de Recherche, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon

⁴Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), IPSL, CNRS, UMR 7583, University of Paris Est Créteil (UPEC) and Paris Diderot (UPD), Créteil, France

Abstract:

The chemical composition of emissions from the different anthropogenic sources of non methane hydrocarbons (NMHC) is essential for modeling and source apportionment studies. The speciated profiles of major NMHC sources in Lebanon, including road transport, gasoline vapor, power generation and solvent use were established. Field sampling have been carried out by canisters in 2012. Around 67 NMHC (C2 to C9) were identified and quantified by using a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector. Typical features of the roadway emissions included high percentages of isopentane, butane, toluene, xylenes, ethylene, and ethyne. Gasoline evaporation profiles included high percentage of the C4-C5 saturated hydrocarbons reaching 59%. The main compounds of the power generator emissions are related to combustion. Toluene and C8-C9 aromatics were the most abundant species in emissions from paint applications. Finally, the impact of the use of region-specific source profile is tackled regarding the implication on air quality.

Keywords:

NMHC sources profile; urban air pollution; road transport; gasoline evaporation; power generation; solvent use

1. Introduction:

Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs) are ubiquitous in the atmosphere, since they are emitted from various sources, mainly anthropogenic sources in and around urban areas. These species are of particular interest since they contribute to the formation of tropospheric

ozone, peroxyacetylnitrate (PAN) and they are also involved in the formation of secondary organic aerosols (Seinfeld and Pandis 2006). Furthermore, some species such as benzene and 1,3-butadiene have negative health effects (WHO 2000).

In order to identify the NMHC sources, many global and regional inventories have been conducted (EDGAR, European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP), etc.). However, the emissions of NMHCs are generally not very well represented in emission inventories and their speciation presents a high level of uncertainty (D'Angiola et al. 2011). Anthropogenic emissions of NMHCs are present in all emission inventories as “total VOC”, referring to a lump of alkanes, alkenes, alkynes, alcohols, aldehydes, ketones and aromatic compounds. Thus, these “total VOCs” need to be distributed into the different species in order to run chemical transport models (CTMs) and assess air quality issues related to these compounds and the secondly-generated species involved in photochemical smog such as ozone (D'Angiola et al. 2011).

Since early 1990s, NMHCs source profiles have been established in many post-industrialized countries: USA (EPA SPECIATE database), Australia (Duffy et al. 1999), UK (Passant 2002), and a few emerging countries like China (Liu et al. 2008; Yuan et al. 2010) or Egypt (Doskey et al. 1999). However, these profiles may not be representative of other countries because of differences, for instance, in fuel composition, in the variety of solvent and raw materials used, and in the level of emission control. Global and regional emission inventories are well documented for the European and North-American regions but still present a challenge for the regions where little information is found on air pollution such as the Middle East (MEA) region (Ajjaji et al. 2008).

In fact, the MEA region is a hot spot of photochemical smog as a result of its unique location, an enclosed area, strong local anthropogenic emissions, and highly favorable climatic conditions for photochemistry (Lelieveld et al. 2009). Therefore, both ozone and aerosol air quality limits are often exceeded, in particular, during summer (Kanakidou et al. 2011). In contrast to Central and Northern Europe, photochemical episodes can also occur during winter since at these latitudes, solar radiation is intensive year round, driving photochemical reactions that favor air pollution (Kanakidou et al. 2011). However, air pollution in this region remains difficult to assess and understand because of a lack of ground-based measurements. It can be better understood if we have additional information particularly on NMHC total amounts, reactivity and chemical speciation.

At present, local inventory data in the MEA region are sparse and not detailed resulting in higher uncertainty in modeling approaches (Waked and Afif 2012). In this region, a recent work has led to the development of an atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon, part of the MEA and located on the eastern shore of the Mediterranean, for a base year of 2010 according to the EMEP/EEA (2009) guidelines (Waked et al. 2012). The NMHC total emissions in Lebanon were estimated to be 115 Gg for the year 2010. According to this inventory, transport is the main source of NMHC with a relative contribution of 67% of total emissions. Biogenic sources represent 22 %, forest fires 1%, other anthropogenic sources including NMHC product source (~ 6%), residential sources (~2%), and power plants and industrial plants (2%) (Waked et al. 2012). Though, there is no direct speciation information for NMHC emissions in this inventory.

Moreover, available information and data on the air quality in Lebanon is limited to only a few pollutants, and the results show that the concentrations of air pollutants measured exceeds the air quality standards (MoE 2005). For instance, Afif et al. (2009) reported an annual average concentration of nitrogen dioxide (NO₂) in Beirut, of 67 µg/m³ higher than the World Health Organization (WHO) annual recommended value of 40 µg/m³ (WHO 2005). In addition, high levels of particulate matter, PM₁₀ and PM_{2.5}, were obtained with annual concentrations of 64 and 20 µg/m³ respectively (Massoud et al. 2011) exceeding WHO guideline values of 20 and 10 µg/m³ for PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. At present, with the little current data in the global databases, Lebanon will constitute an appropriate model for the developing MEA countries.

There is a clear need to know the chemical composition of emissions from the different anthropogenic sources to support the modeling of air pollution and climate impacts and to identify the precursor species that are the most critical. Furthermore, accurate source profiles are important information in source-receptor model application to estimate the contribution of sources to ambient concentrations (Borbon et al. 2003b; Badol et al. 2008; Yurdakul et al. 2013; Gaimoz et al. 2011).

The aim of this work is to propose speciated profiles of major NMHC sources in Lebanon by performing sampling experiments close to emission sources in real condition operation as far as possible. On the basis of the local emission inventory developed by Waked et al. (2012), these sources include road transport, gasoline vapor (hot soak, refueling vapor in service stations, and emissions from fuel storage facilities), power generation and solvent use from architectural coatings, furniture paints, and auto paints. A critical analysis of the

profiles is also provided by comparing to profiles available in the literature. Finally, the impact of the use of region-specific source profile for NMHC is tackled regarding the implication on air quality.

2. Sampling and analysis of NMHCs close to emission sources :

Field sampling has been carried out in Beirut city and in the suburban area during March and April 2012. The sampling was done by canisters due to their ease of transport, their needlessness for energy, and their high volume sampling allowing several analyses. To avoid any conservation problem, the analyses were performed in the laboratory within 24 h by chromatography technique. Around 67 NMHC from C2 to C9 were identified and quantified (supplementary material). The results obtained in ppb were expressed in mass percentage. The reported data are the weighted average of all samples from the same activity.

2.1. Sampling method:

Air samples were collected by passively withdrawing air, for 2 - 3 min, into preevacuated 6-l stainless steel canisters through a stainless steel line with a filter (pore diameter=2 μm) installed at the head of the inlet. When the canister is opened to ambient air, the differential pressure causes the sample to flow into the canister. Prior to sampling, all canisters were cleaned at least five times by repeatedly filling and evacuating zero air. Then, all canisters were re-filled with zero air and analyzed to make sure that all the targeted NMHC compounds were not present in detectable amounts.

2.2. Analytical techniques:

The canisters are connected to the thermodesorption unit, the Turbo Matrix TD of the gas chromatography–flame ionization detector (GC-FID) in online mode. First, the sampled air passes through a Nafion dryer and then the NMHCs are preconcentrated on a cool sorbent trap maintained at -35 °C, by a Peltier cooling system, containing two carbon-based sorbents Carbosieve SIII to collect the light compounds (C2–C5) and Carbopack B to collect the heavy fraction (C6–C9). Then, the trap is heated up to 350 °C (40 °C/s) resulting in a complete desorption of the compounds which are injected into PerkinElmer for separation and analysis. Separation is performed using a dual capillary column system equipped with a switching mechanism: the first column is a CP Sil 5CB (50 m x 0.25 mm x 1 μm) for the C6–C9 range and the second one is a Plot Al₂O₃/Na₂SO₄ (50 m x 0.32 mm x 5 μm) for the C2–C5 range. The detection of eluted compounds is provided by two flame ionization detectors. Each day, before running the air samples, the analytical system was challenged first with zero air to ensure cleanliness. A certified National Physical Laboratory (NPL) standard of NMHC

mixture (~4 ppb) was used to determine and check the stability of the GC carbon response during the 2-month sampling period.

The overall uncertainty of the sampling analytical method is 15% (Sauvage et al. 2009).

2.3. Targeted sources and sampling methodologies:

The number of samples and the description of sampling for the different sources are summarized in Table 1.

Table 1 Number of samples per investigated source for the measurements of NMHCs source profiles

Sources	Description	No. of samples
On-road vehicles emissions	Suburban highways with an heavy traffic	6
	Busy suburban roundabout	8
	Beirut city main roads	7
Gasoline evaporation	Refueling loss: the gasoline vapor was sampled during refilling the car tanks from three well-known service stations (temperature=24°C)	3
	Fuel storage facility in the region of Dora, North of Beirut, when refueling tank trucks (temperature=25°C)	10
	Hot soak: inside a parking garage, containing mainly light-duty vehicles of various ages (temperature=16°C)	10
Power generators	Chimney measurements at start-up	2
	Chimney measurements after a considerable running time of the generators	2
Solvent use	Architectural paint: using solvent-based paints mixed in the laboratory with the petroleum ether as an organic solvent (temperature=21°C)	3
	Furniture painting: during wood coating activity in a furniture manufacturing factory, poor ventilation.	4
	Automobile paint applications: in an automobile garage poorly ventilated during vehicles coating activity	2
	Sum	57

Different methods exist to determine NMHCs from vehicular emission comprising chassis dynamometer studies (Wang et al. 2013 and references therein), remote sensing (Chan et al. 2004), roadside studies in tunnels (Araizaga et al. 2013; Na, 2006) and on roadway situations (Barzyk et al. 2012 and references therein).

The dynamometer test is based on individual vehicles, thus, the operating conditions, ambient temperature, air conditioner usage, and fuel composition can be controlled. However, it is disadvantageous in terms of cost and time consuming and does not represent the real-world vehicle emissions because it cannot account for variations in the vehicle fleet or evaporative emissions (e.g., running loss) while driving. Moreover, vehicles from different manufacturers can produce various vehicle emission ratios. This reflects the engine technology and emission control system used by the manufacturers (Al-Momani and Al-Nasser 2011).

Remote sensing is another method for measuring vehicle emissions by using infrared (IR) and, in some cases, ultraviolet (UV) spectroscopy to measure the concentrations of pollutants in exhaust emissions as an on-road vehicle passes a sensor on the roadway. This technique has a major advantage that it is possible to measure a large number of on-road vehicles (thousands per day) over a range of driving conditions. However, it gives an instantaneous estimate of emissions at a specific location. There are also constraints on the siting of remote sensing devices that make it impractical to use this method as a means for measuring vehicle emissions at many locations of practical interest, such as close to intersections or across multiple lanes of heavy traffic (Frey et al. 2003).

We applied roadside sampling as an alternative providing an opportunity to obtain integrated samples of vehicle types and ages under a variety of driving patterns. The roadside studies are frequently conducted in tunnels and on roadway situations. They have many advantages as the composition of measured NMHCs is representative of a large number of in-use vehicles and fuel types used in a certain area and the evaporative loss of unburned fuel is considered as well. The disadvantage of these two methods is that they are affected by ambient non-vehicular emissions which are considered negligible for on roadway situations with intensive traffic and even can be corrected for tunnel studies. The photochemistry may also have a minor effect on the concentration levels of some reactive species.

Evaporative emissions are divided into five types: (1) diurnal, which are the emissions due to ambient temperature changes over a typical 24-h period, occurred when the vehicle is stationary with the engine off (2) hot soak, which occurs when a warmed-up vehicle is stationary and the engine is stopped, (3) running loss, which occurs when the vehicle is being driven, (4) resting loss resulting from minor liquid leaks without an increase of the fuel temperature, and (5) refueling loss which occurs while the tank is being filled and the saturated vapors are displaced and vented into the atmosphere (Sawyer et al. 2000).

Furthermore, the NMHCs can be released into the atmosphere through evaporation during storage and filling operations and from gasoline stations (bulk storage tanks, service station storage tanks, and vehicle fuel tanks) (Schifter et al. 2002).

In our study, gasoline evaporation emission profiles were estimated for hot soak, refueling loss, and from bulk storage tanks.

In Lebanon electricity is not provided 24 h/7days by the national electric company, “Électricité du Liban (EDL)”. Consequently, electricity is produced intermittently at the local

scale with small generators to fulfill electricity needs. The major type of fuel used for private generators is diesel oil (UNFCCC 2011).

Solvent use includes paint application, printing processes, dry cleaning, solvent evaporation from household products, and other industrial processes (Yuan et al. 2010).

We measured three types of paint applications, namely architectural paint, furniture paint, and auto paint. To avoid influences from other emission sources, all source samples were collected in rooms with all windows closed and canisters were held near the painted area.

3. **Results and discussion:**

The 29 compounds contributing significantly (with a weight percentage > 1% to the overall mass in a source profile) are presented. The total contribution of these 29 compounds in each source profile is summarized in Table 2.

Table 2 Total contribution (weight %) of the presented species in each source profile.

Source	Weight % of the presented NMHC species
On-road vehicles emissions	> 83%
Gasoline evaporation	> 80 %
Power generators	> 85 %
Solvent use	> 92 %

3.1. On-road vehicles NMHCs emissions:

In Beirut, the NMHCs per capita emitted from road transport sector are estimated to be 22 g/day/capita (Waked and Afif 2012). In fact, Lebanon has a very high car ownership reaching around 0.4 car-to-person ratio which is comparable to European countries. A survey of about 3000 vehicles conducted by Waked and Afif in Beirut city over 1 year (2009-2010) showed that around 81 % of the vehicle fleet is dominated by passenger cars and was characterized by high vehicle age (63% of the fleet >10 years) and a high percentage of vehicles was not equipped with a catalyst for emission control. The traffic intensities can reach 90,000 vehicles per day for some road segments. The light duty vehicles operate on gasoline while only heavy duty vehicles are allowed to run on diesel (4% of fleet) (Waked and Afif 2012).

The roadway emissions consist of exhaust and evaporative running losses from vehicles. The weight percentage of the NMHCs from the three sub-groups (suburban highways with heavy traffic (n=6), busy suburban roundabout (n=8) and from Beirut city main roads (n=7)) are summarized in table S2 in the supplementary material. Since the overall fingerprint is consistent within the three sub-groups, the NMHC weighted average obtained from the 21 roadside samples was aggregated and presented in Fig. 1. In terms of hydrocarbon class, the saturated hydrocarbons (29 alkanes) and the aromatics (17 compounds) are largely present in the vehicle emission profile and account for 49.0% and 29.7% respectively. The unsaturated hydrocarbons, which are typical products of fuel combustion account for 18.3% for alkenes (19 compounds) and 3.0% for alkynes (two compounds).

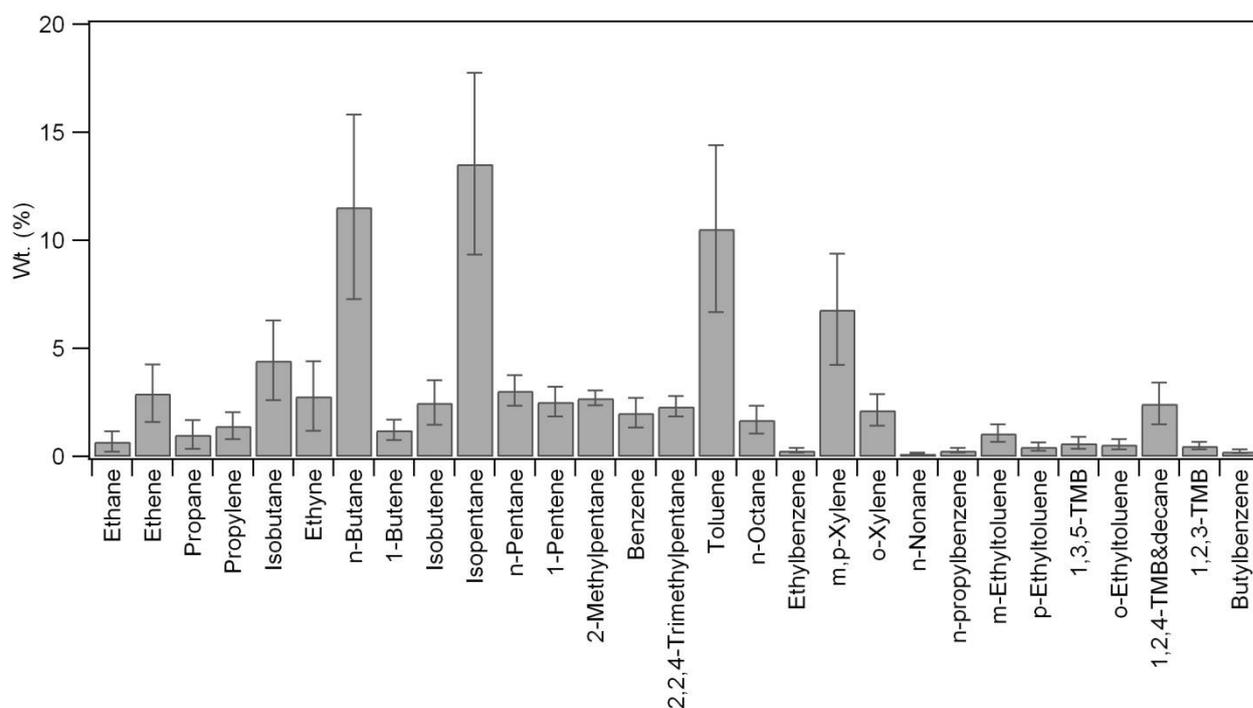


Fig. 1 NMHC chemical compositions (weight %) of the road transport emission profile (error bars indicate \pm standard deviation) established from direct measurements

The roadway emission profiles in Beirut is compared to other profiles worldwide (Table 3). Generally, the key compounds present in the roadway emission profiles are the same with few differences despite variations in the composition and type of fuel used and on-road vehicular fleet composition, vehicle engine, vehicle age and maintenance, environmental conditions especially ambient temperature, as well as emission controls applied in different

locations. In addition, in roadside samples, the evaporative fraction is higher than in chassis dynamometer studies where the running evaporation losses are not considered.

Table 3 Five most abundant NMHCs species in road transport profile in different countries, ranked in descending order of abundance.

Korea - Tunnel study	China-Tunnel and gasoline vehicles	China-Chassis dynamometer	France-Chassis dynamometer	Mexico-Tunnel study	USA-Caldecott tunnel	Egypt-Tunnel and major thoroughfare	This study
Na k. (2006)	Liu et al. (2008a)	Wang et al. (2013)	Fontaine and Gallo (2002)	Araizaga et al. (2013)	Rubin et al. (2006)	Doskey et al. (1999)	
n-Butane	Ethene	Ethene	Ethene	Ethene	Toluene	Toluene	Isopentane
Ethene	Isopentane	Toluene	Toluene	Ethyne	Isopentane	m&p-Xylene	n-Butane
Toluene	Benzene	Benzene	m&p-Xylene	Isopentane	Ethene	Isopentane	Toluene
Isobutane	Toluene	Isopentane	Isopentane	Toluene	m&p-Xylene	Pentane	m&p-Xylene
m&p-Xylene	m&p-Xylene	Ethyne	Benzene	Butane	2-Methylpentane	Ethyne	Isobutane

The ethene/ethyne ratio is a good indicator of on-road mobile source emissions and gives information of the presence of a working catalytic converter (Araizaga et al. 2013). Hoekman (1992) reported average mass ratios of 3.0 and 6.9 for catalyst and 1.1 for non-catalyst equipped vehicles, respectively. As could be expected from the running fleet in Lebanon, we obtained a value of 1.0 characteristic of vehicles mainly without catalysts. Other NMHC ratios including o-xylene/m-&p-xylene and ethylbenzene/toluene are comparable to those stated by Jobson et al. (2004) for Houston Washburn Tunnel.

3.2. Gasoline Evaporation:

Gasoline is a mixture of VOC, in general C4 - C9 hydrocarbons with high vapor pressure that can evaporate at ambient temperatures. In Lebanon, the gasoline evaporation contribution was evaluated to be responsible of 17% of total NMHC emissions based on gasoline consumption (Waked and Afif 2012).

The contribution of NMHC species obtained from samples collected near fuel storage facility, in a parking garage and during refueling the car tank at service stations is summarized in Table 4. The most abundant species were isopentane, n-butane and toluene accounting for 42% (weight %) in the fuel storage facility and 39% (weight %) in the hot soak. The NMHC composition of gasoline vapor emitted during refilling the car tank is characterized by four principal compounds belonging to C4-C5 alkanes, namely isopentane, n-butane, isobutane and n-pentane and they are responsible for 59% (weight %) of the emissions. In fact, isopentane is greatly enriched in gasoline vapor and is also abundant in

liquid fuel. Therefore, isopentane is usually used as a typical marker to identify fuel evaporation (Zhang et al. 2013).

Table 4 NMHCs species and their contributions (weight %) to emissions of gasoline evaporation (\pm standard deviation).

NMHC species	Fuel storage facility	Hot-soak	Refueling cars
Ethane	0.3 (\pm 0.1)	1.3 (\pm 0.8)	0.0 (\pm 0.0)
Ethene	0.8 (\pm 0.7)	2.4 (\pm 1.5)	0.1 (\pm 0.1)
Propane	1.8 (\pm 1.4)	1.8 (\pm 1.1)	0.6 (\pm 0.1)
Propylene	0.4 (\pm 0.3)	1.3 (\pm 0.8)	0.1 (\pm 0.0)
Isobutane	5.1 (\pm 1.0)	5.4 (\pm 1.5)	8.6 (\pm 1.2)
Ethyne	0.7 (\pm 0.6)	2.0 (\pm 1.1)	0.1 (\pm 0.0)
n-Butane	15.4 (\pm 4.5)	12.9 (\pm 2.8)	21.9 (\pm 1.6)
1-Butene	0.8 (\pm 0.2)	1.6 (\pm 0.5)	1.7 (\pm 0.4)
Isobutene	1.3 (\pm 0.6)	2.3 (\pm 0.8)	1.9 (\pm 0.2)
Isopentane	17.2 (\pm 6.0)	14.2 (\pm 3.2)	23.1 (\pm 4.0)
n-Pentane	3.0 (\pm 1.5)	3.1 (\pm 0.4)	5.6 (\pm 0.2)
1-Pentene	2.6 (\pm 1.0)	2.5 (\pm 0.6)	5.3 (\pm 0.8)
2-Methylpentane	3.8 (\pm 2.3)	2.7 (\pm 0.4)	3.0 (\pm 0.4)
Benzene	1.0 (\pm 0.4)	2.2 (\pm 0.5)	0.6 (\pm 0.1)
2,2,4-Trimethylpentane	2.9 (\pm 0.9)	2.0 (\pm 0.5)	2.9 (\pm 0.3)
Toluene	9.3 (\pm 3.1)	12.2 (\pm 4.0)	2.1 (\pm 0.3)
n-Octane	0.3 (\pm 0.1)	0.2 (\pm 0.1)	0.1 (\pm 0.0)
Ethylbenzene	1.3 (\pm 0.4)	1.3 (\pm 0.6)	0.2 (\pm 0.1)
m,p-Xylene	4.6 (\pm 1.7)	5.6 (\pm 2.8)	0.5 (\pm 0.2)
o-Xylene	1.5 (\pm 0.5)	1.9 (\pm 0.9)	0.2 (\pm 0.1)
n-Nonane	0.5 (\pm 0.5)	0.1 (\pm 0.1)	0.0 (\pm 0.0)
n-propylbenzene	0.3 (\pm 0.1)	0.2 (\pm 0.1)	0.0 (\pm 0.0)
m-Ethyltoluene	1.1 (\pm 0.4)	0.5 (\pm 0.3)	0.1 (\pm 0.0)
p-Ethyltoluene	0.5 (\pm 0.2)	0.2 (\pm 0.2)	0.0 (\pm 0.0)
1,3,5-TMB	0.4 (\pm 0.1)	0.5 (\pm 0.2)	0.0 (\pm 0.0)
o-Ethyltoluene	0.5 (\pm 0.2)	0.3 (\pm 0.2)	0.0 (\pm 0.0)
1,2,4-TMB&decane	3.0 (\pm 1.7)	1.4 (\pm 0.9)	0.1 (\pm 0.1)
1,2,3-TMB	0.4 (\pm 0.2)	0.2 (\pm 0.1)	0.0 (\pm 0.0)
Butylbenzene	0.3 (\pm 0.3)	0.1 (\pm 0.1)	0.0 (\pm 0.0)
Total	81,178	82,349	78,828

The levels of ethene and ethyne, typical tracers for combustion (Borbon et al. 2003a), were 2.4% and 2.0% respectively in the hot-soak emission profile higher than in the fuel storage facility profile (where ethene=0.8% and ethyne=0.7%), indicating that hot soak samples were slightly affected by vehicle exhaust emissions, even though they were absent in the gasoline vapor from refueling cars profile. Toluene levels were similar in the fuel storage

facility profile and hot soak profiles while the vapor from refueling cars presents a relatively low level of toluene.

Alkanes, alkenes, alkynes and aromatic hydrocarbons accounted for 61, 13, 1 and 25% in fuel storage facility, 53, 18, 2 and 27% in hot soak emissions and 73, 24, 0 and 4% in refueling vapors as reported in Fig. 2. The levels obtained by Zhang et al. (2013) in China for the different hydrocarbons families were comparable to these results for the refueling vapor. Actually, the alkanes represented 55 – 66 %, the unsaturated hydrocarbons represented 21 - 35 %, and the aromatics 4 - 8% in refueling vapors in China. Moreover, the same authors reported that alkanes accounted for 59 – 72 %, alkenes 18 - 28 %, and aromatics 4 - 10% in headspace vapors. The aromatic hydrocarbons with comparatively higher molecular weights and less volatility were greatly present in liquid gasoline (42%) than in vapors (<10%) (Zhang et al. 2013). Therefore, the refueling vapor profile is the most representative of the gasoline evaporation source profile.

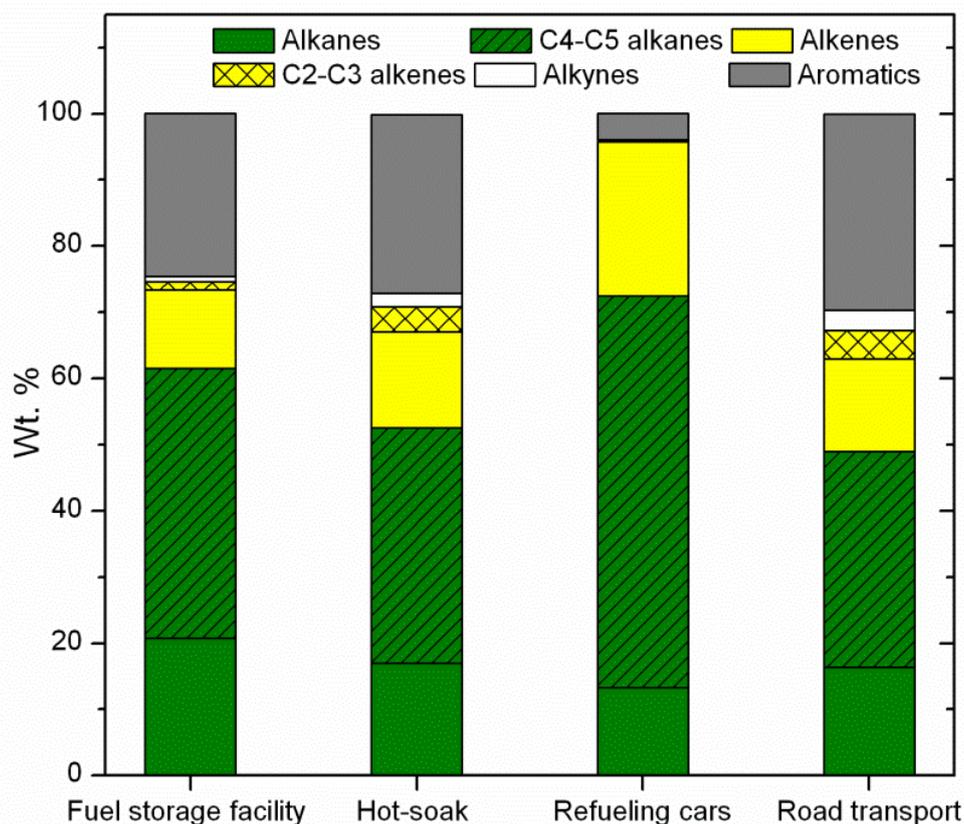


Fig. 2 Comparison of NMHC chemical compositions in groups from various emission sources

The on-road vehicle emissions include a significant fraction of gasoline evaporation. Thus, when comparing group compositions of the three gasoline vapors profiles with that of roadway emissions in Fig. 2, we found that a strong similarity exists between the gasoline evaporation coming mainly from hot soak and roadway emission profile, which are largely composed of saturated and aromatic hydrocarbons. On the one hand, alkanes had relatively larger weight percentages in gasoline vapors from refueling cars (73%), in hot soak emission profile (53%) and in the fuel storage facility profile (61%) than those of 49% in vehicular emission. On the other hand, aromatic hydrocarbons were much higher in vehicle exhausts (30%) than in gasoline vapor from refueling cars (4%), even though alkenes had relatively larger weight percentages in the gasoline vapor than in vehicular emissions. However, the unsaturated hydrocarbons from hot-soak emission profile were comparable to the roadway emission profile.

The toluene to benzene ratio (T/B) from the gasoline evaporation profiles in the present work was overlapping with the one obtained for the on-road vehicles emissions profile (T/B=5.3), since the evaporative loss of unburned fuel is considered in these emissions. Therefore T/B ratios cannot be used to distinguish gasoline evaporation from vehicular emissions.

Ratios of isopentane to benzene and isopentane to toluene were equal to 37.7 and 10.8 in refueling vapors; 6.4 and 1.1 in hot soak emission profile, and 17.6 and 1.8 in fuel storage facility profile, respectively. For the on-road vehicle emissions profile, these ratios were equal to 6.7 and 1.3 respectively similar to those of the hot soak emissions. For comparison, in China, these ratios are almost in the same range, from 8.7 to 15.8, 2.7 to 4.3 in refueling vapors, and 45 to 57 and 8.8 to 29.9 in headspace vapors, respectively (Zhang et al. 2013). By comparing these ratios for the vehicle exhaust emissions to those of refueling vapors in the present study, we can make a distinction between gasoline evaporation and vehicle exhaust emissions to some extent. By taking into consideration the presence of the evaporative emissions, due to running loss, in the vehicular profile and referring to the results above, the three profiles represent mainly the gasoline evaporation source.

3.3. Power generator:

The main compounds emitted at the exhaust by power generators using diesel oil are summarized in Fig. 3. Sampling was performed at start-up and after a considerable running time (1 h) of the generators.

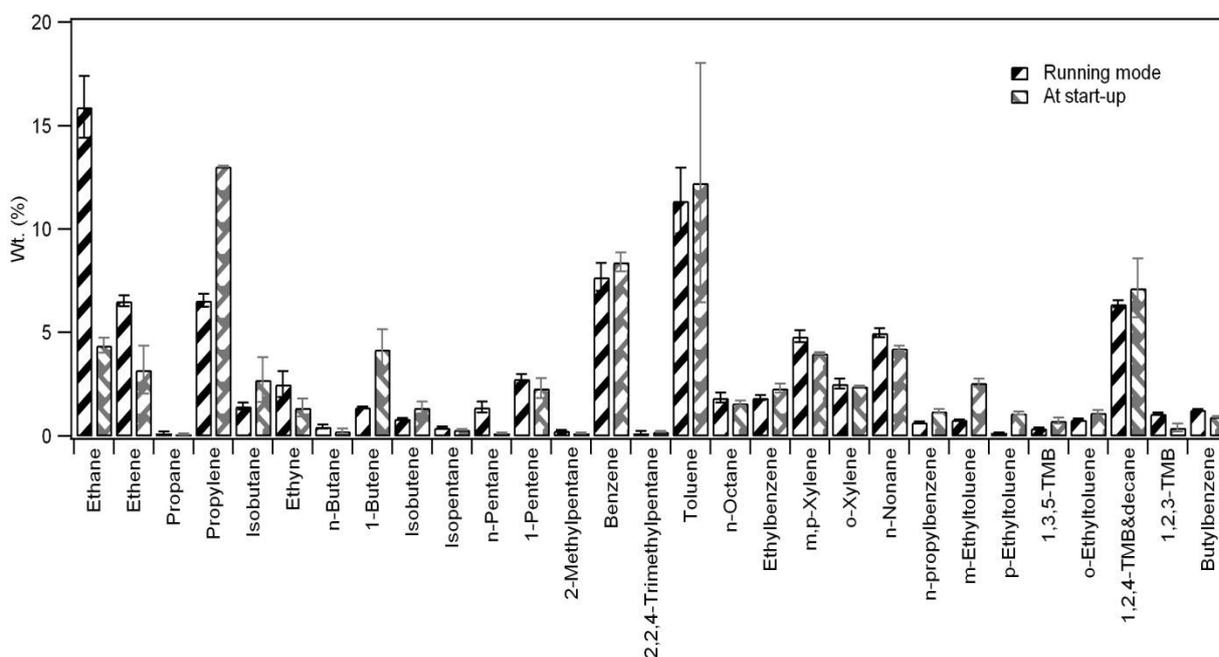


Fig. 3 NMHC chemical compositions (weight %) of the power generator emissions at start-up (n=2) and at a steady running mode (n=2). The error bars indicate \pm standard deviation

Aromatic hydrocarbons were the most abundant family and accounted for 43% and 47% of the total mass of identified NMHCs at running mode and start-up, respectively. Alkanes accounted for 31% at the running mode and 23% at start-up. On the contrary, the alkenes were higher at the start-up mode (27%) than in running mode (24%). Alkynes presented the same contributions (~3%) in both cases.

In both cases the major emitted species are similar (toluene, benzene, 1,2,4-trimethylbenzene and decane, etc.) but some compounds are significantly present at the start-up namely propylene whereas the ethane, ethene and ethyne are primarily emitted during the running mode. To a lesser extent, if comparing these results to the fuel combustion emission profile obtained by Fontaine and Gallo (2002) for diesel vehicles, the main species present

are ethene followed by propylene, ethyne, benzene and 1-butene respectively reflecting the difference between both profiles.

3.4. Solvent use:

The solvent use source is generally difficult to characterize due to differences in the various raw materials used, the manufacturing processes and the emission standards in a specific region. Several studies were performed in different regions describing different activities related to solvent use (Scheff and Wadden 1993 in USA; Yuan et al. 2010 and Zheng et al. 2013 in China). All of the profiles agree on the absence of light compounds (C2–C5) compared to heavy compounds (>C6) and the aromatic hydrocarbons were significant especially toluene and xylenes. Nevertheless, oxygenated VOCs (OVOCs) are also a large contributor to the solvent use profiles but they are not reported in this study.

In the present study, 12 aromatic compounds account for 99% of the 67 NMHCs measured, in wood furniture coating and automobile paints and for 76% in architectural paints and alkanes account for the rest. Toluene is the most abundant component in paint solvents for furniture (69%) and automobile use (23%) followed by m&p-xylene (19%). In architectural coatings, 1,2,4-trimethylbenzene and decane were the major compounds contributing to 22% of the emissions, followed by nonane and toluene with 16.5% and 14 % respectively (Fig. 4).

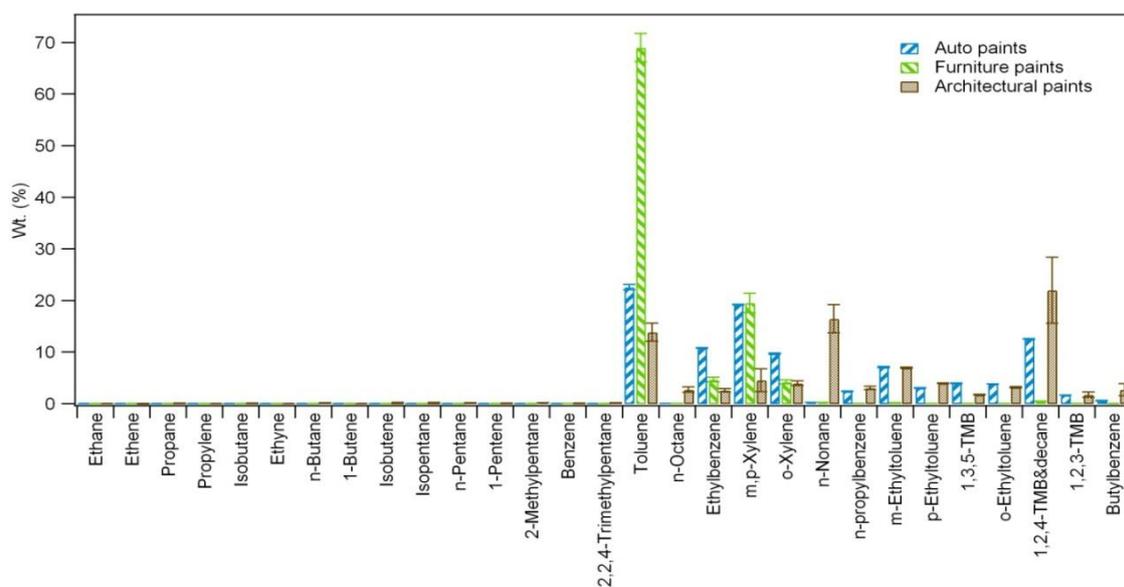


Fig. 4: NMHC chemical compositions (weight %) of the solvent use emission profiles (error bars indicate \pm standard deviation) from direct sampling

These results are similar to those obtained by Na et al. (2004) in Korea, where aromatics accounted for about 95% of paint solvents and alkanes accounted for the rest. Toluene (63%) was the most abundant component, followed by m&p-xylene (19%) and o-xylene (8%). In the USA, the results obtained by Scheff and Wadden (1993) showed a very high contribution of toluene (78.3%) followed by m&p-xylene (8.1%) and o-xylene (8.7%).

Moreover, Yuan et al. (2010) had established many source profiles linked to the solvent use. For the automobile paint emissions, m&p-xylene (35.2%), followed by toluene (25.7%), ethylbenzene (11.1%), and o-xylene (6.8%) were the main species. In total, aromatic species accounted for 96.9% of the automobile factory paint emissions. The BTEX species (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes) were the main architectural paint emissions species, with toluene accounting for the largest percentage (20.4%), followed by m&p-xylene (14.4%), ethylbenzene (9.0%), o-xylene (8.4%), and benzene (7.5%). In the furniture paint emissions, toluene was the most abundant species, contributing 47.1% of the total NMHC emissions (67 NMHCs). Other major species were m&p-xylene, ethylbenzene, and o-xylene, accounting for 29.5, 11.5, and 9.5% of the total emissions, respectively (Yuan et al. 2010). According to Zheng et al. (2013), the major species for wood furniture coating operations from the fugitive emissions were ethylbenzene followed by m&p-xylene and m-ethyltoluene. With regard to these studies, the profiles obtained are typically representative of the solvent use source.

4. Implications on air quality:

As we have already mentioned, the inventory for Lebanon in 2010 is compiled according to the EMEP emission factors. According to this emission inventory, the transport sector is the major contributor to the NMHCs emissions accounting for 67% of the total NMHC emissions equivalent to 77 Gg. For instance, by comparing the speciation of NMHC in exhaust emissions from the EMEP SNAP 07, if applied to Lebanon's inventory, to the composition obtained from this study, it appears that the overall fingerprint is consistent between both. However, there are some significant differences (Fig. 5). For example, ethylbenzene, o-xylene, n-pentane and propane emissions are overestimated in the EMEP NMHC composition by nearly a factor of 2 and 5 for propane, while other emissions such as toluene, ethene, n-butane and ethyne are underestimated in the EMEP NMHC composition by a factor of 2 and 4 for ethyne.

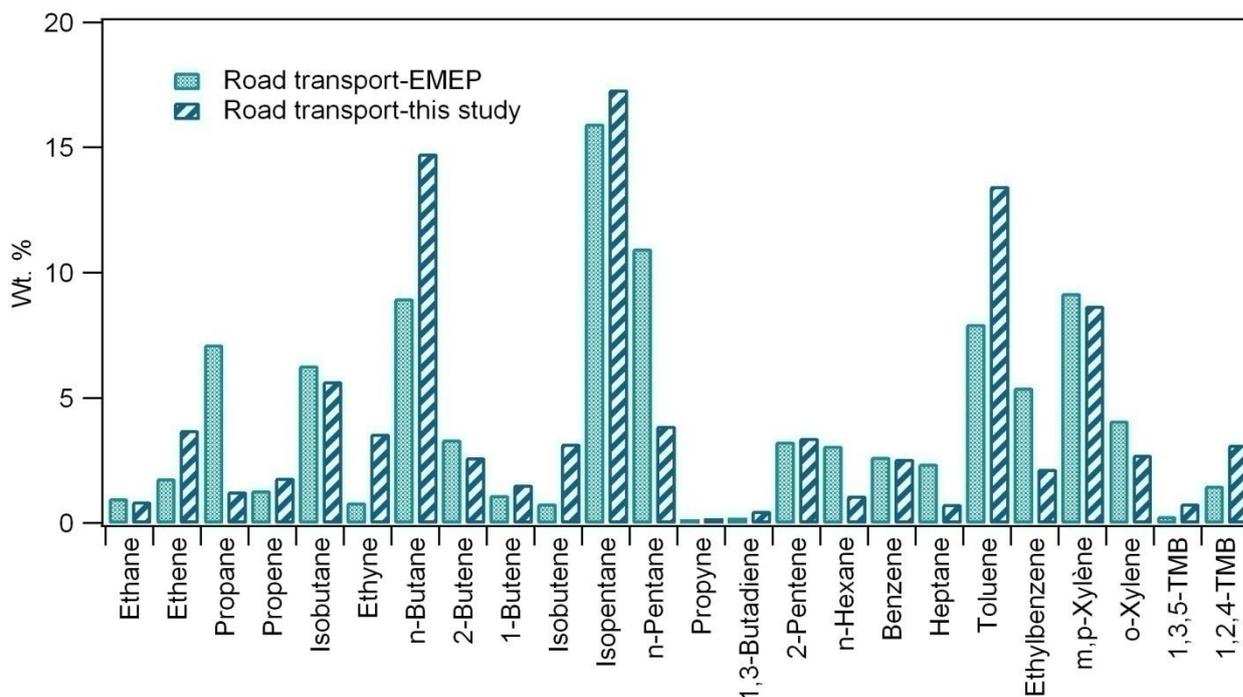


Fig. 5: Comparison of the NMHCs composition from road transport emissions in EMEP SNAP 07 and this study (weight %)

The NMHCs have various reactive potentials with respect to ozone production (Carter 1994) as well as different secondary organic aerosol (SOA) formation potential (Derwent et al. 2010). More reactive species contribute more to ozone production than less-reactive NMHCs especially alkanes. Based on both profile compositions, by evaluating the relative difference in the contribution from EMEP profile and the profile obtained from this study, an underestimation of ozone production up to 60% is observed for trimethylbenzenes and ethene using the EMEP composition comparatively to the profile established in this study. Aromatics are considered a large contributor to SOA formation while alkane's secondary organic aerosol potential (SOAP) is equal to zero. Toluene's contribution to SOA formation is underestimated by 40% by using the EMEP profile.

Consequently, the discrepancies for aromatics and alkenes between the composition of NMHC from the EMEP and this study show that speciation used in developed countries is not suitable for a developing country like Lebanon and the MEA region countries. Beyond NMHC speciation, this work reveals the importance of establishing local source profiles and emission factors. This may also lead to potential bias and errors in the CTM models as well as to inappropriate decisions regarding the environmental control strategies. This conclusion

is in agreement with Waked's recommendations on the improvement of the input data in the emission inventory by establishing specific emission factors for Lebanon (Waked et al. 2013).

5. Conclusion

Profound knowledge of emission data is a prerequisite to provide input information for atmospheric models in order to investigate possible abatement measures. This information is also very important and useful for source-receptor approaches. This work contributes to the improvement of the quality of emission data by establishing the chemical compositions of emissions from several major NMHC sources including: road transport, gasoline vapor (hot soak, refueling vapor in service stations, and emissions from fuel storage facilities), power generation and solvent use from architectural coatings, furniture paints, and auto paints. About 67 NMHCs (C2-C9) were identified and quantified by a GC-FID system.

Characteristic features of the roadway emission profile included high concentrations of isopentane, n-butane and toluene and the alkanes were the principal hydrocarbon class followed by the aromatics. The ethene/ethyne ratio is of particular interest since it indicated that the sampled fleet tends to be composed of vehicles without a functioning catalytic converter. Gasoline evaporation profiles included high concentrations of the C4-C5 saturated hydrocarbons reaching 59%.

As per the power generator emissions, the main compounds are related to combustion (ethane, toluene, propylene and ethene).

Speciation results for the solvent use are in line with what would be expected to be the highest emitted individual NMHCs from paint applications. Aromatic hydrocarbons were the principal contributor to the different emission profiles. Toluene and C8-C9 aromatics were found to be the most abundant species in emissions from paint applications.

Comparisons with other similar studies in different regions showed that the source profiles obtained are relatively consistent with respect to the NMHC compounds characterizing each source. Nevertheless, the existing distinction reveals the importance of detailing NMHCs source composition in specific areas. The methodology used has brought up satisfactory results but it reached its application limits when we tried to distinguish the vehicular exhaust profile from the gasoline evaporation source profiles based on the ratios of the main species in both profiles.

The analysis of the emissions of NMHCs from various sources in Beirut will permit a preliminary assessment of the contribution of the sources to ambient levels of the NMHCs and will help in validating the emission inventory established for Lebanon for the year 2010 by Waked et al. (2012). However, this unique work is of high importance for the MEA region where available information on NMHC measurements and speciation is scarce but essential for air quality modeling and control.

Acknowledgements

Funding for this study was obtained from Mines Douai Institution, the Lebanese National Council for Scientific Research, Saint Joseph University (Faculty of Sciences and the Research Council), CEDRE (Coopération pour l'Évaluation et le Développement de la Recherche) and PICS n°5630 (Programme Interorganismes de Coopération Scientifique du CNRS). The authors acknowledge Dr. Antoine Waked for scientific discussions and Mr. Thierry Leonardis for technical support.

References:

- 1- Afif C, Dutot A, Jambert C, Abboud M, Adjizian-Gérard J, Farah W, Perros P, Rizk T (2009) Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere and Health* 2, 57-67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2.
- 2- Ajjaji R, Al-Katheri A.A, Danhani A (2008) Implementation and Preliminary Tests of an Air Quality Forecasting System Based on WRF-Chem over Middle East, Arabian Peninsula, and United Arab Emirates, Presented at the 8th WRF Users Workshop, Boulder, CO, 2008.
- 3- Al-Momani TM and Al-Nasser AD (2011) Emission Rate of Gases Emitted from Private Gasoline Vehicles in Irbid – Jordan. *Jordan Journal of Civil Engineering*, Volume 5, No. 2.
- 4- Araizaga AE, Mancilla Y, Mendoza A (2013) Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study. *Int. J. Environ. Res.*, 7(2):277-292.
- 5- Badol C, Locoge N, Galloo JC (2008) 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*, Volume 389, 429-440.

- 6- Barzyk TM, Ciesielski A, Shores RC, Thoma ED, Seila RL, Isakov V, Baldauf RW (2012) Near-road multipollutant profiles: Associations between volatile organic compounds and a tracer gas surrogate near a busy highway, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62:5, 594-603.
- 7- Borbon A, Fontaine H, Locoge N, Veillerot M, Galloo JC (2003a) Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part I: source identification. *Atmospheric Environment*, 37, 4051–4064.
- 8- Borbon A, Fontaine H, Locoge N, Veillerot M, Galloo JC (2003b) Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II: source apportionment. *Atmospheric Environment* 37, 4065–4076. Carter WPL (1994) Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 44, 881-899.
- 9- Chan TL, Ning Z, Leung CW, Cheung CS, Hung WT, Dong G (2004) On-road remote sensing of petrol vehicle emissions measurement and emission factors estimation in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 38, 2055–2066.
- 10- D'Angiola A, Von Schneidemesser E, Granier C, Law KS, Monks P (2011) 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).
- 11- Derwent RG, Jenkin ME, Utembe SR, Shallcross DE, Murrells TP, Passant NR (2010) Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Science of the Total Environment* 408, 3374–3381.
- 12- Doskey PV, Fukui Y, Sultan M, Al Maghraby A, Taher A (1999) Source Profiles for Nonmethane Organic Compounds in the Atmosphere of Cairo, Egypt, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49:7, 814-822.
- 13- Duffy B L, Nelson PF, Ye Y, Weeks IA (1999) Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles, *Atmospheric Environment* 33, 291-307.
- 14- EMEP/EEA (2009) Air Pollutant Emission Inventory Guidebook. <http://www.eea.europa.eu>.
- 15- EPA SPECIATE Data Browser. <http://cfpub.epa.gov/si/speciate/>
- 16- Fontaine H and Galloo JC (2002) 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, Ecole des Mines de Douai, Douai, France, Final report PRIMEQUAL-PREDIT 1999, March 2002.
- 17- Frey HC, Unal A, Roupail NM, Colyar JD (2003) On-Road Measurement of Vehicle Tailpipe Emissions Using a Portable Instrument. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53:992–1002.
- 18- Gaimoz C, Sauvage S, Gros V, Herrmann F, Williams J, Locoge N, Perrussel O, Bonsang B, d'Argouges O, Sarda-Esteve R, Sciare J (2011) Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorization. *Environ. Chem.*, 8, 91-103.
- 19- Hoekman SK (1992) Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasoline. *Environmental Science and Technology* 26, 1206–1216.
- 20- Jobson BT, Berkowitz CM, Kuster WC, Goldan PD, Williams EJ, Fesenfeld FC, Appel EC, Karl T, Lonneman WA, Riemer D (2004) Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: Influence of the petrochemical industry. *Journal Of Geophysical Research*, Vol. 109, D24305.
- 21- Kanakidou M, Mihalopoulos N, Kindap T, Im U, Vrekoussis M, Gerasopoulos E, Dermizaki E, Unal A, Koçak M, Markakis K, Melas D, Kouvarakis G, Youssef AF, Richter A, Hatzianastassiou N, Hilboll A, Ebojie F, Wittrock F, Von Savigny C, Burrows JP, Ladstaetter-Weissenmayer A, Moubasher H (2011) Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment* 45, 1223-1235.
- 22- Lelieveld J, Hoor P, Jöckel P, Pozzer A, Hadjinicolaou P, Cammas JP, Beirle S (2009) Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1393-1406.
- 23- Liu Y, Shao M, Fu L, Lu S, Zeng L, Tang D (2008a) Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmospheric Environment* 42, 6247–6260.
- 24- Massoud R, Shihadeh A, Roumié M, Youness M, Gerard J, Saliba N, Zaarour R, Abboud M, FarahW, Saliba NA (2011) Intraurban variability of PM₁₀ and PM_{2.5} in an Eastern Mediterranean city, *Atmos. Res.*, 101, 893–901.
- 25- MoE, (2005). National Environmental Action Plan. Ministry of Environment, Beirut, Lebanon.

- 26- Na K (2006) Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel. *Journal of Environmental Management* 81, 392–398.
- 27- Na K, Kim YP, Moon I, Moon KC (2004) Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere. *Chemosphere* 55, 585–594.
- 28- Passant NR (2002) Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, Report No. AEAT/ENV/R/0545 Issue 1.
- 29- Rubin JI, Kean AJ, Harley RA, Millet DB, Goldstein AH (2006) Temperature dependence of volatile organic compound evaporative emissions from motor vehicles. *Journal of geophysical research*, vol. 111, D03305, doi:10.1029/2005JD006458.
- 30- Sauvage S, Plaisance H, Locoge N, Wroblewski A, Coddeville P, Galloo JC (2009) Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmospheric Environment*, Volume 43, 2430-2441.
- 31- Sawyer RF, Harley RA, Cadle SH, Norbeck JM, Slott R, Bravo HA (2000) Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmospheric Environment* 34, 2161-2181.
- 32- Scheff P A and Wadden RA (1993) Receptor modeling of volatile organic compounds.1. Emissions inventory and validation, *Environ. Sci. Technol.* 27(4), 617-625.
- 33- Schifter I, Magdaleno M, Díaz L, Krüger B, León J, Palmerín ME, Casas R, Melgarejo A, López-Salinas E (2002) Contribution of the gasoline distribution cycle to volatile organic compound emissions in the metropolitan area of Mexico City. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52, 535–541.
- 34- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change.* John Wiley & Sons, inc.
- 35- UNFCCC (2011) *Second National Communication to the UNFCCC.* Ministry of Environment, Beirut.
- 36- Waked A and Afif C (2012) Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region. *Atmospheric Environment* 61, 446-452.
- 37- Waked A, Afif C, Seigneur C (2012) An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88-96.
- 38- Waked A, Seigneur C, Couvidat F, Kim Y, Sartelet K, Afif C, Borbon A, Formenti P, Sauvage S (2013) Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5873–5886.

- 39- Wang J, Jin L, Gao J, Shi J, Zhao Y, Liu S, Jin T, Bai Z, Wu CY (2013) Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles. *Science of the Total Environment* 445–446, 110–116.
- 40- WHO (World Health Organisation) (2000) Air quality guidelines for Europe, second edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91.
- 41- WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update. WHO, 2005.
- 42- Yuan B, Shao M, Lu S, Wang B (2010) Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 44, 1919–1926.
- 43- Yurdakul S, Civan M, Tuncel G (2013) Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research* 120-121, 298-311.
- 44- Zhang Y, Wang X, Zhang Z, Lü S, Shao M, Lee FSC, Yu J (2013) Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China, *Atmospheric Environment* 79, 110-118.
- 45- Zheng J, Yu Y, Mo Z, Zhang Z, Wang X, Yin S, Peng K, Yang Y, Feng X, Cai H (2013) Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment* 456–457, 127–136.

Supplementary Information

Table S1 Target compound list

2.2-Dimethylbutane	Ethane	2-methyl-1-butene
2.3-Dimethylbutane	Propane	Cis-2-Pentene
Cyclopentane	Isobutane	Isoprene
2-Methylpentane	n-Butane	Ethyne
3-Methylpentane	2.2-dimethylpropane	Propyne
n-Hexane	Isopentane	Benzene
2.2-Dimethylpentane	n-Pentane	Toluene
Methylcyclopentane	cyclopentene	Ethylbenzene
2.4-Dimethylpentane	1-Hexene	m&p-Xylene
2.2.3-Trimethylbutane	Methylcyclopentene	Styrene
3.3-Dimethylpentane	α -Pinene	o-Xylene
Cyclohexane	β -Pinene	I-propylbenzene
2-Methylhexane	Ethene	n-propylbenzene
2.3-Dimethylpentane	Propylene	m-Ethyltoluene
3-Methylhexane	Trans-2-Butene	p-Ethyltoluene
Isooctane	1-Butene	1.3.5-Trimethylbenzene
Heptane	isobutene	o-Ethyltoluene
Methylcyclohexane	Cis-2-Butene	1.2.4-Trimethylbenzene
3-Methylheptane	1.3-Butadiene	I-Butylbenzene
n-Octane	3-methyl-1-butene	Sec-butylbenzene
2.3.4-Trimethylpentane	Trans-2-Pentene	1.2.3-Trimethylbenzene
n-Nonane	2-methyl-2-butene	Butylbenzene
Decane	1-Pentene	

Table S2 NMHCs species contribution (weight %) to on-road vehicles emissions sub-groups

NMHC species	Beirut city main roads (n=7)		Suburban highways with an heavy traffic (n=6)		Busy suburban roundabout (n=8)		n = 21	
	Weight %	Standard deviation	Weight %	Standard deviation	Weight %	Standard deviation	Weight %	Standard deviation
Ethane	0.4	0.2	0.7	0.2	0.9	0.6	0.7	0.5
Ethene	1.8	0.9	4.1	1.1	3.0	1.1	2.9	1.3
Propane	0.7	0.3	0.8	0.2	1.5	0.8	1.0	0.7
Propylene	0.9	0.4	2.0	0.5	1.4	0.5	1.4	0.6
Isobutane	5.2	2.0	4.6	2.1	3.7	1.5	4.4	1.9
Ethyne	1.8	1.0	3.7	1.6	3.0	1.7	2.8	1.6
n-Butane	13.9	4.7	10.7	4.5	10.1	3.1	11.5	4.3
1-Butene	1.5	0.6	1.2	0.3	1.0	0.3	1.2	0.5
Isobutene	2.9	0.8	1.8	0.3	2.6	1.3	2.5	1.0
Isopentane	15.9	4.2	14.4	4.1	10.9	3.1	13.5	4.2
n-Pentane	3.4	0.8	2.7	0.6	3.0	0.6	3.0	0.7
1-Pentene	3.0	0.9	2.1	0.5	2.5	0.4	2.5	0.7
2-Methylpentane	2.5	0.2	2.8	0.1	2.8	0.5	2.7	0.3
Benzene	1.4	0.5	2.3	0.7	2.3	0.5	2.0	0.7
2.2.4-Trimethylpentane	2.7	0.4	1.9	0.4	2.3	0.2	2.3	0.5
Toluene	8.1	3.5	10.4	4.2	12.7	2.8	10.5	3.9
n-Octane	1.6	0.8	1.6	0.6	1.9	0.6	1.7	0.6
Ethylbenzene	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1
m.p-Xylene	5.7	2.8	6.5	2.1	8.0	2.5	6.8	2.6
o-Xylene	1.8	0.8	2.2	0.7	2.4	0.6	2.1	0.7
n-Nonane	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.1	0.1
n-propylbenzene	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1
m-Ethyltoluene	1.1	0.6	1.1	0.4	1.1	0.2	1.1	0.4
p-Ethyltoluene	0.5	0.3	0.4	0.2	0.4	0.1	0.5	0.2
1.3.5-TMB	0.6	0.4	0.7	0.2	0.6	0.2	0.6	0.3
o-Ethyltoluene	0.6	0.3	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2
1.2.4-TMB&decane	2.6	1.6	2.3	0.8	2.4	0.4	2.5	1.0
1.2.3-TMB	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.1	0.5	0.2
Butylbenzene	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
Total	81.9		82.9		82.4		82.4	

Conclusion

Ce travail a mis en évidence l'importance et la nécessité d'établir les profils de sources spécifiques à chaque zone géographique. Ces profils servent à évaluer les inventaires d'émission et aident à expliquer les concentrations des COV.

En plus, ce travail permet d'introduire la démarche source-récepteur que nous souhaitons développer pour caractériser les sources de COV et leur contribution aux teneurs ambiantes. L'identification des facteurs du PMF (Positive Matrix Factorization) appliqué séparément à l'ensemble de la base de données obtenue pendant les deux campagnes ECOCEM estivale et hivernale sera plus fiable en utilisant ces résultats spécifiques à Beyrouth. Les profils des facteurs du PMF peuvent soit présenter une composition similaire à celle établie en champs proches pour une source spécifique, soit renfermer des traceurs d'une source particulière ce qui facilite l'identification de ces facteurs.

CHAPITRE 5

Les sources de COV à Beyrouth : identification et contribution aux teneurs ambiantes

Les analyses descriptives de l'évolution temporelle des concentrations en COV préalablement conduites dans le chapitre 3 ont permis de mettre en évidence l'importance de la dispersion atmosphérique ainsi que la signature des émissions de COV anthropiques liées principalement au trafic routier et à l'évaporation de carburants. Dans ce chapitre, nous cherchons à identifier l'ensemble des sources à l'origine des COV mesurés et à quantifier leurs contributions relatives. Pour ce faire, le modèle sources-récepteur PMF sera appliqué à l'ensemble de la base de données collectée pendant les deux campagnes de mesure en été et en hiver. Ce modèle, décrit dans le chapitre 1, s'appuie sur le principe de conservation de la masse et permet de relier les concentrations mesurées au site récepteur aux quantités d'espèces émises par les sources sans connaître a priori les sources. Ainsi, les associations des espèces obtenues par le modèle PMF mises en regard des profils de sources préalablement établis en champs proches vont aider à identifier ces sources.

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthodologie d'application du PMF, les paramètres et les indicateurs statistiques pris en considération pour déterminer la solution optimale. Ensuite, les résultats de l'application du modèle PMF seront présentés sous forme d'un article englobant l'étude des différents facteurs composant les solutions ainsi que leurs contributions relatives qui seront confrontées aux données de l'inventaire établi pour le Liban par Waked et al. 2012.

1. Méthodologie d'application du PMF

1.1. Données d'entrée

Les données d'entrée sont composées d'une matrice des observations et d'une matrice des incertitudes associées aux observations exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le modèle PMF3 de l'EPA a été appliqué à l'ensemble de la base de données contenant 59 composés mesurés en été et en hiver sur un pas de temps horaire avec la méthode on-line présentée au chapitre 2.

Matrice des observations

Le principe général du PMF a été présenté au chapitre 1. Selon l'équation (1-25), x_{ij} est la matrice des observations reportant la concentration de l'espèce j observée pour l'échantillon i . Le PMF ne tolère pas de valeur manquante. En conséquence, pour une espèce, les valeurs manquantes ont été remplacées par la médiane des concentrations de la même

tranche horaire. Les observations inférieures à la limite de détection (cf. chapitre 3) ont été remplacées par la valeur de la limite de détection du composé divisée par deux (Reff et al., 2007; Sauvage et al., 2009).

Matrice des incertitudes

Pour chaque espèce et pour chaque observation est associée une incertitude calculée selon la méthode décrite dans le chapitre 2. En tenant compte des incertitudes des données d'entrée, le PMF déterminera des solutions en recherchant le minimum de la valeur de $Q(E)$, c'est-à-dire l'écart entre les données observées et celles qu'il modélisera (équation 1-26).

Dans le cas des valeurs manquantes remplacées par la médiane horaire, l'incertitude sera fixée à quatre fois la médiane pour l'espèce considérée. Cela permet de pondérer fortement ces données particulières et ainsi de limiter leur incidence sur les résultats du modèle. Pour les valeurs inférieures à la LD, l'incertitude associée sera égale à 5/6ème de la limite de détection (Hopke, 2000).

Pour mieux juger la qualité générale des données d'un composé, Paatero et Hopke (2003) ont développé une méthode basée sur le rapport signal/bruit (S/B) calculé directement par le logiciel PMF v.3 selon l'équation (5-1) :

$$\left(\frac{S}{B}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (5-1)$$

D'après cette équation, un composé j caractérisé soit par des concentrations x faibles soit par un nombre important d'observations i associées à des incertitudes s_{ij} relativement élevées aura un rapport S/B faible. La qualité des données d'un composé pourra être considérée comme forte, faible voire même mauvaise selon les critères suivants :

$S/B \geq 2$: qualité forte

$0,2 < S/B < 2$: qualité faible

$S/B \leq 0,2$: mauvaise qualité

Cette classification permet de pondérer les incertitudes de chaque observation des espèces de qualités faible et mauvaise, réduisant ainsi l'importance de l'espèce au cours des analyses PMF. Selon Paatero et Hopke (2003), pour une espèce j dont la qualité des données

est faible, l'ensemble des incertitudes s_{ij} associées aux données x_{ij} seront multipliées par un facteur 3. Pour les espèces présentant un rapport S/B inférieur à 0,2, un facteur 5 à 10 sera appliqué. Les valeurs de S/B obtenues pour les différents COV mesurés au site durant chacune des campagnes ECOCEM sont présentées au tableau 5-1.

Table 5-1 : Rapport signal/bruit et pourcentage de données remplacées des différentes espèces mesurées lors des campagnes ECOCEM été et hiver. Les espèces pour lesquelles la valeur du rapport signal/bruit est en italique gras et soulignée ont été pondérées en multipliant leurs incertitudes par 3.

Composé	Eté		Hiver	
	S/B	Remplacées (%)	S/B	Remplacées (%)
Ethane	1,83	3	16,98	0
Ethylène	2,1	3	9,84	0
Propane	2,23	3	2,35	0
Propène	2,08	3	7,61	0
Isobutane	1,82	3	3,77	0
Acétylène	2,24	2	1,99	0
Butane	2,43	3	3,83	0
trans-2-butène	2,23	3	6,99	0
1-butène	1,56	3	2,03	1
Isobutène	1,67	3	1,81	0
2,2-diméthylpropane	<u>0,59</u>	6	<u>0,6</u>	3
Cis-2-butène	2,26	3	6,7	0
Isopentane	2,53	4	13,51	0
n-Pentane	2,49	3	2,55	1
Propyne	1,76	2	<u>1,47</u>	0
1,3-butadiène	1,81	3	4,83	0
3-méthyl-1-butène	<u>1,51</u>	3	<u>1,13</u>	2
trans-2-pentène	2,43	3	7,81	0
2-méthyl-2-butène	1,81	3	<u>0,4</u>	0
1-pentène	3,32	2	6,3	0
2-méthyl-1-butène	1,76	3	2,16	0
cis-2-pentène	<u>1,52</u>	3	2,09	0
Isoprène	<u>1,21</u>	2	<u>1,03</u>	2
2,2-diméthylbutane	8,47	0	<u>1,57</u>	0
Cyclopentène	<u>0,94</u>	1	<u>0,57</u>	2
2-méthylpentane	5,94	0	6,74	0
3-méthylpentane	4,05	1	2,93	0
1-hexène	<u>1,21</u>	1	<u>0,73</u>	2
Hexane	7,6	0	3,73	0
2,2-diméthylpentane	<u>0,47</u>	3	<u>0,45</u>	0

Méthylcyclopentane	<u>0,78</u>	57	1,97	0
Méthylcyclopentène	<u>0,63</u>	4	<u>0,62</u>	1
Benzène	5,67	0	2,67	0
3,3-diméthylpentane	<u>0,44</u>	2	<u>0,45</u>	0
Cyclohexane	3,16	0	<u>1,00</u>	1
2-méthylhexane	2,53	2	2,67	0
2,3-diméthylpentane	3,17	0	<u>1,5</u>	0
3-méthylhexane	4,26	0	<u>1,65</u>	0
Isooctane	10,5	0	5,16	0
Heptane	3,45	1	2,79	0
Méthylcyclohexane	<u>1,49</u>	2	<u>0,91</u>	0
2,3,4-triméthylpentane	7,43	0	1,93	0
Toluène	25,12	0	6,91	0
3-méthylheptane	2,65	0	<u>1,03</u>	2
Octane	2,43	0	<u>1,64</u>	0
Ethylbenzène	13,94	0	9,9	0
m,p-xylènes	26,77	0	12,18	0
Styrène	3,41	0	<u>1,01</u>	1
o-xylène	5,52	0	9,04	0
Nonane	4,24	0	<u>1,2</u>	0
Isopropylbenzène	<u>0,5</u>	4	<u>0,48</u>	2
Propylbenzène	<u>1,52</u>	0	<u>0,56</u>	1
m-éthyltoluène	1,85	1	<u>0,85</u>	0
p-éthyltoluène	2,24	0	<u>0,67</u>	0
1,3,5-triméthylbenzène	4,2	0	<u>1,49</u>	0
o-éthyltoluène	2,39	0	<u>0,87</u>	1
1,2,4-triméthylbenzène&décane	2,46	0	3,23	0
1,2,3-triméthylbenzène	1,98	0	<u>0,67</u>	1
Butylbenzène	<u>0,53</u>	5	<u>0,46</u>	2

Sur l'ensemble des composés mesurés l'été et l'hiver, les rapports S/B varient entre 0,44 et 26,77 en été. En hiver, ils sont compris entre 0,40 et 16,98. La plupart des composés sont caractérisés par un rapport S/B supérieur à 2 et donc présentent une grande variabilité. Pour plus de 75% et 50% des espèces mesurées en été et en hiver respectivement, le rapport est supérieur à 2. Malgré cette grande variabilité affichée par le rapport S/B pour la plupart des espèces pendant les deux campagnes de mesure, les espèces dont l'incertitude sera dégradée pour l'analyse PMF sont choisies principalement suivant la valeur de leur rapport S/B (< 2), le pourcentage de données remplacées (cf. tableau 5.1) et le nombre de données

inférieures à la limite de détection. Les espèces dont la valeur du rapport signal/bruit est en italique gras et soulignée dans le tableau 5-1 ont généralement des concentrations très faibles.

1.2. Détermination du nombre de facteurs optimal

Méthodologie

Pour déterminer la solution optimale, nous avons suivi une méthodologie schématisée par le logigramme présenté (cf. figure 5-1), de manière à préciser le paramétrage du modèle ainsi que les démarches d'optimisation et de consolidation des résultats.

Le nombre de facteurs étant inconnu, les analyses PMF sont réalisées en augmentant successivement le nombre de facteurs. Le choix du nombre optimal de facteurs se fait en examinant plusieurs indicateurs. Dans un premier temps, la variation de la valeur de Q est analysée en fonction du nombre de facteurs ainsi que la matrice des résidus. Une distribution symétrique des valeurs des résidus entre ± 2 et supérieure à 0,3 est attendue.

La recherche du nombre optimal de facteurs se fait également en calculant les indicateurs statistiques IM et IS relatifs aux résidus suivant les relations 5-3 et 5-4 ainsi que r^2 l'indicateur de corrélation entre les contributions totales modélisées et les concentrations totales mesurées. IM et IS sont respectivement la moyenne et l'écart-type maximums des résidus r_{ij} des espèces qui sont définis tels que :

$$r_{ij} = \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \quad (5-2)$$

$$IM = \max \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right) \text{ pour } j=1 \dots m \quad (5-3)$$

$$IS = \max \left(\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_{ij} - \bar{r}_j)^2} \right) \text{ pour } j=1 \dots m \quad (5-4)$$

avec r_{ij} résidu de la modélisation de l'espèce j pour l'observation i, e_{ij} la partie non expliquée par le modèle, s_{ij} l'incertitude associée à l'observation i de l'espèce j, n le nombre d'observations, et \bar{r}_j la moyenne des résidus de l'espèce j.

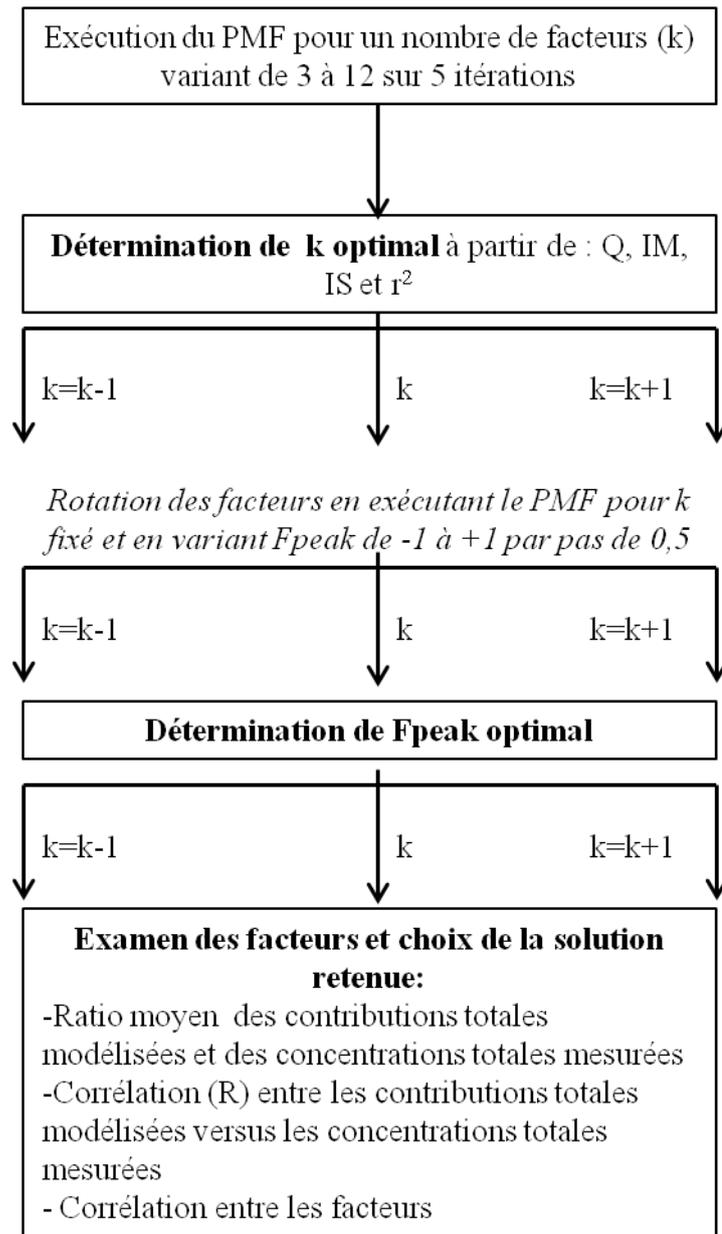


Figure 5-1 : Logigramme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude.

Q, IM et IS sont alors tracés en fonction du nombre de facteurs k (cf. figures 5-2 et 5-3) pour l'été et pour l'hiver. Le nombre de facteurs pouvant être retenu correspond à une baisse accentuée de Q, IM et IS (Lee et al., 1999) et une valeur de r^2 plus élevée que ceux de la solution à $(k-1)$ facteurs.

Dans le cas de la modélisation des données estivales, une variation marquée de IM est observable entre les solutions à 4 et 5 facteurs. La solution à 5 facteurs a donc été choisie

pour être la solution idéale, aucune rupture importante des pentes de ces indicateurs n'étant observée pour un nombre entre deux facteurs plus important (cf. figure 5-2).

Dans le cas de la modélisation des données hivernales, une rupture apparaît pour IM entre 5 et 6 facteurs (cf. figure 5-3). La solution à 6 facteurs a donc été choisie pour être la solution idéale en hiver.

Toutefois dans les deux cas, hiver et été, les solutions (k-1) et (k+1) ont été analysées de manière à étudier le regroupement ou la déclinaison de facteurs.

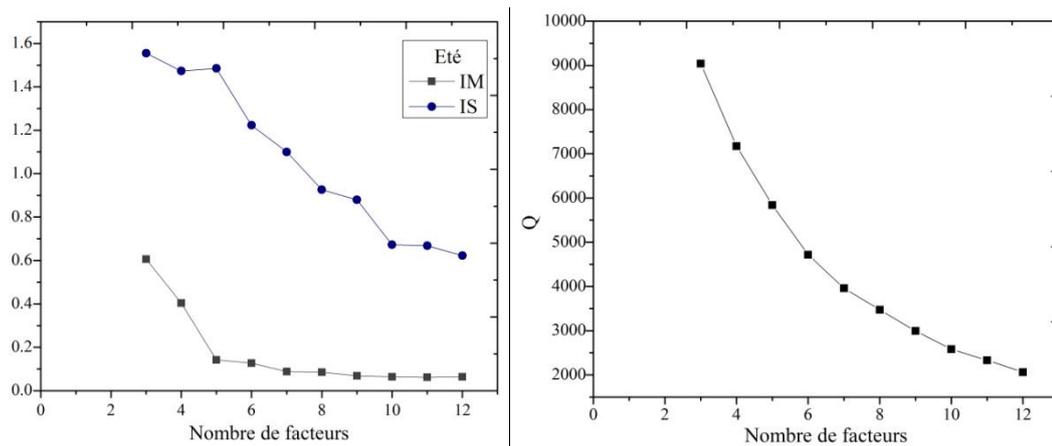


Figure 5-2 : Représentation graphique de Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs – Détermination du nombre de facteur optimal en été.

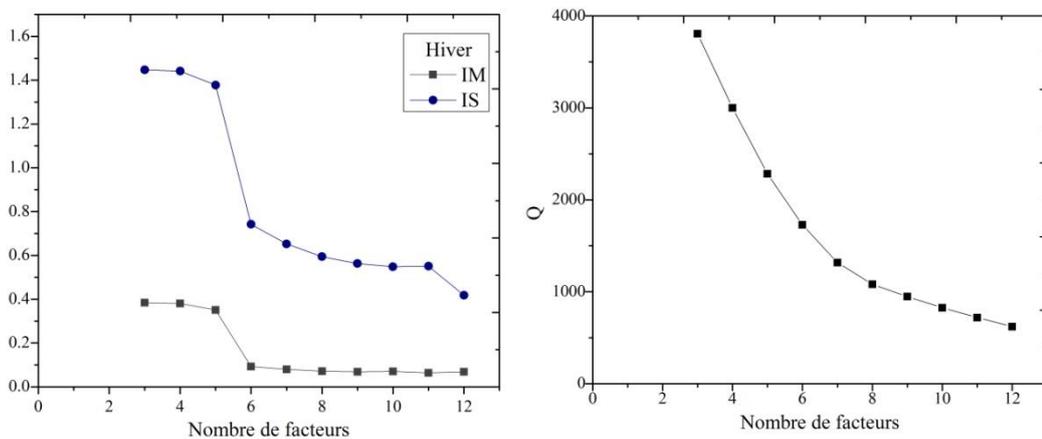


Figure 5-3 : Représentation graphique de Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs – Détermination du nombre de facteur optimal en hiver.

La rotation des facteurs de la solution identifiée comme idéale est ensuite étudiée par application du paramètre "Fpeak" à la solution. La meilleure solution est déterminée au regard du ratio moyen des contributions totales modélisées versus mesurées et des corrélations des facteurs deux à deux. Finalement, la solution présentant le ratio moyen le

plus élevé et composé de facteurs les plus indépendants possibles est identifiée comme optimale (cf. figure 5-1).

Solutions optimales et identification des facteurs

Les solutions à 5 et 6 facteurs respectivement pour les données estivales et hivernales ont ainsi été retenues comme étant celles expliquant le mieux les teneurs et les variations des concentrations de COV mesurées. La présentation des résultats du modèle, les indicateurs statistiques associés ainsi que l'interprétation des solutions font l'objet de l'article soumis à « Atmospheric Environment » présenté ci-après. Il comprend l'interprétation et l'identification de chacun des facteurs par l'examen de leur profil et la comparaison à ceux établis en champs proches (Salameh et al., 2014). De même, les analyses des profils journaliers, des séries temporelles, des roses de pollution, et l'étude des corrélations des facteurs avec les indicateurs de la qualité de l'air sont présentées et permettent de conforter les identifications. Enfin, les contributions relatives saisonnières sont discutées et confrontées aux données de l'inventaire d'émission.

Source apportionment of non-methane hydrocarbons (NMHC) and seasonal variability of the sources in an urban area of the Middle East

Salameh T.^{1,2}, Sauvage S.¹, Afif C.², Borbon A.³, Locoge N.¹

¹ Mines Douai, Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), F-59508 Douai Cedex, France

² Unité Environnement, Génomique Fonctionnelle et Études Mathématiques, Centre d'Analyses et de Recherche, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon

³ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), IPSL, CNRS, UMR 7583, University of Paris Est Créteil (UPEC) and Paris Diderot (UPD), Créteil, France

Abstract:

We applied the Positive Matrix Factorization model to two large datasets collected during two intensive measurement campaigns (summer 2011 and winter 2012) at a sub-urban site in Beirut, Lebanon, in order to identify NMHC sources and quantify their contribution to ambient levels. Six factors were identified in winter and five factors in summer. PMF-resolved source profiles were generally close to measured source profiles established by near-field measurements. The major sources were traffic-related emissions (combustion and gasoline evaporation) in winter and in summer accounting for 51% and 74% respectively. A common evaporative source was found in winter and in summer originating from the fuel storage facility representing 21% and 16% respectively. In winter, gas leakage (10%) and urban background (18%) factors were identified. In summer, the remaining factor is associated to local influence including biogenic emissions (10%). The modeled results showed an agreement with the local emission inventory regarding the on-road mobile source but discrepancies exist regarding the contribution of gasoline evaporation. Finally, control measures should be targeted on mitigating the NMHC emissions from the traffic-related sources.

Keywords: VOC; Positive Matrix Factorization (PMF); urban area; source apportionment; emissions

Highlights:

- PMF model was applied to identify major NMHC sources and their seasonal variation.
- Gasoline evaporation accounts for more than 40% both in winter and in summer.
- NMHC urban emissions are dominated by traffic related sources in both seasons.
- Agreement with the emission inventory regarding the load of the on-road mobile source.

1. Introduction

Fast urbanization expansion and industrialization, intensive transport networks, high population density and negligent pollution control have led to a substantial degradation of air quality in the Middle East (MEA) region. Nowadays, air quality is taken as a major aspect of the quality of life leading to sustainable development in many areas of the world.

In Lebanon, a developing country in the MEA, which is located in Western Asia on the eastern shore of the Mediterranean Sea, air quality has been continuously deteriorated leading to high pollutant levels exceeding the World Health Organization (WHO) recommended values (WHO, 2005); for instance, Afif et al. (2009) reported an annual average concentration of nitrogen dioxide (NO₂) in Beirut from December 2004 to June 2006, of 67 µg/m³ higher than the WHO annual recommended value of 40 µg/m³ (WHO, 2005). In addition, high levels of particulate matter, PM₁₀ and PM_{2.5}, were obtained with annual concentrations of 64 and 20 µg/m³ respectively (Massoud et al., 2011) exceeding WHO guideline values of 20 and 10 µg/m³. Although these measurements provide valuable information on air pollution, they are scarce and limited to a few pollutants. Yet, in the absence of adequate environmental policy and action, Lebanon is facing today significant urban air pollution problems; the cost of environmental degradation of air quality was last estimated in 2001 at 1.02% of the annual gross domestic product (GDP) (Sarraf et al. 2004).

Among air pollutants, Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs) play an important role in urban areas since they contribute to the formation of photochemical oxidants such as ozone and peroxyacetylnitrate (PAN) and they are also involved in the formation of secondary organic aerosols (SOA) (Seinfeld and Pandis, 2006). Moreover, some species are associated with adverse health impact or even are carcinogenic (e.g. benzene, 1,3- butadiene, etc.) (WHO, 2000). NMHCs are emitted from biogenic and anthropogenic sources. In urban areas, major anthropogenic sources include vehicle exhausts, fuel evaporation, solvent use, emissions of natural gas and industrial processes (Friedrich and Obermeier, 1999). While urban emission sources of NMHC are usually well identified, their relative importance is still under debate and can be region-dependent. Considering the diversity in chemical reactivity among NMHCs, their different ozone and SOA formation potentials and the speciation profiles of the various emission sources, there is a clear need to identify the NMHCs emission sources, their speciation and their contribution to NMHC ambient levels in order to apply control strategies and air pollution management.

Emission inventories are used as input data for air quality models; therefore, their accuracy is important for the development of effective air pollution abatement strategies. High uncertainties in emission inventories are still observed in urban areas of post-industrialized countries. Borbon et al. (2013) found large discrepancies between observed emissions ratios and those calculated from the inventories in Los Angeles and Paris. Moreover, Gaimoz et al. (2011) showed that the current emission inventory for Paris strongly overestimates the volatile organic compounds (VOCs) emitted from solvent industries and needs to be corrected. Niedojadlo et al. (2007) also revealed some inconsistency between emission inventory in Germany and source apportionment results, especially regarding emissions related to solvent use. At present, local inventory data and observations in the MEA region are sparse and not detailed, potentially resulting in higher uncertainty in modeling approaches (Waked and Afif, 2012, Waked et al., 2013). A recent work has led to the development of an atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon considering CO, NO_x, SO₂, NMVOC, NH₃, PM₁₀, and PM_{2.5}, for a base year of 2010 according to the EMEP/EEA (2009) guidelines (Waked et al. 2012).

Several receptor modeling techniques have been applied in NMHC source apportionment worldwide including Principal Component Analysis (PCA), Positive Matrix Factorization (PMF), Chemical Mass Balance (CMB) and UNMIX like in Europe (Badol et al. 2008, Sauvage et al. 2009), the USA (Leuchner and Rappenglück 2010), in China (Guo et al. 2007, Yuan et al. 2013) while there is currently a paucity of data on NMHC levels and their emission sources in the Middle East region. The performance of four receptor models (PCA, PMF, CMB and UNMIX) was evaluated by Miller et al. (2002) by applying them to the same dataset of VOCs. They found that PMF extracted factor profiles that most closely represented the major sources used to generate the simulated data, and concluded that PMF is the most appropriate model to explain the results (Miller et al. 2002).

The aim of this work is to identify major NMHC sources and quantify their contribution to NMHC concentrations by applying the PMF model to the summer 2011 and winter 2012 measurement databases obtained at a suburban site in Beirut, Lebanon within the Emission and Chemistry of Organic Carbon in the East Mediterranean, Beirut (ECOCEM-Beirut) project. The consistency of the sources composition obtained by the PMF is evaluated with regards to NMHC source profiles established by canister sampling in the vicinity of emission sources (Salameh et al. 2014). The results of the source apportionment are also compared to the emission inventory.

2. Experimental procedures

2.1. Sampling site: location and surroundings

The site was chosen in a way to be far enough from strong direct emissions (industrial, road transport) since they can hide the emissions from distant sources. At the same time, the site is appropriately located in order to receive the air masses coming from Beirut (Figure 1). The measurements were conducted from 2 to 18 July 2011 in summer and from 28 January to 12 February 2012 in winter on the roof of the Faculty of Sciences building of Saint Joseph University (33°87' N, 35°56' E). The site is located in the eastern suburb of the city of Beirut (6 km South-East of Beirut downtown) at an altitude of 230 m ASL. The site is surrounded by a forested pine area and a high density of residential premises. Beirut International Airport is located 8 km southwest of the site and one fuel storage facility is located at 3.6 km north (Salameh et al., 2014).

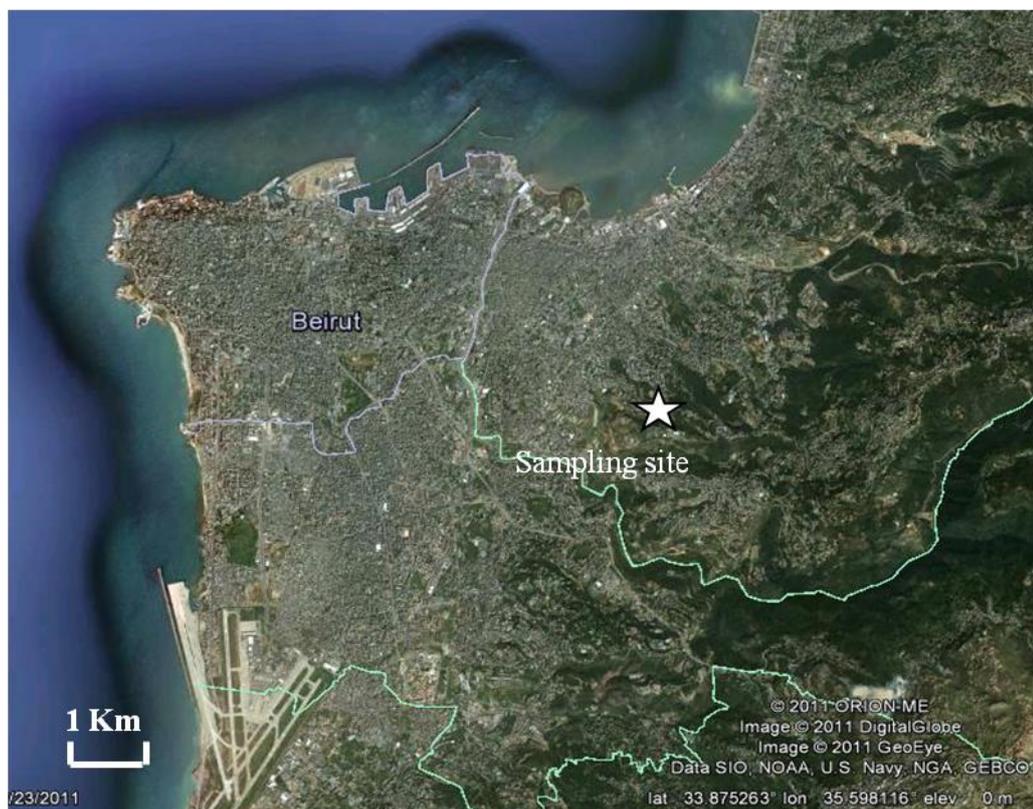


Fig. 1 Sampling site in the eastern suburb of the city of Beirut.

2.2. Material and methods

NMHCs were continuously analyzed by an on-line Thermal Desorption Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector (TD-GC-FID) provided by Perkin Elmer described elsewhere (Salameh et al. 2014). The on-line measurement was performed hourly,

covering 30 minutes of ambient air sampling. Around 67 NMHCs from C2 to C9 belonging to alkanes (29), alkenes (19), alkynes (2) and aromatics (17) were identified and quantified. The detection limits were around 40 pptv for the targeted compounds except for ethane and ethene (90 pptv). A certified NPL (National Physical Laboratory) standard of NMHC mixture (~4 ppbv) was used to determine and check the stability of the GC carbon response during both measurement periods.

Additional trace gases including carbon monoxide (CO), NO_x and O₃ were measured on-line on a 1 min basis using trace gas analyzers. Basic meteorological parameters (wind speed and direction, temperature, relative humidity and atmospheric pressure) were measured on a 1 min basis during both campaigns.

3. Source apportionment by Positive Matrix Factorization (PMF)

3.1. PMF model description:

The USEPA PMF v3.0 was applied for NMHC source apportionment analysis. The NMHC species used in PMF modeling are listed in Table 1. This method is described in details elsewhere (Paatero and Tapper, 1994, Paatero, 1997).

Table 1: List of NMHCs species measured

Compound	No.	Compound	No.	Compound	No.
Ethane	1	2-Methyl-1-butene	21	Methylcyclohexane	41
Ethylene	2	C2-Pentene	22	2,3,4-Trimethylpentane	42
Propane	3	Isoprene	23	Toluene	43
Propene	4	2,2-Dimethylbutane	24	3-Methylheptane	44
Isobutane	5	Cyclopentene	25	Octane	45
Acetylene	6	2-Methylpentane	26	Ethylbenzene	46
Butane	7	3-Methylpentane	27	m,p-Xylene	47
T2-Butene	8	1-Hexene	28	Styrene	48
1-Butene	9	Hexane	29	o-Xylene	49
Isobutene	10	2,2-Dimethylpentane	30	Nonane	50
2,2-Dimethylpropane	11	methylcyclopentane	31	Isopropylbenzene	51
C2-Butene	12	Methylcyclopentene	32	Propylbenzene	52
Isopentane	13	Benzene	33	m-Ethyltoluene	53
Pentane	14	3,3-Dimethylpentane	34	p-Ethyltoluene	54
Propyne	15	Cyclohexane	35	1,3,5-Trimethylbenzene	55
1,3-Butadiène	16	2-Methylhexane	36	o-Ethyltoluene	56
3-Methyl-1-butene	17	2,3-Dimethylpentane	37	1,2,4-TMB&decane	57
T2-Pentene	18	3-Methylhexane	38	1,2,3-Trimethylbenzene	58
2-Methyl-2-butene	19	Isooctane	39	Butylbenzene	59
1-Pentene	20	Heptane	40		

According to the PMF, an observed concentration at a receptor site can be viewed as a data matrix X of i by j dimensions in which i number of samples and j chemical species were measured.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

where g_{ik} is the mass contribution of the k th source to the i th sample, f_{kj} is the j th species mass fraction from the k th source, p is the number of independent sources, and e_{ij} is the residual associated with the concentration of the j th species in the i th sample. The solution of the equation is obtained by minimizing the residual sum of squares Q given by:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

where $f_{kj} \geq 0$ and $g_{ik} \geq 0$ and where n is the number of samples, m the number of considered species, and s_{ij} an uncertainty estimate for the j th species measured in the i th sample.

The results are constrained so that no sample can have significantly negative source contributions. The goal is to identify the number of factors p , the species profile f of each source, and the amount of mass g contributed by each factor to each individual sample by using measured source profile information, meteorological parameters analysis, and additional species.

3.2. PMF model implementation:

PMF uses both sample concentration and uncertainty as input data to weight individual points. Special attention was paid to the estimation of the uncertainty. For each measured concentration, an uncertainty was calculated following the method developed within the ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure) network. It includes the systematic errors in the measurement and the precision which reflects the random errors. Thus, the total uncertainty of a measurement is obtained with equation 3:

$$\Delta x^2_{\text{unc}} = \Delta x^2_{\text{precision}} + \Delta x^2_{\text{systematic}} \quad (3)$$

The precision is derived from a series of measurements of the working NPL standard gas:

$$\Delta x_{\text{precision}} = \frac{1}{3} \times DL + x \times \sigma \quad (4)$$

where DL is the detection limit, x is the mixing ratio and σ is the residual standard deviation of replicates. It covers the random errors of peak integration, volume determination and blank variation as well as random artefacts of the sampling and analytical system.

The possible systematic errors can be due to the calibration gas, to the peak integration, to the sample volume determination and to the potential blank value. Therefore, the overall systematic error is described as follows:

$$\Delta x_{\text{systematic}}^2 = \Delta x_{\text{calibration}}^2 + \Delta x_{\text{integration}}^2 + \Delta x_{\text{volume}}^2 + \Delta x_{\text{blank}}^2 \quad (5)$$

The calibration error is determined following the relation:

$$\Delta x_{\text{calibration}} = \frac{A_{\text{sample}} \times V_{\text{calibration}}}{V_{\text{sample}} \times A_{\text{calibration}}} \times \delta x_{\text{calibration}} \quad (6)$$

where $\delta x_{\text{calibration}}$ represents the certified uncertainty of the standard gas, A and V are the peak area and the sample volume respectively of the ambient sample and the calibration gas.

The integration error is evaluated as follows:

$$\Delta x_{\text{integration}}^2 = \left(\frac{f_{\text{cal}}}{V_{\text{sample}}} \times \delta A_{\text{integ.,sample}} \right)^2 + \left(\frac{A_{\text{sample}} \times V_{\text{cal.}} \times x_{\text{cal.}}}{V_{\text{sample}} \times A_{\text{cal.}}^2} \times \delta A_{\text{integ.,cal.}} \right)^2 \quad (7)$$

where f_{cal} is the calibration factor of a compound I , δA represents the error in the peak area due to the integration of the calibration and the sample measurements, and $x_{\text{calibration}}$ is the nominal concentration of each NMHC in the NPL standard gas.

Since the sample gas and the calibration gas chromatograms resemble each other, the systematic integration error cancels.

The systematic volume error is neglected since $\delta V_{\text{sample}} = \delta V_{\text{calibration}}$.

The last systematic error is related to the blank value. It is described as the deviation from the mean blank value.

$$\Delta x_{\text{blank}} = \sigma_{\text{blank}} \times \frac{1}{\sqrt{n-1}} \quad (8)$$

with the standard deviation σ_{blank} calculated from n zero gas measurements.

For the expanded uncertainty, the total uncertainty calculated is multiplied by the coverage factor $k=2$.

The missing data were replaced by the median concentration of the measured value of the same hour; and in these cases, the uncertainty was set as four times the concentration.

Values reported as below detection limit were replaced by half of the detection limit and the corresponding uncertainty was set as 5/6 of the detection limit value.

For a reliable identification of the sources, the PMF requires a large number of samples. The large datasets collected during the two campaigns were lumped separately for PMF source apportionment seasonal analysis. By taking into consideration the different existing reactivities, mainly with OH radical within the NMHC species, the profile of each source may change temporally during transport of emission plumes. Nevertheless, we have examined the factors influencing the distribution of NMHCs (Salameh et al. 2014 submitted) and we concluded that NMHCs were freshly emitted from local sources in winter but also in summer, and the chemical losses of NMHC species were likely not significant.

Paatero and Hopke (2003) have introduced the signal-to-noise ratio (S/N) which indicates whether the variability in the measurements is real or within the noise of the data. If the S/N ratio is less than 0.2, the specie is excluded and if the ratio is greater than 0.2 but less than 2, the uncertainty is multiplied by four.

3.3. Determination of the optimal solution:

Several base runs were performed with different number of factors from 3 to 12. The diagnostic parameters include the value of Q, IM which is the maximum individual column mean and IS which is the maximum individual column standard deviation defined by Lee et al. (1999). In order to control the rotation and to optimize the solution, the F_{peak} parameter was used. Six factors were extracted from winter dataset and five from summer dataset. Quality indicators from the PMF application are summarized in Table 2.

Table 2: Mathematical diagnostic for the PMF results.

	Summer	Winter
n (samples)	298	179
m (species)	59	59
k (factors)	5	6
Q (model)	5670	1728
NMHC _{modelled} vs NMHC _{measured} (R)	0.97	0.99
F_{peak}	-0.5	0
Mean ratio (modelled vs. measured)	1.05	0.99
Number of species with $R^2 > 0.75$	39	29

4. Results and discussion

4.1. Meteorological conditions

Lebanon is characterized by a narrow coastal strip located on his western part and by the Bekaa valley located between the Western and Eastern Lebanese mountain chains. The coastal region has a Mediterranean climate with land–sea breeze circulation. During the summer measurement campaign, the temperature at the Saint Joseph University site ranged from 20 to 29°C with an average of 25°C. The average wind speed was 2 m.s⁻¹ with a maximum wind speed of 10 m.s⁻¹ during the day coming mostly from the South-West and from the North on July 7, 8 and 9. The wind direction was mostly from the North-East and slightly from South, South-West at night. During the winter measurement campaign, the temperature ranged from 7 to 22°C with an average of 13°C. The average wind speed was 2 m.s⁻¹ and the wind direction was mostly coming South-Easterly and Easterly (Salameh et al. 2014 submitted).

4.2. Identification of PMF profiles

In order to attribute PMF factors to emission sources, a comparison between extracted PMF profiles and speciated profiles established in the vicinity of emission sources by Salameh et al. (2014) was carried out, when possible. In addition, the diel cycle and time series of the contributions of modeled sources were analyzed with independent parameters used as tracers of specific sources like CO and NO_x.

4.2.1. Winter PMF factor identification and contribution

In winter, six sources were identified corresponding to combustion mainly related to traffic, combustion related to local traffic, gas leakage, gasoline evaporation related to traffic, gasoline evaporation as an episodic point source and a source characterizing the urban background. The composition of the sources profiles and the diel variation of the source contribution are reported respectively in Figures 2 and 3.

Combustion mainly related to traffic

Factor 1 has significant amounts of toluene, m,p-xylenes, ethylbenzene, ethylene, acetylene, 1,2,4-trimethylbenzene&decane (co-eluted), and benzene which are typical combustion products. Almost 30% of the variances of ethylene, propene, acetylene and benzene are explained by this factor. These species as well as C4-C5 alkanes characterize road transport emission profile determined in the vicinity of the emission sources in Beirut which consists of exhaust and evaporative running losses from vehicles (Salameh et al.,

2014). The factor contribution is well correlated with the concentrations of CO and NO_x which are combustion tracers ($R=0.8$ and 0.7 respectively). The daily time series of the contribution of this source are characterized by a first significant increase of concentrations at around 7-8 a.m., the second one at 2-3 p.m., another increase at 5-6 p.m. and a small peak is observed at 8-9 in the evening. According to Waked et al. (2012), the diurnal variation profile for on-road mobile source in urban areas in Lebanon shows two significant increases in weekdays, a morning peak at around 7-10 a.m. and an evening peak from 4 to 6 p.m. consistent with the important peaks observed for factor 1. In addition, in winter, additional sources related to domestic heating should be considered since the measurement site is surrounded by residential area. The average relative contribution of this factor is 19 % in winter.

Factor 6 is also characterized by some combustion tracers (ethylene, acetylene, toluene, benzene, propene, and m,p-xylene). Nearly 50% of the variances of ethylene as well as propene are explained by this factor. The factor contribution strongly correlates with CO and NO_x ($R=0.8$ and 0.7 respectively). This factor is associated to “combustion related to local traffic” since it doesn’t show a significant contribution during the weekend which is due to the limited local activity nearby the measurement site (schools, universities, residential area). The daily variation of this factor is characterized by an initial increase at 7-8 a.m., a peak at 6-7 p.m. and the last peak in the evening at 8-9 p.m. These enhancements are far less than those of factor 1. The average relative contribution of this factor is 10% in winter.

Gasoline evaporation related to traffic

Isopentane, butane, isobutane, toluene and 2-methylpentane are the main compounds of the **factor 3**. Most of isopentane (53%) and around 36% of butane and isobutane are explained by this factor. This strongly suggests that this profile is related to fuel evaporation. Additionally, the profile of this factor including the larger contributors is compared to three gasoline evaporation profiles established by near field measurements including the fuel storage facility, hot soak and refueling cars (Salameh et al. 2014) in figure 4. The fingerprint is consistent within all the gasoline evaporation sources profiles confirming the nature of this source. In fact, in Lebanon, the light-duty vehicles operate on gasoline while only heavy duty vehicles are allowed to run on diesel (4 % of fleet) (Waked and Afif 2012). The diurnal profile as well as the time series in figure 5 display the same aforementioned peaks in factors 1 and 6 especially in the morning and in the evening assuming that the gasoline evaporation

is linked to traffic. The highest contributions of this factor (F3) occurring around noon are associated to factor 5 (fig. 4). The average relative contribution of this factor is 22 % in winter.

Gasoline evaporation

The **factor 5** is also characterized by the C4-C5 alkanes, toluene and 2-methylpentane. Nearly 42% of isopentane and pentane variability and 48% of isobutane and butane variability are explained by this factor. The fingerprint is consistent with the one of other gasoline evaporation profiles (fig. 3). The diurnal profile of this source contribution is marked by a night minimum and an increase in the midday. The time series presented in figure 5 shows that this factor (F5) is primarily episodic with high contribution originating from the North wind sector as demonstrated in the pollution rose in figure 6. The extremely high levels of the source contribution come from the North sector where the fuel storage facility is located (fig. 5). The highest contributions of both gasoline evaporation factors (F3 and F5) occur around noon when the wind blows from the North sector. The average relative contribution of this factor is 21 % in winter.

Gas leakage

58% of propane variability is explained by **factor 2**. The composition of this source is mainly impacted by high loadings of propane, butane and isobutane which are the signatures of LPG (Liquified Petroleum Gas) (Blake and Rowland 1995). Hence, this source is attributed to gas leakage mainly LPG from residential use. LPG is the main fuel for cooking in households in Lebanon and it is used, among others, for domestic heating. The diurnal profile of this factor doesn't show significant peaks, only some small peaks are observed in the morning, at noon and in the late evening (fig. 2). The average relative contribution of this factor is 10 % in winter.

Background

Long-lived species are dominant in **factor 4**. The ethane and propane variability explained by this factor is 76 and 42% respectively, even though, toluene, butane and acetylene are also present in this profile. This factor is, therefore, categorized as urban background (Lanz et al. 2008, Sauvage et al. 2009). The diurnal profile of this factor doesn't show any significant peak and instead maintains the same contribution independently of the hour of the day (fig. 2). The average relative contribution of this factor is 18 % in winter.

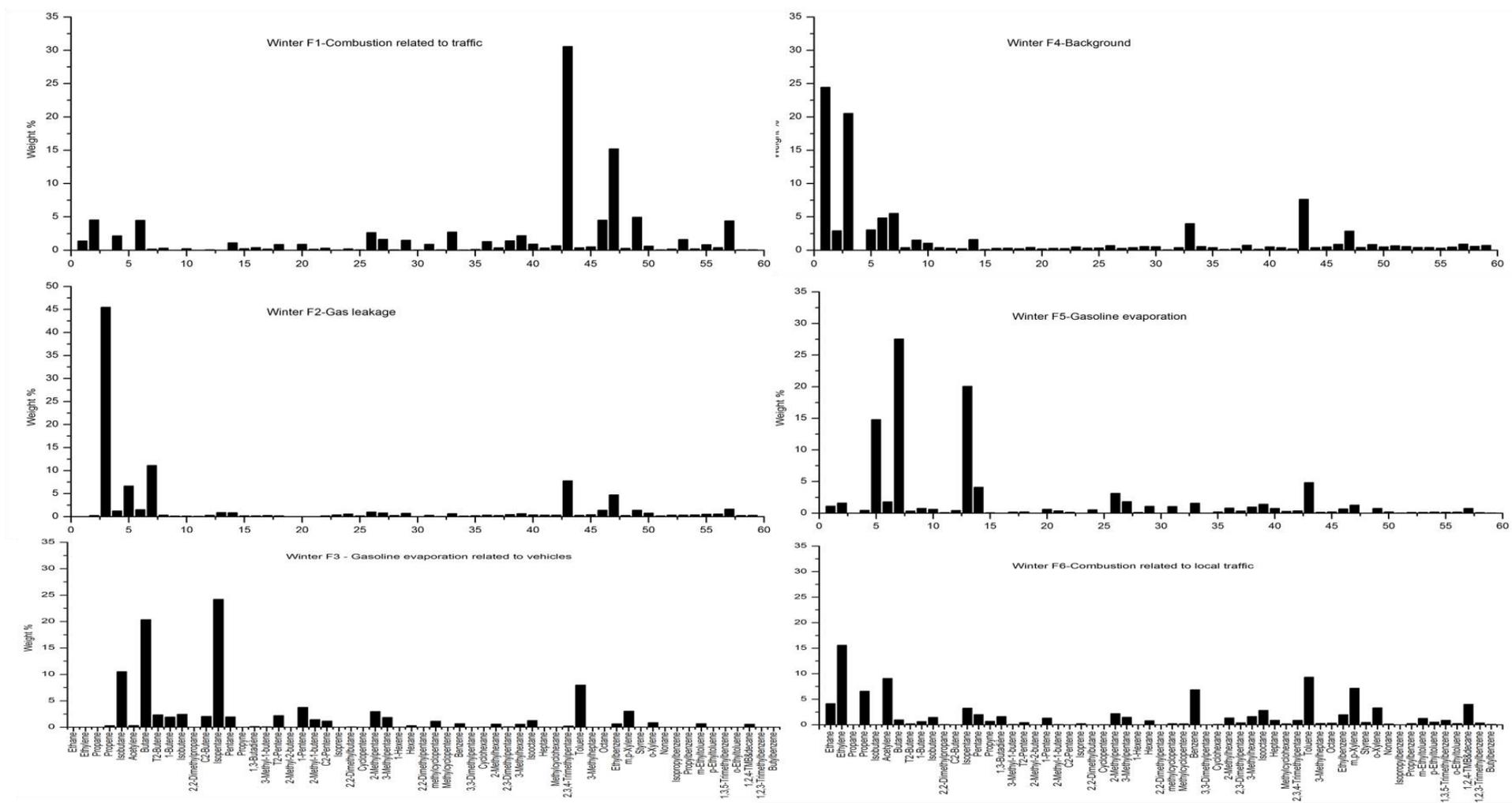


Figure 2: Source composition profiles (weight %) in winter 2012. The numbers correspond with the number per compound as given in Table 1.

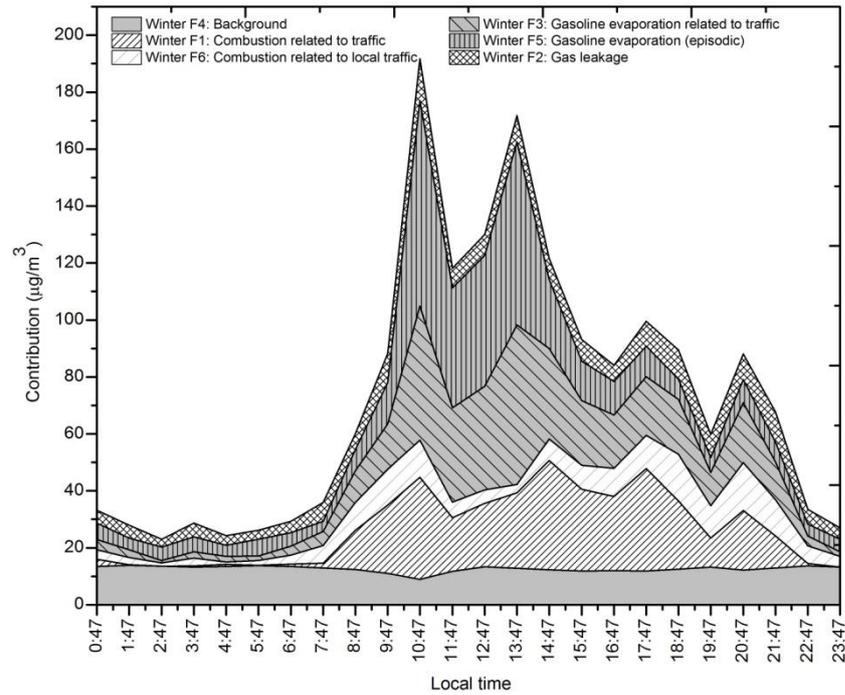


Figure 3: Diurnal variation of source contribution ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) to NMHC concentrations in winter 2012.

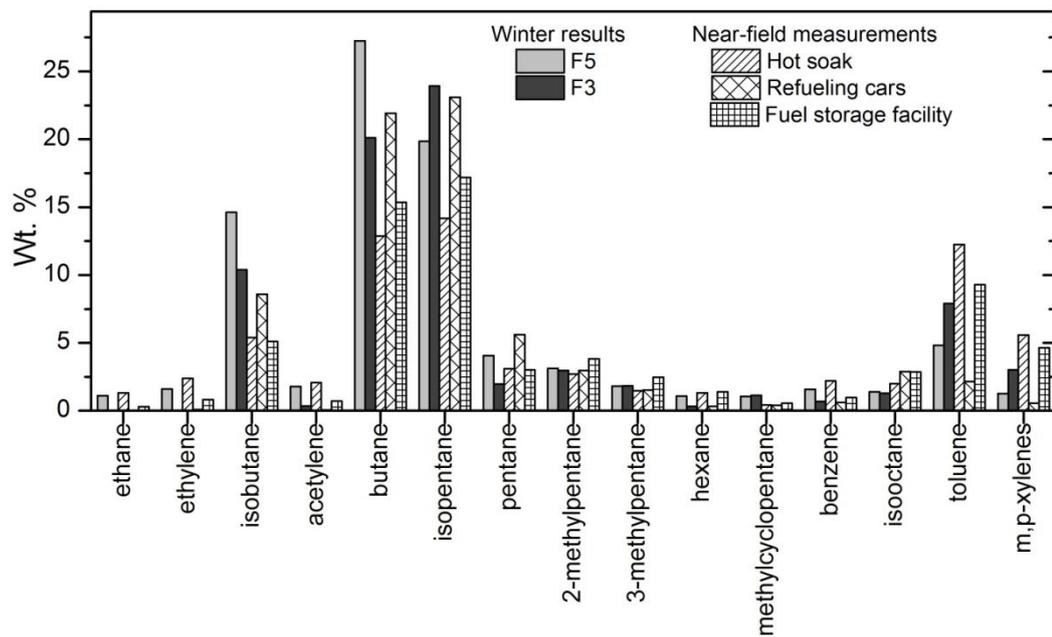


Figure 4: Composition profiles (weight %) of two gasoline evaporation factors (F5 and F3) in winter compared to typical gasoline evaporation profiles established by near field measurements (Salameh et al. 2014).

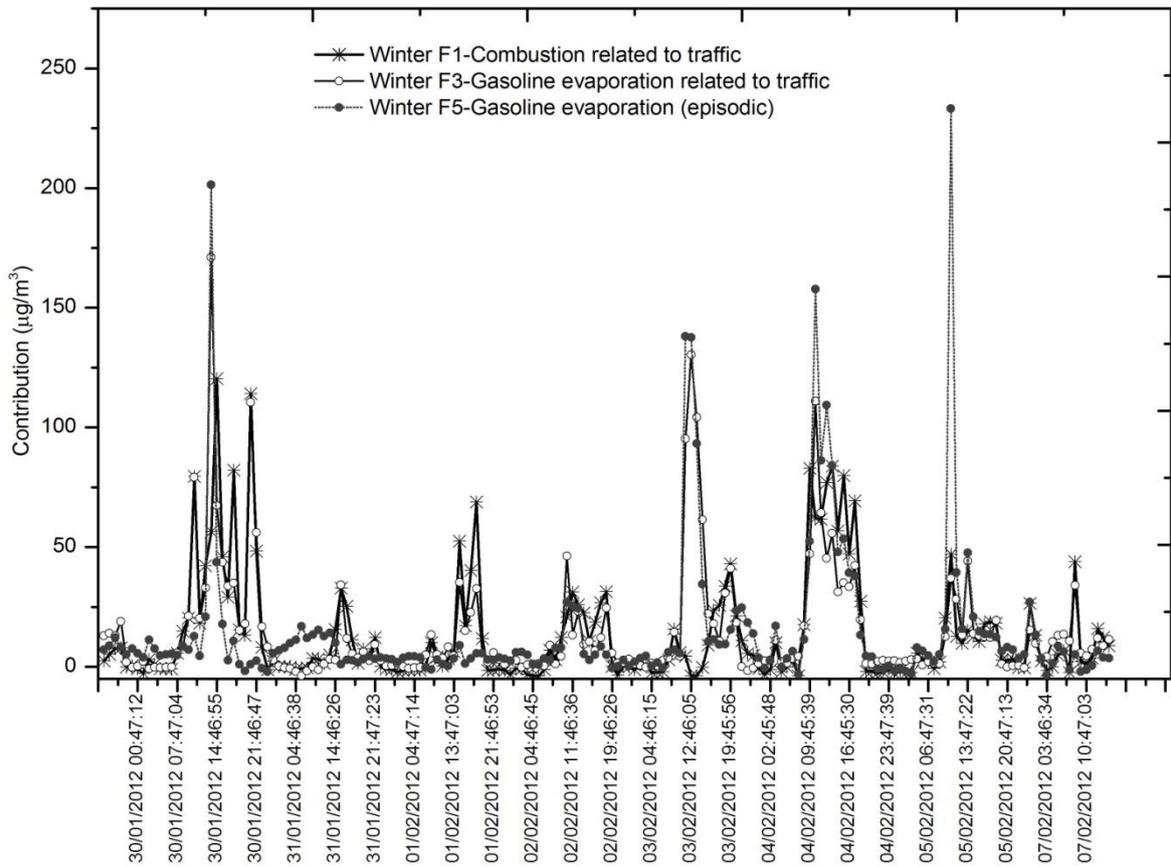


Figure 5: Time series of winter gasoline evaporation (F3 and F5) and combustion related to traffic factors contribution (F1) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

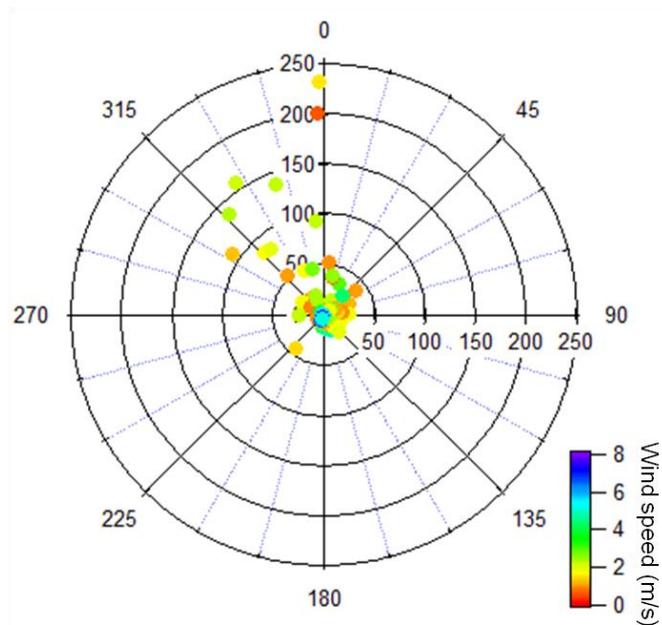


Figure 6: Pollution rose of factor 5 contribution ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in winter.

4.2.2. Summer PMF profile identification and contribution

One of the limitations of PMF application for summer data could be the effect of the photochemistry. Thus, the effect of photochemistry has been assessed in Salameh et al. 2014 (submitted), and the results showed a limited influence of the photochemistry in summer.

The five sources identified by the PMF analysis in summer correspond to combustion related to nocturnal and diurnal traffic, gasoline evaporation related to traffic, gasoline evaporation as an episodic point source and a source characterizing local influence. The composition of the sources profiles and the diel variation of the source contribution are reported respectively in Figures 7 and 8.

Traffic related sources

The profile of **factor 1** is essentially composed of aromatic compounds toluene, m,p-xylenes, o-xylene, ethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene&decane, ethylene, acetylene and isopentane which are included in the traffic related sources (gasoline evaporation and combustion, fig. 8). The diurnal variation shows high loadings during the day. A significant first increase is observed at 7-8 a.m., two other small peaks are observed during the afternoon (2-3 p.m.) and in evening (8-9 p.m.) comparable to the peaks observed in the combustion related to traffic during winter (winter F1). This factor is linked to traffic emissions occurring during the day and coming principally from the South-West sector. The average relative contribution of this factor, combustion related to diurnal traffic, is 17 % in summer.

Typical combustion tracers are the major contributors to the profile of the **factor 3**. The variability of acetylene (34%), ethylene (43%), propene (45%) and benzene (30%) is principally explained by this factor. The daily variability of this factor displays high contributions during nighttime characterizing the combustion related mainly to nocturnal traffic. This can be explained by the nighttime meteorological conditions. At night, the wind direction is mostly from the North-East, the South, and South-West where the highway networks are congested at night in summer. Adding to that, the low wind speed and the shallow height of the planetary boundary layer (PBL) at night, which lead to limited pollutants dispersion and to the accumulation of the pollutants. The average relative contribution of this factor is 27 % in summer.

Gasoline evaporation related to traffic

The **factor 5** encloses a high percentage of butane, toluene, propane, m,p-xylenes and isopentane which strongly suggests that this factor belongs to the gasoline evaporation. This factor exhibits also high loadings during nighttime alike the combustion related to nocturnal traffic factor 3 confirming the traffic as the origin of these two factors (F3 and F5).

By comparing both combustion (F1 and F3) and gasoline evaporation (F5) factors related to traffic profiles with the road transport profile established in near-field measurements (Salameh et al., 2014), which consists of exhaust and evaporative running losses from vehicles (figure 9), we notice the same overall fingerprint for the majority of the species, nevertheless, propane exhibits a high percentage in the gasoline evaporation profile and 75% of its variability is explained by this factor (F5) suggesting the gas leakage as an additional source to the gasoline evaporation. The average relative contribution of this factor is 30 % in summer.

Gasoline evaporation (episodic point source)

Factor 2 is characterized by C4-C5 alkanes, toluene and 2-methylpentane close to the factor 5 composition in winter. This factor is gasoline evaporation showing a high contribution in the middle of the day. The pollution rose, as in winter, shows high contributions coming from the North sector, where the fuel storage facility is located, as shown in figure 10 which corresponds to episodic events having occurred on July 7, 8 and 9. The average relative contribution of this factor is 16 % in summer.

Local influence

64% of the variability of isoprene, commonly used as the tracer of biogenic emissions, is explained by the **factor 4**. The profile of this factor consists largely of toluene, ethane, isopentane, m,p-xylene, acetylene, butane and propene which are related to combustion. Therefore, “local influence” is attributed to this factor including the combustion from the surrounding sources as well as the biogenic emissions from the forest nearby the measurement site. The diurnal profile shows higher contributions during the day starting 7 – 8 a.m. and lower contributions during the night. The average relative contribution of this factor is 10 % in summer.

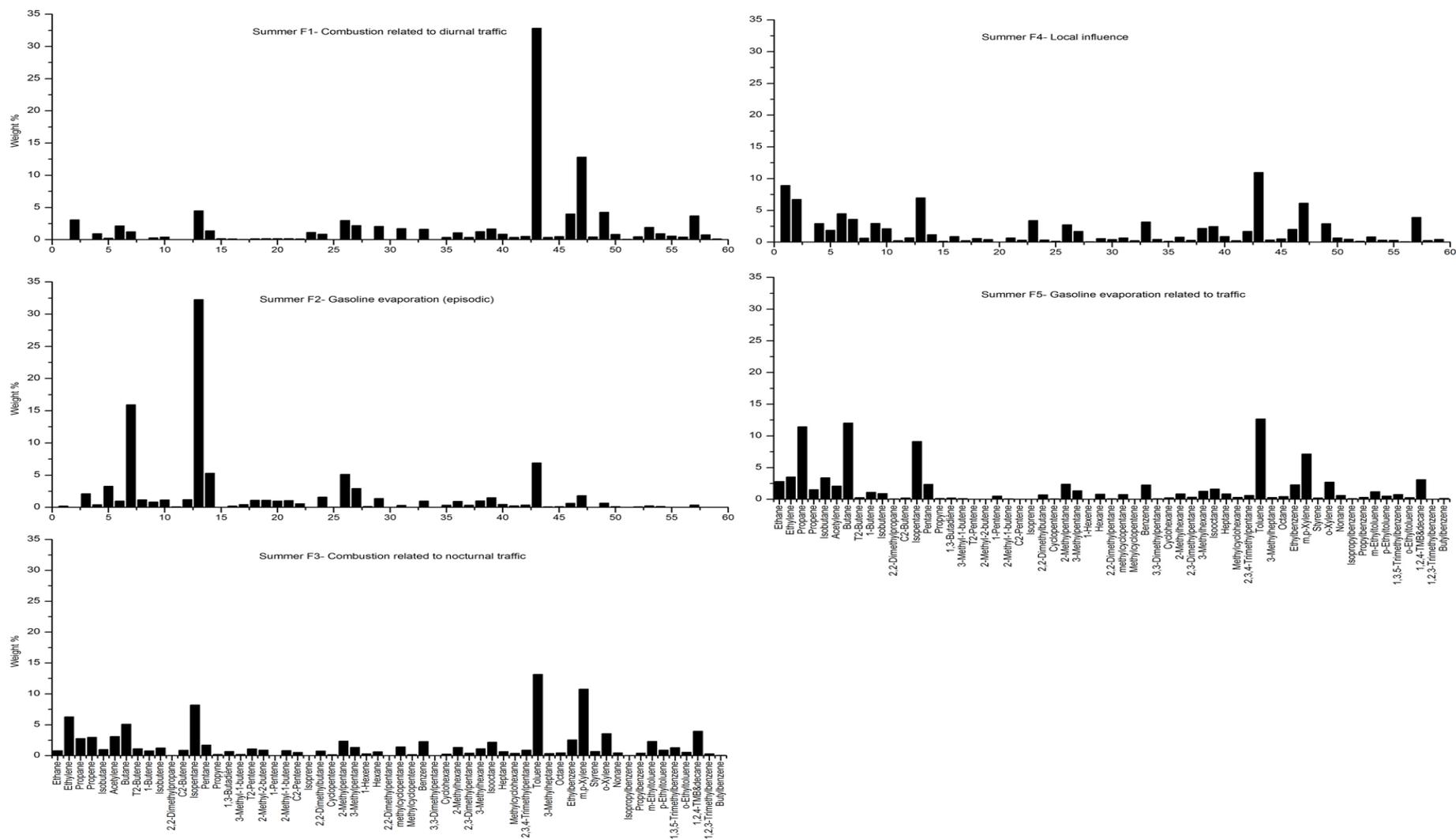


Figure 7 : Source composition profiles (weight %) in summer 2011. The numbers correspond with the number per compound as given in Table 1.

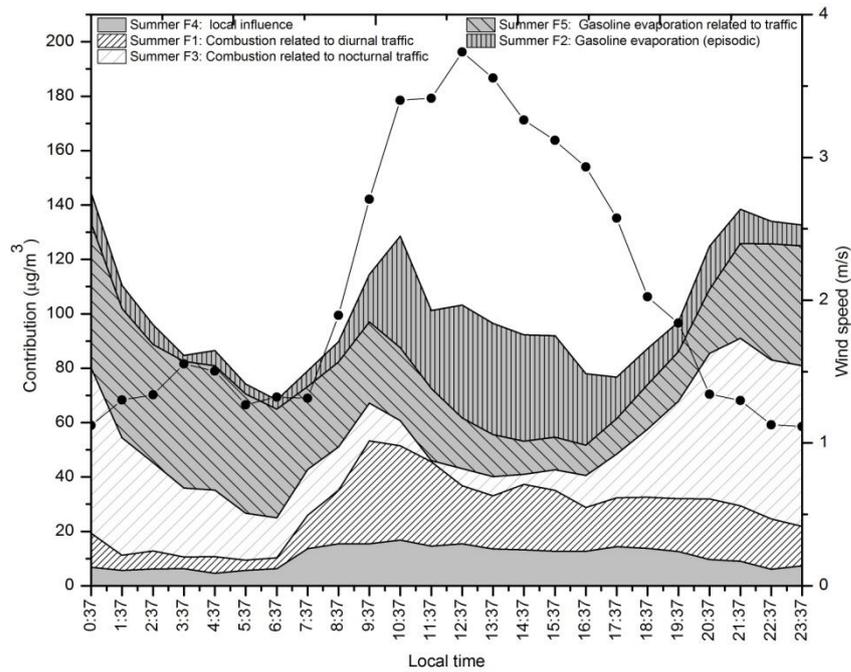


Figure 8 : Diurnal variation of sources contribution ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in summer 2011 (local time).

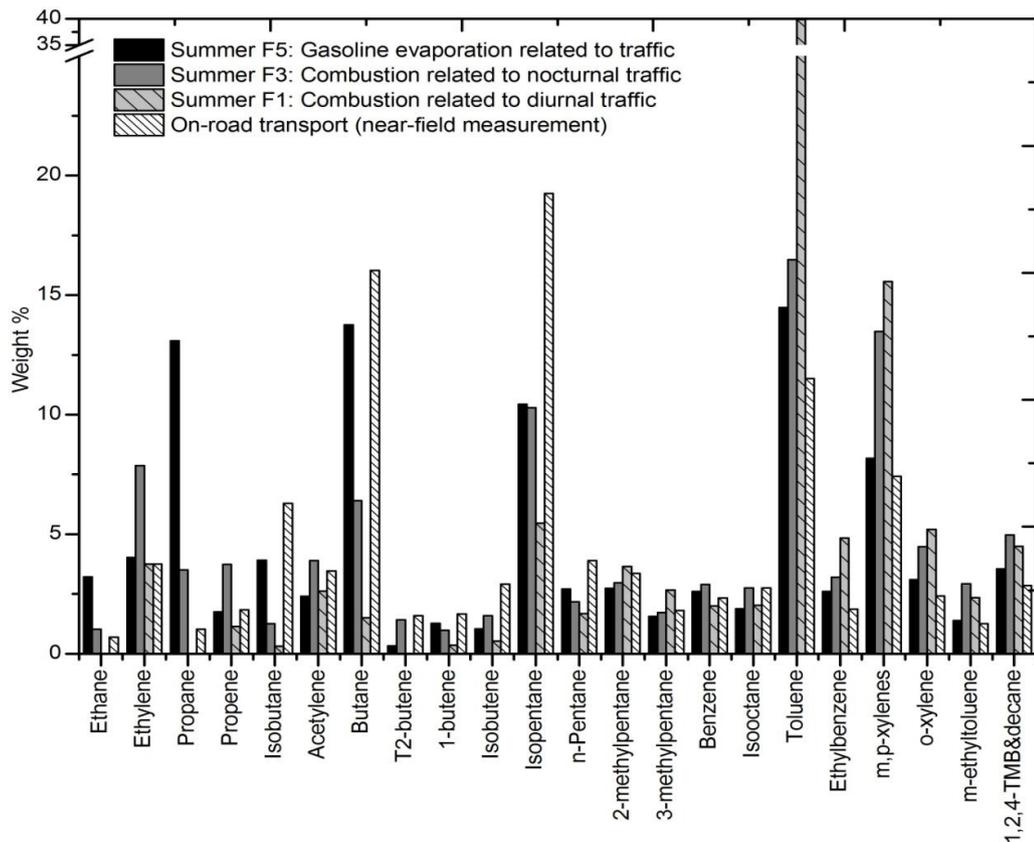


Figure 9: Source composition profiles (weight %) of gasoline evaporation (F5) and combustion related to diurnal and nocturnal traffic (F1 and F3) in summer compared to the on-road transport profile established by near field measurements (Salameh et al. 2014).

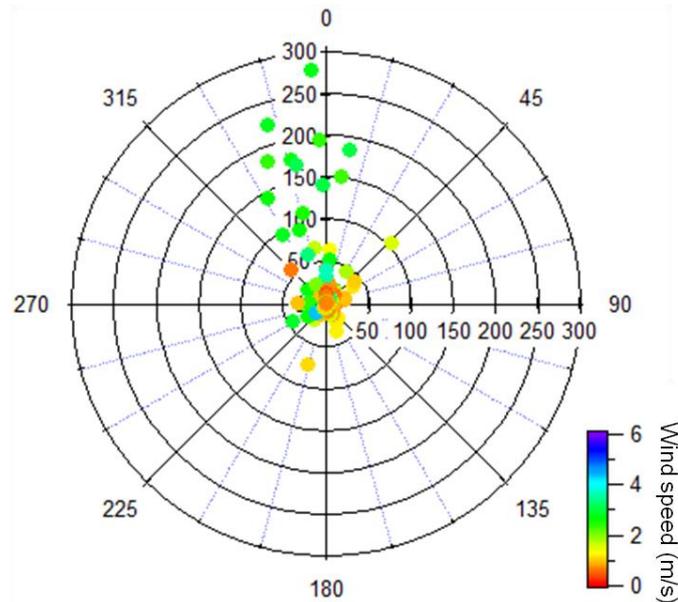


Figure 10: Pollution rose of factor 2 contribution ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in summer.

5. Similarities and differences between summer and winter results

Figure 11 summarizes the average relative contribution in weight % of each factor in winter and in summer. We found several common factors in winter and summer but their relative contribution was slightly different. For instance, the contribution of traffic related sources including the combustion and the gasoline evaporation from traffic accounted for 51% in winter and 74% in summer. Nevertheless, the episodic gasoline evaporation source contributed to 21% in winter and 16% in summer. This source was a major contributor to winter's NMHC concentrations reflecting the importance of gasoline evaporation in winter. If we consider the gasoline evaporation sources (episodic and related to traffic), we obtain a significant contribution of 43% in winter and 46% in summer.

Additional factors were found in winter but absent in summer. For instance, gas leakage due to the use of LPG in residential heating. Another factor characterizing the urban background highly contributed to winter's NMHC concentrations (18 %) mainly because of the meteorological conditions and the absence of photochemistry in winter (Salameh et al. 2014 submitted). A source characterizing the "local influence" including the biogenic emissions was exclusively found in summer since the meteorological conditions are favorable.

Based on the PMF analysis, we conclude that the main contributors to the NMHCs are the combustion and gasoline evaporation sources in summer as well as in winter. These sources are of local origin confirming what has been demonstrated previously (Salameh et al. 2014

submitted) that there is no significant influence of long range transport of air masses on the NMHC concentrations.

The contribution of the factors discussed above is dependent of the meteorological conditions in each season, therefore, care must be taken when comparing these results to the emission inventory in the next section.

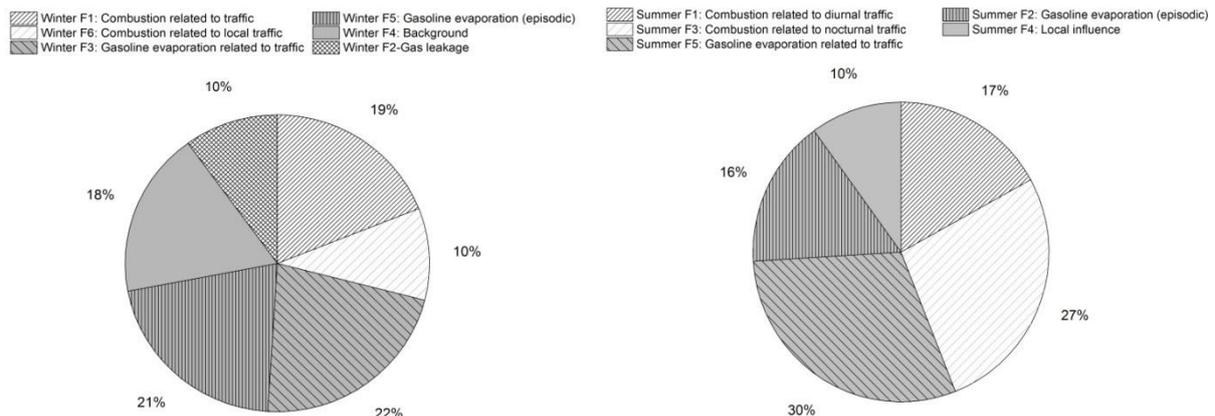


Figure 11: Sources contribution (weight %) in winter and in summer.

6. Comparison of PMF results and the emission inventory

The emissions inventory is essential for air management process as well as a fundamental input for photochemical models. Thus, it is interesting to compare these modeled contributions to the national atmospheric emission inventory, non-specified, of anthropogenic and biogenic sources, established for a base year of 2010, within the EEA/EMEP guidelines by Waked et al. (2012). The VOC total emissions in Lebanon were estimated to be 115 Gg for the year 2010. According to this inventory, transport is the main source of NMHC with a relative contribution of 67% of total emissions of VOCs. PMF results give nearly the same contribution of this sector in winter 51% and 74% in summer, but always maintained as the core contributor to NMHCs emissions. According to Waked and Afif (2012), the gasoline evaporation contribution was evaluated to be responsible of 17 % for total NMHC emissions based on gasoline consumption whereas the PMF gasoline evaporation (related to traffic) sources contributed to 22% in winter and 30% in summer. Other sources were also identified in the inventory, for instance, biogenic sources which represent 22 %, forest fires 1%, other anthropogenic sources including NMHC product source (~ 6%), residential sources including heating and power generation (~2%), power plants and industrial plants (2%) including energy production in industrial plants, industrial process cement, lime, glass, sulfuric acid,

soda ash, asphalt, food and drink (Waked et al. 2012). These sources have not been identified in the PMF-resolved profiles. It was hard to discern the biogenic source since it is not a point source.

The comparison held here is subject to several limitations. On one hand, the emission inventory is not speciated, and is associated with levels of uncertainties and it needs further improvements regarding the input data and the Lebanon-specific emission factors needs to be established (Waked et al. 2012). On the other hand, the measurement site is qualified as sub-urban and is located far from some sources, for instance, large forests representing biogenic sources. Furthermore, the emission inventory is provided on annual statistical data, on a national scale whereas the data here is obtained from a single measurement site during a shorter time regarding a non-exhaustive list of species. Therefore, long term and continuous studies integrating more than one measuring site and more specific tracers are of great interest in order to provide more reliable information.

7. Conclusion

Measurements of 67 gaseous organic carbon have been performed at a sub-urban site in Beirut for the first time by two intensive field campaigns in summer 2011 and in winter 2012 within the framework of the ECOCEM project, resulting in a large and unique database, in order to improve our understanding of their major emission sources in the area.

The USEPA PMF v3.0 was applied to the winter and summer datasets in order to identify and quantify the source contribution. Six factors were then extracted in winter and five factors in summer. Source profiles established close to the main potential emitters by near field measurements (Salameh et al. 2014) were used to identify the PMF factors.

In winter, the six NMHC emission factors consist of traffic related sources including combustion mainly related to traffic, combustion related to local traffic and gasoline evaporation from vehicles accounting for 51%. In summer, the combustion and gasoline evaporation related to traffic contributed to 74% of which 57% are nocturnal. Additionally, an episodic gasoline evaporation source originating principally from the fuel storage facility was identified in winter and in summer contributing to 21% and 16% respectively. The gas leakage mainly LPG contributes to 10% and the urban background to 18% of the ambient NMHC levels during winter. A factor characterizing local influence was identified in summer contributing to 10%. Having similar species composition profiles, we found a difficulty in discerning the combustion related to power generators, running on diesel oil, within the

combustion sources, hence, additional species (e.g. PM_{2.5} species measured with high temporal resolution) may have helped to extract this source.

Overall, the gasoline evaporation contribution (related to traffic and the episodic point source) was found to be a large contributor to the NMHC ambient concentrations: 43% in winter and 46% in summer.

Control measures should be developed to mitigate the NMHC emissions resulting from the traffic-related sources (combustion and gasoline evaporation).

Verification of the reported emission inventory for Lebanon can assist in the evaluation of future control strategy effectiveness. The comparison of the modeled results to the emission inventory shows an agreement regarding the load of the on-road mobile source, by considering the vehicle exhaust and gasoline evaporation linked to traffic, in both seasons. Nevertheless, the gasoline evaporation related to traffic is underestimated in the inventory by considering PMF summer results. Moreover, the biogenic source representing 22% of the emissions according to the emission inventory was not identified in summer.

To maximize current resources, continuous measurement of NMHC species and the implementation of ground based monitoring networks for ambient air quality monitoring and assessment are essential in order to conduct source apportionment which would be of less uncertainty and of greater help in establishing effective NMHC, ozone and PM abatement strategies in Lebanon.

Acknowledgments:

Funding for this study was obtained from Mines Douai Institution, the Lebanese National Council for Scientific Research, the Saint Joseph University (Faculty of Sciences and the Research Council), CEDRE (Coopération pour l'Évaluation et le Développement de la Recherche) and PICS n°5630 (Programme Interorganismes de Coopération Scientifique du CNRS).

References

- 1- Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T., 2009. Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Quality, Atmosphere and Health* 2, 57-67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2.
- 2- Badol, C., Locoge, N., Galloo, J.C., 2008. 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. *Sci Total Environ* 389, 29 - 440.
- 3- Blake, D.R., Rowland, F.S., 1995. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science* 269, 953-956.
- 4- 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., Perrussel, O., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish D.D., de Gouw, J.A., 2013. Emission ratios of anthropogenic VOC in northern mid-latitude megacities: observations vs. emission inventories in Los Angeles and Paris. *J. Geophys. Res.*, vol. 118, 2041 - 2057, doi:10.1002/jgrd.50059.
- 5- EMEP/EEA (2009) Air pollutant emission inventory guidebook. <http://www.eea.europa.eu>.
- 6- Friedrich, R., Obermeier, A., 1999. Anthropogenic emissions of VOCs, in: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Hewitt, C. N. (Ed.), Academic Press, San Diego, CA, USA, 1–39.
- 7- Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., Sciare, J.. 2011. Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorization. *Environ Chem* 8, 91 - 103.
- 8- Guo, H., So, K.L., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D.R. 2007. C₁–C₈ volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. *Atmospheric Environment* 41, 1456 - 1472.
- 9- Lanz, V.A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., Reimann, S., 2008. Receptor modeling of C₂–C₇ hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2313 – 2332.

- 10- Lee, E., Chan, C. K., Paatero, P., 1999. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33, 3201 - 3212.
- 11- Leuchner, M., Rappenglück, B., 2010. VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment*, Volume 44, Issue 33, 4056 – 4067.
- 12- Massoud, R., Shihadeh, A., Roumié, M., Youness, M., Gerard, J., Saliba, N., Zaarour, R., Abboud, M., Farah, W., and Saliba, N. A., 2011. Intraurban variability of PM10 and PM2.5 in an Eastern Mediterranean city, *Atmos. Res.* 101, 893 - 901.
- 13- Miller, S.L., Anderson, M.J., Daly, E.P., Milford, J.B., 2002. Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmospheric Environment* 36, 3629 - 3641.
- 14- Niedojadlo, A., Becker, K.H., Kurtenbach, R., Wiesen, P., 2007. The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modeling. *Atmospheric Environment* 41, 7108 - 7126.
- 15- Paatero, P., 1997. A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38(2), 223-242.
- 16- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* 490, 277-289.
- 17- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111 - 126.
- 18- Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., Locoge, N., 2014. 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.
- 19- Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Leonardis, T., Brioude, J., Waked, A., Locoge, N., 2014 submitted. Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics.
- 20- Sarraf, M., Larsen, B., Owaygen, M., 2004. Cost of Environmental Degradation – The Case of Lebanon and Tunisia. The World Bank Environment Department.
- 21- Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Galloo, J.C., 2009. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmos Environ* 43, 2430 - 2441.

- 22- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, inc.
- 23- Waked, A., Afif, C., 2012. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region. *Atmos Environ* 61, 446 - 452.
- 24- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C., 2012. An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88-96.
- 25- Waked, A., Seigneur C., Couvidat F., Kim Y., Sartelet K., Afif C., Borbon A., Formenti P., Sauvage S., 2013. Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmos Chem Phys* 13, 5873 - 5886.
- 26- WHO (World Health Organisation), 2000. Air quality guidelines for Europe, second edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91.
- 27- WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update. WHO, 2005.
- 28- Yuan, Z., Zhong, L., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., Louie, P.K.K., 2013. Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: Identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies. *Atmospheric Environment* 76, 162 - 172.

Conclusion

En été, cinq facteurs constituent la solution optimale des analyses PMF alors qu'en hiver une solution optimale à six facteurs a été retenue. La comparaison des facteurs PMF associés à ces deux campagnes identifie des signatures de source communes et majoritaires à savoir celle du trafic automobile et de l'évaporation du carburant. D'autres sources ont été identifiées en hiver alors qu'elles sont absentes en été notamment la source liée à la fuite de gaz utilisé dans le chauffage résidentiel et une source caractérisant le « background » urbain. En plus, la source biogénique à l'origine des concentrations mesurées en isoprène en été, mise en évidence dans le chapitre 3, n'a pas été extraite par le PMF. Elle est présente dans le facteur associée à « l'influence locale ».

Ces résultats sont en accord avec l'inventaire d'émissions local en ce qui concerne la contribution du secteur «transport routier». Toutefois, des études à long terme et des mesures sur plusieurs sites sont d'un grand intérêt afin de fournir des résultats plus représentatifs, des tendances spatio-temporelles.

CONCLUSION GENERALE

La problématique des COV reste toujours un domaine de recherche clé surtout dans l'Est de la Méditerranée où l'évaluation de la qualité de l'air reste un défi majeur.

L'objectif de mes travaux était en premier lieu, de (1) déterminer quels sont les processus déterminant les variations des concentrations ambiantes des COV sur une zone urbaine qui se veut représentative de l'Est de la Méditerranée, (2) de caractériser les sources de COV dans cette région non renseignée et, (3) d'évaluer les contributions relatives des sources de COV aux teneurs ambiantes.

Pour ce faire, deux campagnes de mesures intensives (juillet 2011 et février 2012) ont été réalisées dans le cadre du projet ECOCEM - Beyrouth sur un site sub-urbain situé sur le campus de l'Université Saint Joseph (USJ). Les données utilisées rassemblent les concentrations des indicateurs de la qualité de l'air (CO, O₃, NO_x), les paramètres météorologiques et les concentrations des COV.

Afin de couvrir une gamme de COV la plus large possible, une chaîne de mesure reposant sur l'utilisation d'un analyseur on-line TD-GC-FID a permis de mesurer plus de 70 COV de C₂ à C₉ et a été complétée par une méthode off-line par prélèvement sur des tubes actifs analysés par GC-FID-MS pour la mesure des alcanes C₆ - C₁₆, des alcènes, des composés terpéniques et aromatiques. Elle a permis de couvrir plus de 93 % des 2 mois de campagne et de collecter 500 observations pour 67 espèces par analyse on-line et 300 observations pour 55 espèces par la méthode off-line.

Les paramètres analytiques du TD-GC-FID on-line ont été optimisés pour l'obtention des meilleures performances analytiques (limites de détection et répétabilité). Pour garantir la cohérence de la base de données, l'intercomparaison menée pour les espèces communément mesurées par les deux méthodes off-line et on-line a montré des résultats satisfaisants. Une méthode d'évaluation de l'incertitude de mesure des teneurs en COV a été mise en place. Cette incertitude variait entre 4 et 27 % en été pour tous les composés à l'exception de l'octane (38%). En hiver, elle était entre 5 et 35% pour la plupart des composés à l'exception des triméthylbenzènes, isoprène, octane et heptane. Pour la méthode off-line, les incertitudes sont issues de travaux de thèse précédents (Ait-Helal, 2013). Elles variaient entre 5 et 33%.

Une analyse descriptive des teneurs mesurées à Beyrouth reportée au chapitre 3 a eu pour objet la détermination des processus majeurs contrôlant les concentrations des COV dans cette zone urbaine. Il en résulte que les conditions météorologiques et les fortes émissions locales dominées par le trafic et l'évaporation de carburants ont été les principaux processus qui contrôlent les teneurs de COV pendant les deux campagnes de mesure. Ainsi, l'influence

du transport longue distance et de la photochimie était masquée par ces fortes émissions. En termes de teneurs de COV, elles étaient plus élevées en été qu'en hiver ce qui est en opposition avec les observations menées habituellement sur des sites urbains. Par ailleurs, les teneurs estivales moyennes étaient deux fois plus élevées que celles rencontrées dans les mégapoles (Paris et Los Angeles) indiquant le caractère particulièrement pollué de la zone d'étude, le site ne se trouvant pas à proximités géographique immédiate des sources majoritaires. Le toluène, l'isopentane, le butane, les m, p-xylènes, le propane et l'éthylène étaient les COV majoritaires en été et en hiver, ces composés étant surtout liés à la combustion et l'évaporation de carburants. Toutefois, l'éthane, le propane, l'isobutane, quelques alcènes ou encore les COV à volatilité intermédiaire (COV-I) comme le dodécane, affichent des niveaux plus élevés en hiver dus à la présence de sources additionnelles de combustion comme le chauffage résidentiel.

Cette première analyse a permis d'identifier les principales sources de COV mais sans en déterminer la composition à Beyrouth. Pour combler ce manque, des mesures ont été effectuées en champs proches, à proximité des principales sources d'émissions rencontrées à Beyrouth et identifiées avec l'inventaire établi pour le Liban pour l'année 2010 (Waked et al. 2012). Le chapitre 3 présente la composition chimique ainsi obtenue de plusieurs sources comprenant : le transport routier, l'évaporation d'essence (des véhicules, des stations-service et de la zone de stockage), les groupes électrogènes et l'usage de solvants (application de la peinture sur les meubles, sur la carrosserie de véhicules et sur les revêtements architecturaux). La composition chimique du transport routier montre que ce profil ne concerne pas uniquement la combustion mais aussi l'évaporation du carburant des véhicules. Compte tenu de la méthode, il est difficile de séparer ces deux profils.

Ces résultats comparés aux données de la littérature ont montré la nécessité d'établir des profils de sources spécifiques à chaque région géographique compte tenu des réglementations mises en œuvre, des processus industriels, des matières premières utilisées, etc. Ces profils sont utiles voire essentiels pour appliquer l'approche sources-récepteur et pour évaluer l'inventaire d'émissions qui constitue un élément de base des modèles chimie-transport.

Les bases d'observation obtenues ont permis d'envisager une démarche sources-récepteur appliquée séparément aux données estivale et hivernale. A l'inverse des modèles chimie-transport, cette approche permet de remonter aux sources à partir des observations. Il s'agit notamment d'une analyse factorielle menée avec le modèle EPA/PMF3 dans le but d'identifier les profils de sources contribuant aux concentrations mesurées sur le site

récepteur. Six et cinq signatures de source ont été identifiées pour les COV mesurés respectivement lors des campagnes ECOCEM hiver et été. En hiver comme en été, les facteurs étaient dominés par les profils liés au transport routier comprenant la combustion et l'évaporation de carburants. Ils contribuaient à 51% des concentrations des COV mesurés en hiver et 74% en été. Un facteur épisodique associé à l'évaporation de carburants provenant principalement de la zone de stockage de carburants contribuait à 21% en hiver et 16% en été. En hiver, la fuite de gaz, principalement Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL), contribuait à 10% alors qu'un facteur représentant le fond urbain (urban background) contribuait à 18%. En été, la source biogénique n'était pas identifiée, cependant, un facteur caractérisant « l'influence locale » renfermant une part biogénique contribuait à 10% de concentrations mesurées.

Ces résultats ont été comparés aux données d'inventaire d'émissions pour l'année 2010 (Waked et al. 2012). La contribution du secteur « transport routier » (67%) est comparable à la somme de celle des profils modélisés « combustion liée au trafic » et « évaporation de carburants » (51 et 74%). Néanmoins, l'évaporation de l'essence liée au transport est sous-estimée dans l'inventaire (17%) comparativement aux résultats issus du PMF en été (30%). En outre, la source biogénique représentant 22% des émissions selon l'inventaire n'a pas été clairement identifiée.

Les travaux accomplis dans le cadre de cette thèse ont donc permis de caractériser la pollution en COV d'une atmosphère urbaine à l'Est de la Méditerranée, à partir d'une étude originale menée à Beyrouth. Dans l'état actuel des connaissances des sources, l'information apportée est de loin la plus complète de par la finesse de sa résolution (temps), la représentativité saisonnière et le nombre d'espèces étudiées. Les principaux déterminants des COV ont été identifiés. Ensuite, les profils des principales sources d'émission de COV ont été établis grâce à des mesures en champs proches puis identifiés à partir des observations par une approche sources-récepteur. Les résultats fournissent les contributions relatives des différentes sources en été et en hiver.

Cependant, ce travail n'est pas exhaustif et ouvre de nombreuses perspectives. D'abord, la base de données pourra être complétée par des mesures en autres polluants (par exemple, la mesure des PM_{2,5} à haute résolution temporelle). Ces derniers peuvent être traceurs de sources différentes et complémentaires de celles identifiées au travers de ce travail et, par analyse combinée avec les données de la phase gaz, confirmer nos résultats ou mettre en évidence de nouvelles sources (par exemple, la combustion des groupes électrogènes). En plus, d'autres types d'analyses de ce jeu de données pourront être menés notamment à l'aide

du modèle EPA PMF5 où les informations issues de profils des sources connus peuvent être utilisées pour contraindre le modèle.

Malgré leur rôle important en tant que précurseurs d'AOS, les études concernant les COV-I et leur impact sur la formation d'AOS à partir d'observations sur le terrain sont encore parcellaires. Une meilleure connaissance des sources et du comportement de ces espèces constitue un volet à étudier davantage.

L'inventaire d'émission a constitué une base de connaissance utile à notre étude. Ceci montre l'utilité de la mise en œuvre d'approches multiples mais complémentaires pour une compréhension plus fine des sources. De cette façon, les politiques de contrôle des émissions s'orientent vers la régulation des sources prépondérantes. Toutefois, des études à long terme et des mesures sur plusieurs sites sont d'un grand intérêt afin de fournir des résultats plus représentatifs, des tendances spatio-temporelles pour ainsi mieux caractériser la pollution atmosphérique et l'efficacité des politiques de réduction mises en place.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abu-Allaban, M., Lowenthal, D.H., Gertler, A.W., Labib, M. (2008). Sources of volatile organic compounds in Cairo's ambient air. *Environ Monit Assess* DOI 10.1007/s10661 - 008 - 0526 - 9.

Académie des Sciences, Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, Rapport de l'Académie des Sciences, n°30, octobre 1993. Editions Lavoisier technique et documentation, Paris, 1993.

ADEME, (2002). Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air : Réf. : 4307. Éditions, Paris, 2002.

Afif, C., Chélala, C., Borbon, A., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Jambert, C., Zaarour, R., Saliba, N., Perros, P.E, Rizk, T. (2008). SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport. *Air Qual Atmos Health* (2008) 1:167–178.

Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T. (2009). Statistical approach for the characterization of NO₂ concentrations in Beirut. *Air Qual Atmos Health* 2, 57–67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2.

Ait-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, Université Lille 1, Mines Douai, 2013.

Anderson, H.R. (2009). Air pollution and mortality: A history, *Atmospheric Environment*, 43(1), 142–152.

Arsene, C., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N. (2009). Sources and variability of non- methane hydrocarbons in the eastern Mediterranean. *Global NEST Journal*, 11, No 3, 333 – 340.

Atkinson, R. (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (monograph 2), 1-216.

Atkinson, R., (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. (2001). Summary of Evaluated Kinetic and

Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, 2001.

Atkinson, R. et Arey, J. (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 37 Supplement No. 2 S197–S219.

Atkinson, R. (2008). Our present understanding of the gas-phase atmospheric degradation of VOC. *Simulation and Assessment of Chemical Processes in a Multiphase Environment NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security* 2008, 1-19.

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.-C. (2004). "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis " *Analytical and Bioanalytical chemistry* 378(7): 1815 1827.

Badol, C., Locoge, N., Galloo, J.C. (2008b). 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.

Badol, C., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.C. (2008a). Using a source–receptor approach to characterise VOC behavior 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.

Baker, A.K., Beyersdorf, A.J., Doezema, L.A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I.J., Blake, D.R., Rowland, F.S. (2008). Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmospheric Environment* 42, 170–182.

Batterman, S.A., Zhang, G.Z., Baumann, M. (1998). "Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters» *Atmospheric environment* 32(10): 1647-1655.

Bon, D. M., Ulbrich, I. M., de Gouw, J. A., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, M. L., Baker, A., Beyersdorf, A. J., Blake, D., Fall, R., Jimenez, J. L., Herndon, S. C., Huey, L. G., Knighton, W. B., Ortega, J., Springston, S., Vargas, O. (2011). Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2399 - 2421.

Borbon, A., Coddeville, P., Locoge, N., Galloo, J.-C. (2004). Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. *Chemosphere* 57(8): 931.

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C. (2003b). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II: source apportionment. *Atmospheric Environment* 37, 4065–4076.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J., Guillermo, R., (2001). An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmospheric Environment* 35 (22), 3749-3760.

Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R. (2002). Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *The Science of the Total Environment* 292, 177–191.

Buzcu, B. et Fraser, M.P. (2006). Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 40, 2385–2400.

Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q., An, J. (2010). Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment* 44, 5005 – 5014.

Carter, W.P.L. (2008). Reactivity estimates for selected consumer product compounds. Center for Environmental Research and Technology, University of California Riverside, California, USA.

Cheung, K., Guo, H., Ou, J.M., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D.R. (2014). Diurnal profiles of isoprene, methacrolein and methyl vinyl ketone at an urban site in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 84, 323–331.

Civan, M.Y., Kuntasal, O., Tuncel, G. (2012). Contribution of VOCs to Ozone Formation in Bursa atmosphere. *Science and Engineering Journal* 2 (1), 34-40.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencser, A., Maenhaut, W. (2004). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment* 38, 4093-4098.

D'Angiola, A, Von Schneidmesser, E, Granier, C, Law, KS, Monks, P (2011). 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).

de Blas, M., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza, J. (2011). Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection as complementary systems. *Science of the Total Environment* 409 (24), 5459-5469. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.072.

de Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C., Fall, R. (2003). Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 223–224, 365–382.

Derwent, R., Jenkin, M., Saunders, S., Pillings, M. (1998). Photochemical creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric environment* 32. n°15, 2429-2441.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Pilling, M.J. (2009). Reactivity scales as comparative tools for chemical mechanisms: SAPRC vs. MCM.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Utembe, S.R., Shallcross, D.E., Murrells, T.P., Passant, N.R. (2010). Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Science of the Total Environment* 408, 3374–3381.

Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., Gallo, J.C. (2011). Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 983 - 90. doi: 10.1039/c0em00354a.

Doherty, RE (2000). A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: part 1- historical background; carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. *Environ Forensics* 1, 69–81.

Doskey, P.V., Fukui, Y., Sultan, M., Al Maghraby, A., Taher, A. (1999). Source profiles for non methane organic compounds in the atmosphere of Cairo, Egypt. *J Air Waste Manage Assoc* 49(7), 814–822.

Duffy, B.L., Nelson, P.F., Ye, Y., Weeks, I.A. (1999). Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmos Environ* 33, 291–307.

Durana, N., Navazo, M., Gómez, M.C., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J. (2006). Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources. *Atmospheric Environment*, 40 (16), 2860-2872.

EMEP/EEA, 2009. Air pollutant emission inventory guidebook. www.eea.europa.eu.

EPA SPECIATE Data Browser. <http://cfpub.epa.gov/si/speciate>

Fernandez-Martinez, G., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., Fernandez-Fernandez, E. (2001). Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations. *Atmospheric Environment* 35, 5823-5831.

Filella I., et Peñuelas J. (2006). Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmospheric Environment* 40, 7752 – 7769.

Finlayson-Pitts, B.J., et Pitts, J.N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere, theory, experiments, and applications. Academic Press, San Diego, CA.

Fujita, E.M. (2001). Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *The Science of the Total Environment* 276, 171-184.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., Sciare, J. (2011). Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorization. *Environ. Chem.*, 8, 91-103.

Gentner, D.R., Harley, R.A., Miller, A. M., Goldstein, A. (2009). Diurnal and Seasonal Variability of Gasoline-Related Volatile Organic Compound Emissions in Riverside, California. *Environmental science & technology* 43, no. 12.

Goldstein, A. H. et Galbally, I. E. (2007). Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 1514–1521, doi: 10.1021/es072476p.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., Sciare, J. (2011). Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis. *Environ. Chem.*, 8, 74-90.

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., Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100, 8873–8892.

Guo, H., Wang, T., Blake, D.R., Simpson, I.J., Kwok, Y.H., Li, Y.S. (2006). Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 40, 2345–2359.

Hakola, H., Hellen, H., Laurila T. (2006), Ten years of light hydrocarbons (C2-C6) concentration measurements in background air in Finland, *Atmospheric Environment*, 40, 3621-3630.

Hellén, H. (2006). Sources and concentrations of volatile organic compounds in urban air. Finnish Meteorological Institute, Helsinki.

Hellén, H., Hakola, H., Reissell, A., Ruuskanen, T.M. (2004). Carbonyl compounds in boreal coniferous forest air in Hyytiälä, Southern Finland, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(7), 1771–1780, doi:10.5194/acp-4-1771-2004..

Hellen, H., Tykkä, T., Hakola, H. (2012). Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmospheric Environment* 59 (0), 59-66.

Hoekman, S. K. (1992). Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasoline. *Environmental Science and Technology* 26, 1206–1216.

Hopke, P.K. (2000). A guide to positive Matrix Factorization. EPA Workshop proceedings materials from the workshop on UNMIX and PMF as applied to PM2.5, US-EPA.

Hopke, P.K. (2003). "Recent developments in receptor modeling." *Journal of Chemometrics* 17: 255-265.

Hopke, P.K., Ed. (1985). *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. New York.

Hopke, P.K., Ed. (1991). Chapter 1 an Introduction to Receptor Modeling, Data Handling in Science and Technology, Elsevier.

Hoshi, J-Y., Amano, S., Sasaki, Y., Korenaga, T. (2008). Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo. *Atmospheric Environment* 42, 2383–2393.

Hsieh, C.C., Horng, S.H., Liao, P.N. (2003). Stability of Trace-Level Volatile Organic Compounds Stored in Canisters and Tedlar bags. *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 3, No. 1, pp.17-28.

Inomata, S., Tanimoto, H., Kato, S., Suthawaree, J., Kanaya, Y., Pochanart, P., Liu, Y., Wang, Z. (2010). PTR-MS measurements of non-methane volatile organic compounds during an intensive field campaign at the summit of Mount Tai, China, in June 2006. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7085–7099.

Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., Von Savigny, C., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Moubasher, H. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmos Environ* 45, 1223–1235.

Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., De Castro, Vasconcellos, P., Telles de Oliva, Tavares, T., Artaxo, P. (2000). Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment* 34, 4063 – 4072.

Khoder, M.I. (2007). Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment* 41, 554–566.

Klöpffer, W. et Wagner, B.O. (2007). *Atmospheric Degradation of Organic Substances: Persistence, Transport Potential, Spatial Range*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-31606-9.

Kroll, J. et Seinfeld, J. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42, 3593–3624.

Le Cloirec P., (1998). Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Colet, Condé sur Noireau, 734p.

Lee, A., Goldstein, A.H., Kroll, J.H., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (2006). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *Journal of Geophysical Research*, vol. 111, D17305, doi:10.1029/2006JD007050.

Lee, E., Chan, C. K., Paatero, P. (1999). Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33, 3201 - 3212.

Lee, S. C., Chiu, M.Y., Ho, K.F., Zou, S.C., Wang, X. (2002). Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere* 48, 375 – 382.

Lelieveld, J., Hoor P., Jöckel, P., Pozzer, A., Hadjinicolaou, P., Cammas, J.P., Beirle, S. (2009). Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region. *Atmos Chem Phys* 9, 1393–1406.

Leuchner, M. et Rappenglück, B. (2010). VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment* 44, 4056 – 4067.

Levy, H. (1971). Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science* 173, 141-143.

Li, Z., Ellen, A. Ratliff, E.A., Sharkey, T.D. (2011). Effect of Temperature on Postillumination Isoprene Emission in Oak and Poplar. *Plant physiology* 155, 1037–1046.

Liakakou, E., Bonsang, B., Williams, J., Kalivitis, N., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N. (2009). C₂ - C₈ NMHCs over the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry. *Atmospheric Environment* 43, 5611 – 5621.

Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, Ch., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N. (2007). Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmospheric Environment* 41: 1002-1010.

Ling, Z.H., Guo, H., Cheng, H.R., Yu, Y.F. (2011). Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China. *Environmental Pollution* 159, 2310-2319.

Liu, C., Xu, Z., Du, Y., Guo, H. (2000). Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China. *Atmospheric Environment* 34, 4459 – 4466.

Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D. (2008). Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmospheric Environment* 42, 6247–6260.

MacDonald, R. C. et Fall, R. (1993). Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere. *Atmospheric Environment, Part A*, 27, 1709-1713.

Massoud, R., Shihadeh, A., Roumié, M., Youness, M., Gerard, J., Saliba, N., Zaarour, R., Abboud, M., Farah, W., Saliba, N.A. (2011). Intraurban variability of PM10 and PM2.5 in an Eastern Mediterranean city. *Atmos Res* 101, 893–901.

Ministère de l'Environnement - Liban (2005). MOE/EU/NEAP, 2005 National Environmental Action Plan, unpublished, Air Quality Chapter.

Ministère de l'Environnement du Liban (2011). Seconde communication nationale à la CCNUCC.

Muezzinoglu, A., Odabasi, M., Onat, L. (2001). Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 35, 753-760.

Müller, J-F. (1992). Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research*, 97, 3787-3804.

Na, K., Kim, Y.P., Moon, I., Moon, K.C. (2004). Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere. *Chemosphere* 55, 585–594.

Nations Unies: Département des Affaires Sociales et Économiques, Perspectives de l'urbanisation de la population mondiale, 2011.

Nguyen, H.T., Kim, K-H., Kim, M-Y. (2009). Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea. *Journal of Hazardous Materials* 161, 163 – 174.

Olson, D.A., Hammond, D.M., Seila, R.L., Burke, J.M., Norris, G.A. (2009). Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. *Atmospheric Environment* 43, 5647–5653.

OMS (Organisation Mondiale de la Santé) (2000a). Air quality guidelines for Europe, second edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91.

OMS (Organisation Mondiale de la Santé) (2000b). Guidelines for Air Quality: Chapter 3, Health Based Guidelines" Geneva.

Owen, S.M., Harley, P., Guenther, A., Hewitt, C.N. (2002). Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species. *Atmospheric Environment* 36, 3147–3159.

Özden, Ö., Döğeroğlu, T., Kara, S. (2008). Assessment of ambient air quality in Eskişehir, Turkey. *Environment International* 34, 678–687.

Paatero, P. (1997). "A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38(2): 223-242.

Paatero, P. and Hopke, P. K. (2002). "Utilizing wind direction and wind speed as independent variables in multilinear receptor modeling studies." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60(1-2).

Paatero, P. and Tapper, U. (1994). "Positive Matrix Factorization : a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." *Environmetrics* 5: 111-126.

Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.H., Ramadan, Z. (2002). "Understanding and controlling rotations in factor analytic models." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60(1-2).

Paatero, P., Hopke, P.K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* 490, 277-289.

Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., Seinfeld, J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmos. Environ.*, 26, 2269-2282.

Parra, M.A., Elustondo, D., Bermejo, R., Santamaría, J.M. (2009). Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain. *Science of the total environment* 407, 999-1009.

Passant, N. R. (2002). Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, Report No. AEAT/ENV/R/0545 Issue 1.

Qin, Y., Walk, T., Gary, R., Yao, X., Elles, S. (2007). C₂–C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA—Seasonal trends and diurnal characteristics. *Atmospheric Environment* 41, 6018–6032.

Ras, M.R., Borrull, F., Marce, R.M. (2009). Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3, 2009.

Rasulov, B., Huve, K., Bichele, I., Laisk, A., Niinemets, U. (2010). Temperature response of isoprene emission in vivo reflects a combined effect of substrate limitations and isoprene synthase activity: a kinetic analysis. *Plant Physiology* 154 (3):1558-1570.

Reff, A., Eberly, S. I., Bhave, P. V. (2007). Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods, *J Air Waste Manag Assoc*, 57, 146–154.

Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M., Locoge, N. (2009). "Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air." *Journal of chromatography A* 1216: 8642-8651.

Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., Locoge, N., 2014. 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.

Saliba, N. A., Kouyoumdjian, H., Roumié, M. (2007). Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} in Beirut, *Atmos. Environ.*, 41, 6497– 6509.

Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Galloo, J.C. (2009). Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmospheric Environment* 43, 2430 – 2441.

Seila, R.L., Main, H.H., Arriaga, J.L., Martinez, G., Ramadam, A.B. (2001). Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *The Science of the Total Environment* 276, 153-169.

Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, inc.

Seinfeld, J.H. et Pankow, J.F. (2003). Organic Atmospheric Particulate Material. *Annual Review of Physical Chemistry* 54 (1), 121-140.

So, K.L. et Wang, T. (2004). C₃ – C₁₂ non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity. *Science of the Total Environment* 328, 161 – 174.

SoER (2010). *Lebanon State of the Environment Report*. Ministère de l'Environnement, Beirut, Liban. Chapter 4: Air Quality.

Srivastavaa, A., Sengupta, B., Dutta, S.A. (2005). Source apportionment of ambient VOCs in Delhi City. *Science of the Total Environment* 343, 207-220.

Suthawaree, J., Tajima, Y., Khunchornyakong, A., Kato, S., Sharp, A., Kajii, Y. (2012). *Atmospheric Research* 104-105, 245–254.

Tan, J-H., Guo, S-J., Ma, Y-L., Yang, F-M., He, K-B., Yu, Y-C., Wang, J-W., Shi, Z-B., Chen, G-C. (2012). Non-methane Hydrocarbons and Their Ozone Formation Potentials in Foshan, China. *Aerosol and Air Quality Research* 12, 387–398.

Tranchant, J. (1982). *Manuel de chromatographie en phase gazeuse*. Ed. Masson, 3ème édition, Paris, 504 p.

Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobniski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neininger, B., Theloke, J. (2003). Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, D17, 8564.

- 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., Bloemen, H., Wählén, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science* 39, 827–849.
- Waked, A., Afif, C., Seigneur, C. (2012). An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon. *Atmospheric Environment* 50, 88-96.
- Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P., Sauvage, S. (2013). Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer. *Atmos Chem Phys* 13, 5873 - 5886.
- Wang, B., Shao, M., Lu, S.H., Yuan, B., Zhao, Y., Wang, M., Zhang, S. Q., Wu, D. (2010). Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5911–5923.
- Wang, Y., Ren, X., Ji, D., Zhang, J., Sun, J., Wu, F. (2012). Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007. *Journal of Environmental Sciences* 24(1), 95 – 101.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Fujita, E.M. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35, 1567-1584.
- Yamamoto, N., Okayasu, H., Murayama, S., Mori, S., Hunahashi, K., Suzuki, K. (2000). Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system. *Atmospheric Environment* 34, 4441 – 4446.
- Yang, K-L., Ting, C-C., Wang, J-L., Wingenter, O.W., Chan, C-C. (2005). Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan. *Atmospheric Environment* 39, 3221 – 3230.
- Yassaa, N., Meklati, B.Y., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Ciccioli, P. (2001). Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmospheric Environment* 35, 787-801.
- Zheng, J., Yu, Y., Mo, Z., Zhang, Z., Wang, X., Yin, S., Peng, K., Yang, Y., Feng, X., Cai, H. (2013). Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in

manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment* 456–457, 127–136.

Zheng, J., Zhang, L., Che, W., Zheng, Z., Yin, S. (2009). A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment. *Atmospheric Environment* 43 (32), 5112 - 5122, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.060.

LISTE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Situation géographique de la ville de Beyrouth à l'est de la Méditerranée. Méditerranée.....	13
Figure 1-1 : Variation horaire du trafic routier à Beyrouth (% de la valeur quotidienne) (Waked et al., 2012).	27
Figure 1-2 : Structure de l'isoprène et de quelques terpènes.....	30
Figure 1-3 : Sources et puits des polluants atmosphériques.....	31
Figure 1-4 : Formation de l'ozone en présence de COV.....	36
Figure 1-5: Mécanismes de formation des AOS (Seinfeld et Pankow 2003).....	41
Figure 1-6 : Evolution de la hauteur de la CLA au cours de la journée. (extrait du Rapport de l'Académie des Sciences, 1993).	45
Figure 1-7 : Schéma synthétique de la formation d'une brise de mer et d'une brise de terre.	47
Figure 1-8 : Exemple de chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en mode on-line (Perkin-Elmer) (TD: Thermo-désorption, MFC: Régulateur de débit massique, GC: chromatographie en phase gazeuse, FID: Flame-ionization detector) (Qin et al., 2007).....	55
Figure 1-9 : Schéma de fonctionnement d'un PTR-MS.....	57
Figure 1-10 : Dispositif de prélèvement par canister	58
Figure 1-11 : Les badges	63
Figure 1-12 : Principe du tube passif axial.....	64
Figure 1-13 : Principe du tube passif radial	64
Figure 1-14 : Principe du tube actif.....	65
Figure 1-15: Différents modèles sources-récepteur applicables en fonction de la connaissance préalable des sources d'émissions (Viana et al., 2008). Les modèles statistiques sont caractérisés par des caractères italiques et des flèches en pointillé.....	68
Figure 2-1: Quelques appareils installés entre autres le TD-GC-FID.	76
Figure 2-2: Schéma du préleveur SyPAC avec les tubes actifs (à gauche) et les cartouches de DNPH (à droite). Le schéma de principe se trouve à droite de la figure.	77
Figure 2-3: Détermination du volume de perçage du piège utilisé pendant les campagnes de mesure pour l'éthylène et l'acétylène.....	79
Figure 2-4: Paramètres analytiques durant la campagne hivernale.	80
Figure 2-5: Corrélation entre tubes actifs (off-line) et TD-GC-FID (on-line) pour quelques COV en hiver (à gauche) et en été (à droite), (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	87
Figure 2-6: Prélèvement par canister et analyse sur le TD-GC-FID	94

Figure 2-7: Comparaison TD-GC-FID on-line et canisters.	95
Figure 3-1: Carte de l'agglomération de Beyrouth et localisation du site de mesure.	100
Figure 3-2: Emplacement du site de mesure (carré rouge) sur le Campus des Sciences et Technologies de l'Université Saint-Joseph de Beyrouth.	100
Figure 5-1 : Logigramme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude.	178
Figure 5-2 : Représentation graphique de Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs – Détermination du nombre de facteur optimal en été.	179
Figure 5-3 : Représentation graphique de Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs – Détermination du nombre de facteur optimal en hiver.	179

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Recommandations de l'OMS pour les BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	21
Tableau 1-2 : Valeurs limites pour l'ozone troposphérique	22
Tableau 1-3 : Principaux oxydants atmosphériques et leur temps d'activité.	31
Tableau 1-4 : Réactivité PCOP et MIR des différentes familles de composés organiques volatils (Derwent et al., 2009 ; Carter 2008).....	39
Tableau 1-5 : Potentiel de formation d'AOS (PAOS) calculé par rapport au toluène (toluène = 100) (Derwent et al., 2010).	42
Tableau 1-6 : Durée de vie de quelques COV au regard de différents oxydants atmosphériques (Atkinson, 2000, Atkinson et al., 2001, Atkinson et Arey, 2003).....	44
Tableau 1-7 : Mesure des COV dans le monde.....	51
Tableau 1-8 : Description et propriétés des différents types d'adsorbant couramment utilisés (Ras et al., 2009)	61
Tableau 2-1 : Concentrations et incertitudes associées aux composés de la bouteille étalon..	81
Tableau 2-2 : Liste de COV mesurés par le TD-GC-FID on-line lors des campagnes de mesure réalisées à Beyrouth.....	83
Tableau 2-3 : Limite de détection (LD) et coefficient de variation (CV) pour plusieurs injections successives de la NPL pendant les 2 campagnes de mesure.	85
Tableau 2-4 : Corrélation entre tubes actifs et TD-GC-FID en été.....	88
Tableau 2-5 : Corrélation entre tubes actifs et TD-GC-FID en hiver.	89
Tableau 2-6 : Incertitude globale de la mesure.	92
Tableau 3-1 : Liste des sources de COV potentielles pour le site récepteur.....	103
Tableau 3-2 : Teneurs en ozone, monoxyde de carbone et en NO _x (en ppbv) en été et en hiver.	106
Tableau 4-1 : Nombre de prélèvements effectués pour chaque type de sources.....	106
Tableau 5-1 : Rapport signal/bruit et pourcentage de données remplacées des différentes espèces mesurées lors des campagnes ECOCEM été et hiver. Les espèces pour lesquelles la valeur du rapport signal/bruit est en italique gras et soulignée ont été pondérées en multipliant leurs incertitudes par 3.	106

RÉSUMÉ

Les COV jouent un rôle prépondérant dans les problématiques liées à la pollution atmosphérique puisqu'ils sont des précurseurs de polluants secondaires comme l'ozone, le peroxyacélnitrate et les aérosols organiques secondaires entraînant des effets néfastes sur le climat, l'environnement et la santé. Afin de mettre en place des stratégies efficaces de contrôle de la qualité de l'air, il est nécessaire d'identifier les sources d'émissions de COV, de déterminer leur composition chimique et leur contribution aux teneurs ambiantes.

Actuellement, à l'Est du bassin méditerranéen, ce type d'études reste limité et l'évaluation de la qualité de l'air reste un défi majeur. Ces travaux présentent la première caractérisation détaillée des COV au Liban, situé à l'Est de la mer Méditerranée. La méthodologie s'appuie sur deux campagnes de mesures intensives (juillet 2011 et février 2012) qui ont été réalisées dans le cadre du projet ECOCEM-Beyrouth sur un site sub-urbain. Plus de 70 COV de C2 à C16 ont été mesurés. Tout d'abord, nous avons identifié les principaux déterminants des COV. Ensuite, nous avons établi les profils des principales sources d'émission de COV par des mesures en champs proches. Enfin, nous avons identifié les sources d'émissions de COV, en se basant sur les profils établis préalablement, et estimé leur importance relative, en été et en hiver, par application du modèle sources-récepteur PMF. En hiver comme en été, les facteurs étaient dominés par les profils liés au transport routier comprenant la combustion et l'évaporation de carburants. Ces résultats sont en accord avec l'inventaire d'émissions local en ce qui concerne la contribution du secteur «transport routier».

Mots-clés: Composés Organiques Volatils (COV); profil des sources; Positive Matrix Factorization (PMF); pollution atmosphérique urbaine; Est de la Méditerranée.

ABSTRACT

The atmospheric pollution related to the VOC still maintains a great interest since these species contribute to the formation of tropospheric ozone, peroxyacetylnitrate and secondary organic aerosols resulting in negative impacts on human health, climate and on the environment. In order to apply efficient control strategies, there is a need to identify the VOC emission sources, to determine their speciation and their contribution to VOC ambient levels. To date, there is a paucity of data regarding the VOC in the Middle East region (MEA) due to a lack of ground-based measurements leading to insufficient evaluation of air pollution in this region. In this work, we report the results of the first study regarding VOC in Lebanon, a developing country in the MEA region. The study is based on two intensive field measurement campaigns within the frame of the Emission and Chemistry of Organic Carbon in the East Mediterranean, Beirut (ECOCEM-Beirut) project conducted during summer 2011 and winter 2012 at a sub-urban site. Over 70 VOC from C2 to C16 have then been measured. First, we provide insights on the factors controlling VOC distribution. Then, VOC source profiles were determined with field measurements close to the main potential emitters. Finally, we identified the VOC factors, based on the sources profiles established previously, and quantified their relative contribution according to the season, by implementing the source receptor model PMF. The major sources were traffic-related emissions (combustion and gasoline evaporation) in winter and in summer. The modeled results showed an agreement with the local emission inventory regarding the load of the on-road mobile source.

Keywords: Volatile Organic Compounds (VOC); source profiles; Positive Matrix Factorization (PMF); urban air pollution; Eastern Mediterranean.