



FRANCIPOL: Impact de la pollution longue distance sur les particules et leurs précurseurs gazeux à Paris et Ile-de-France

FRANCIPOL: Impact of long-range transport on particles and their gaseous precursors in Paris and its region

Programme PRIMEQUAL-2

Rapport de fin de contrat

Rédacteurs du présent rapport :

Valérie Gros, Jean Sciare, Alexia Baudic (LSCE)
Amandine Rosso, Olivier Sanchez, Hervé Petetin (AIRPARIF)

LSCE
Orme des Merisiers, Bat 701
91191 Gif-sur-Yvette

Valérie Gros
valerie.gros@lsce.ipsl.fr

Date : 28/06/2013
(révisé le 17/04/2014)

N° de contrat : Q.1-0007060
Date du contrat : 29/12/2009
Fin du contrat : 29/06/2013

Tuteur : Paolo Laj

En plus des auteurs de ce rapport, les personnes suivantes ont également participé aux travaux présentés ici :

Roland Sarda-Estève (LSCE): responsable technique des mesures au LHVP

Nicolas Bonnaire (LSCE) : responsable des prélèvements à la station de Crouy

Tiphaine le Priol (LSCE) : Suivi qualité du PTR-MS (février-juin 2010)

Cerise Kalogridis (LSCE) : traitement des données PTR-MS par Python

Jean-Eudes Petit (LSCE) : Mesures gaz hydrosolubles (Décembre 2010 -Février 2011)

Véronique Gherzi (Airparif) : responsable du projet PARTICULES à Airparif

Hanitriniala Ravelomanantsoa (LHVP) : suivi journalier des mesures au LHVP

Thomas Chaigneau (LHVP) : Analyses GC-MS cartouches Crouy

Laurent Martinon (LEPI) : suivi journalier des mesures au LHVP

Nous souhaitons vivement remercier

MM. Squinazzi et Le Moullec pour l'accueil des mesures au LHVP ainsi que les personnes ayant participé à la logistique des mesures

Paolo Laj pour le suivi du projet

PRIMEQUAL, CNRS, CEA, la région Ile de France (DIM-santé et DIM R2DS), ACTRIS et DIM R2DS pour leur soutien financier

TABLE DES MATIERES

Résumé	5
Abstract.....	6
Note de synthèse	7
I. Contexte.....	17
I.1. Contexte général de l'étude	17
I.2. Le programme AIRPARIF-LSCE « Particules »	17
I.3. Le rôle des précurseurs gazeux dans la pollution particulaire en région Ile-de-France :	18
II. Objectifs généraux du projet.....	19
III. Méthodologie.....	20
III. 1. Mesures	20
III.1.1. Sites de mesure	20
III.1.2. Synthèse des analyses mises en œuvre sur les sites de mesure	21
III.2. Mesures des composés organiques volatils (COV)	22
III.2.1. Mesures par PTR-MS au LHVP	22
III.2.2. Mesures COV par prélèvements cartouches (Crouy) et analyses GC-MS (LHVP) et intercomparaison avec PTR-MS	25
III. 3. Mesures des composés inorganiques	25
III.3.1. Contexte et choix des techniques de mesures	25
III.3.2. Mesure de l'ammoniac (AiRRmonia).....	25
III.3.3. Mesure de l'acide nitrique, sulfure de dioxyde (WAD-IC).....	26
III.3.4. Mesure de Black Carbon aux stations urbaines/rurales.....	27
III. 4. Modèle.....	28
III.4.1. Plate-forme de simulation ESMEALDA.....	28
III.4.2. Emissions de COVNM au sein du système ESMEALDA.....	31
IV. Résultats.....	33
IV.1. COV	33
IV.1.1. Sources de COV.....	34
IV.1.1.1. Identification et quantification des sources de COV à Paris.....	34
IV.1.1.2. Contribution des sources de COV à Paris.....	43
IV.1.1.3. Comparaison avec l'inventaire d'émissions local AIRPARIF (2005)	44
IV.1.2. Variabilité temporelle.....	46

IV.1.3. Apport continental versus émissions locales	66
IV.1.4. Conclusions et perspectives sur le système ESMEALDA.....	81
IV.2. Espèces gazeuses Inorganiques (SO ₂ , NH ₃ , HNO ₃).....	82
IV.2.1. Dioxyde de soufre (SO ₂)	82
IV.2.2. Ammoniac (NH ₃)	86
IV.2.3. Acide nitrique (HNO ₃).....	92
IV.2.4. Conclusions générales et implications sur le régime chimique à Paris	93
V. Liens FRANCIPOL-PARTICULES	95
V.1. Evaluation d'Esmeralda	95
V.1.1. Comportement connu des PM mais quid de leur spéciation ?.....	95
V.1.2. Composition chimique des PM _{2.5} modélisée.....	96
V.1.3. Importance des compensations d'erreur	99
V.1.4. Conclusion et apport des facteurs environnementaux.....	100
V.1.5. Estimation de la contribution des sources aux concentrations de PM _{2.5} à partir des sorties du modèle	101
V.2. Estimation des sources et de l'origine géographique du « Black Carbon » à partir des données d'observation du programme FRANCIPOL.....	103
Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation et transfert pour les politiques publiques	107
Partenariats mis en place, projetés, envisagés	107
Références.....	108
Valorisation	113

Résumé

200 mots environ

Ce projet se place dans le contexte du dépassement régulier des normes EU du niveau de particules en région Ile de France. Il avait pour objectif de caractériser les sources et l'origine (locale ou importée) des précurseurs gazeux (organiques et inorganiques) des particules à travers un an de mesures innovantes et en « temps réel » (COV, HNO₃, SO₂ et NH₃) et leur modélisation via le système de modélisation Esmeralda, exploité pour la prévision de la qualité de l'air en Ile de France et qui utilise le modèle de chimie-transport CHIMERE.

Pour les COV, une étude de caractérisation des sources (par approche modèle source-récepteur) a suggéré qu'environ 50% étaient dus au trafic routier (donc principalement d'origine locale/régionale) tandis que la source principale dans l'inventaire d'émissions d'AIRPARIF est celle liée aux solvants. Une source à plus grande échelle (biogénique/secondaire) a été mise en évidence pour les composés oxygénés. Pour l'ammoniac dominé par les sources liées aux activités agricoles régionales, une source trafic significative, actuellement non prise en compte dans le modèle, a été mise en évidence. Une contribution locale/régionale de près de 70% a été calculée expérimentalement pour le SO₂. Enfin, il a été montré que HNO₃ est principalement formé localement par photochimie à partir des oxydes d'azote issus du trafic routier.

Les comparaisons mesures-modèles pour chacune de ces espèces ont permis d'identifier les forces et les faiblesses du système Esmeralda et de proposer des voies d'amélioration.

Le lien avec le projet PARTICULES a montré la quasi-indépendance entre les particules d'origine secondaires mesurées à Paris (issues à 75% de l'import donc des émissions de précurseurs gazeux en région amont) et les précurseurs gazeux locaux qui, eux, vont conduire à la formation de polluants secondaires en aval de Paris. Néanmoins, la mesure conjointe des composants de l'aérosol et des précurseurs semble essentielle afin de comprendre et identifier les voies d'amélioration des inventaires des émissions et des modèles de chimie-transport. En particulier, cela aidera à mieux contraindre les émissions primaires (des particules et des précurseurs gazeux et) et les modèles via la prise en compte des mécanismes de formation et transformation des aérosols d'origine primaire ou secondaire.

Mots-clés :

Pollution atmosphérique, Composés organique volatils, Ammoniac, Dioxyde de soufre, Acide nitrique

Abstract

Approximately 200 words

The project is within the framework of the air quality study in Paris and its region (Ile de France), where levels of EU regulated particulates are regularly overtaken. Its main objective was to characterize sources and origins (local or imported) of gaseous precursors (organics and inorganics) from particulate matter. It was based on one-year near-real time innovative measurements of compounds (VOC, HNO₃, SO₂ and NH₃) and their modelisation with Esmeralda, the system used for Ile de France air quality prediction (based on the chemistry-transport model CHIMERE).

For VOCs, a source-receptor approach has suggested that almost 50% were issued from traffic activities (therefore of local origin) whereas the main source in the local emission inventory is due to solvent activities. A larger scale source (biogenic and mainly secondary from imported pollution) has been pointed out for oxygenated compounds. For ammoniac (NH₃) which is dominated by agriculture emissions, a significant traffic source has been pointed out, a source which is currently not included in the model. A local/regional contribution of about 70% has been experimentally estimated for SO₂. Finally, it was shown that HNO₃ is mainly locally produced (from photochemical reactions involving nitrogen oxides compounds issued from traffic emissions).

Comparisons between observations and model results have led to the identification of several strengths and weakness of the Esmeralda system and to improvements propositions.

The link with the PARTICULES project has shown that particulate of secondary origin measured in Paris are mostly due to imported pollution (75%) and therefore dependent from precursors emitted upwind from Paris and almost independent from locally emitted gaseous precursors (which themselves will lead to secondary pollution downwind from Paris). Nevertheless, co-located measurements of the aerosol chemical composition and their gaseous precursors seem important to help understanding and identifying ways of improvements of emission inventories and chemistry-transport models. It will especially help better constraining primary emissions (of particles and gaseous precursors) and models through the improvements of formation and transformation of primary and secondary aerosols mechanisms.

Key words : Atmospheric pollution, Volatile Organic Compounds, Ammoniac, Sulfur dioxide, Nitric Acid

Note de synthèse

- ***Destinée aux utilisateurs et gestionnaires publics***
- *A rédiger en français et en anglais*
- *Environ 2-3 pages*

Merci de rédiger l'ensemble de cette partie de manière à ce qu'elle soit aisément compréhensible par un utilisateur non spécialiste.

FRANCIPOL: Impact de la pollution longue distance sur les particules et leurs précurseurs gazeux à Paris et Ile de France

Programme PRIMEQUAL

**Nom du responsable scientifique du projet
Valérie Gros (LSCE)**

Noms des autres partenaires scientifiques bénéficiaires

Jean Sciare (LSCE)

Amandine Rosso (AIRPARIF)

Olivier Sanchez (AIRPARIF)

Hanitriniala Ravelomanantsoa (LHVP)

Laurent Martinon (LEPI)

Contexte général

Ce projet se place dans le contexte général des études de qualité de l'air à Paris et sa région et en particulier il s'intéresse aux origines du problème récurrent de dépassement des normes EU du niveau de particules en Ile de France. En effet, la totalité des franciliens (soit 11,7 millions de personnes) sont concernés par un dépassement du seuil d'objectif qualité des particules fines (PM_{2.5}, particules de diamètre inférieur à 2.5 µm) [La qualité de l'air en Ile de France en 2012, rapport AIRPARIF, 2013]. De plus, les normes réglementaires sont régulièrement dépassées dans les sites proches du trafic (ce qui engendre un contentieux avec l'Europe). Un programme (« PARTICULES ») de mesure a été mis en place en 2009 par AIRPARIF permettant de constituer une base de données de la composition chimique des aérosols fins (PM_{2.5}). De nombreuses études scientifiques ont montré que près de 75% de la masse des particules fines (PM_{2.5}) mesurées en région parisienne sont secondaires et ont pour origine des précurseurs gazeux inorganiques (HNO₃, NH₃, SO₂) et organiques (Composés Organiques Volatils, COV). Le programme FRANCIPOL se propose d'améliorer nos connaissances sur ces précurseurs gazeux des particules.

Objectifs généraux du projet

Le projet FRANCIPOL avait pour objectif de caractériser les précurseurs gazeux (organiques et inorganiques) des particules fines et ainsi d'en déterminer les niveaux, variabilités, sources et origines géographiques (locale ou importée). Pour cela, un an de mesures innovantes et en « temps réel » (COV, HNO₃, SO₂ et NH₃) a été mis en place dans une station urbaine de fond à Paris (complété par quelques mesures complémentaires dans un site rural « sentinelle »). Ces mesures ont également permis une évaluation du modèle CHIMERE (modèle utilisé pour la prévision de la qualité de l'air en Ile de France) pour ces espèces gazeuses en lien avec le programme PARTICULES qui lui s'est concentré notamment sur leurs produits d'oxydation dans les PM_{2.5} (OM, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺).

Quelques éléments de méthodologie (et éventuelles difficultés rencontrées)

Une instrumentation de dernière génération a été mise en place à la station du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), station urbaine de fond (XIII^{ème} arrondissement) pendant un an (mars 2010-mars 2011).

Cette instrumentation comprenait un spectromètre de masse (Proton Transfer Mass Spectrometry, PTR-MS) pour les COV, un système WAD-IC de laboratoire (Wet Annular Denuder Ion Chromatography) pour HNO₃ et SO₂ et un instrument commercial AiRRmonia pour NH₃. En complément ont également été installés des instruments de mesure de monoxyde carbone (CO), et de carbone suie (BC) ; les mesures d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures non méthaniques (aux Halles) ont été effectuées par AIRPARIF.

La résolution temporelle des mesures était de 5 à 15 minutes permettant d'avoir un suivi temps-réel de ces composés et d'obtenir des informations pertinentes sur leur variabilité à différentes échelles de temps (diurne & saisonnière). Différentes difficultés techniques ont été rencontrées (pannes diverses) et le temps nécessaire à la maintenance des instruments a été plus important qu'estimé initialement. Néanmoins une couverture des mesures de 60 à 100% du temps a été obtenue selon les instruments.

En complément, dans un site rural au Nord-Est de l'Île de France (Crouy sur Ourcq) ont été installés un instrument de mesure en continu du BC et un préleveur de cartouches pour mesures de composés aromatiques (12 prélèvements sur 48h mis en place environ une fois par mois, en condition de vent du Nord-Est, échantillons ensuite mesurés au LHVP).

Au niveau de la modélisation, le modèle CHIMERE a été utilisé et les simulations ont été réalisées avec la plate-forme de prévision opérationnelle ESMERALDA qui couvre le Nord de la France et considère trois domaines imbriqués dont la résolution la plus fine est 3 km.

Résultats obtenus

Cette partie reprend les différents objectifs du projet FRANCIPOL et les résultats obtenus :

- ✓ Affiner les concentrations de SO₂ sur la ville de Paris et donc de mieux déconvoluer les sources régionales / continentales de ce composé.

Le dioxyde de soufre (SO₂) est un composé principalement émis par les processus de combustion impliquant des combustibles fossiles soufrés. Les mesures de SO₂ réalisées dans le programme FRANCIPOL au LHVP ont montré une bonne représentativité par rapport au reste de l'agglomération (réseau AIRPARIF) permettant de déterminer les contributions régionales et locales à 30% et 70% respectivement. Le modèle CHIMERE reproduit correctement la variabilité saisonnière mais surestime fortement les concentrations (près d'un facteur 6).

- ✓ Documenter pour la première fois en IdF les concentrations de nitrate (gaz et particules) grâce à un suivi en temps réel du HNO₃ et des mesures journalières de NO₃

Les résultats obtenus ici montrent que l'acide nitrique (HNO₃) est formé principalement par oxydation en phase gaz du dioxyde d'azote. La variabilité saisonnière d'acide nitrique est ainsi fortement gouvernée par la voie de production photochimique à partir des NOx. Le modèle surestime très significativement les niveaux de HNO₃ (biais moyen de +182%). Par l'étude du cycle diurne, il a été montré que cette surestimation intervient principalement en milieu de journée. Les incertitudes sur les émissions de NOx à Paris n'étant pas d'un tel ordre, les erreurs pourraient provenir d'une trop forte capacité oxydante dans le modèle. La forte contribution de l'activité photochimique aux niveaux de HNO₃ sur Paris associée à un niveau de fond faible souligne l'origine essentiellement locale de ce composé à Paris.

- ✓ Connaître l'espèce chimique limitante (HNO_3 ou NH_3) dans la formation de NH_4NO_3 (grâce à la mesure de ces 2 composés ; information essentielle pour toute politique visant à limiter les $\text{PM}_{2.5}$ sur Paris.

En Europe, l'ammoniac (NH_3) est essentiellement émis par les activités agricoles, les autres sources (trafic, industrie manufacturière) étant considérées comme minoritaires (<3%). Les mesures obtenues pendant le programme FRANCIPOL au LHVP montrent un maximum au printemps, en accord avec une source agriculture plutôt locale. Toutefois, la co-variation du NH_3 avec les données de carbone suie au LHVP a suggéré une source additionnelle de NH_3 liée au trafic qui pourrait représenter près d'un tiers des concentrations en fond urbain à l'échelle de l'année. Ce résultat a des implications importantes dans la disponibilité de NH_3 surtout en hiver où les émissions agricoles sont réduites et où la formation de NH_4NO_3 est favorable. Les régions géographiques fortement émettrices d'ammoniac (Bretagne, Benelux) influencent peu ou pas les niveaux de NH_3 sur l'agglomération parisienne ; NH_3 a donc une origine plutôt régionale.

Le modèle CHIMERE sous-estime significativement les niveaux de NH_3 (50%) en particulier pendant les épisodes de fortes valeurs au printemps et échoue à reproduire la variation saisonnière (erreurs probables sur la temporalisation et/ou la spatialisations des émissions d'ammoniac).

Enfin, en utilisant des indicateurs disponibles dans la littérature, il a été trouvé par les mesures et les modèles que l'ammoniac n'est à aucun moment l'espèce limitante dans la formation de NH_4NO_3 .

- ✓ Obtenir un jeu inédit de COV, en particulier fonctionnalisés et aux réactivités variées et déterminer les contributions des sources

La densité des mesures de COV a permis de réaliser une étude de modélisation de type source-récepteur (PMF) sur une période de 6 mois sur les COV mesurés et a suggéré qu'environ 50% étaient dus au trafic routier (donc principalement d'origine locale/régionale) tandis que la source principale dans l'inventaire d'émissions d'AIRPARIF est celle liée aux solvants, ce qui a des impacts sur la modélisation de ces composés aux différentes échelles de temps. De manière générale, le modèle simule plutôt correctement le benzène et l'acétone mais surestime fortement les autres aromatiques tandis qu'il sous-estime les mono-terpènes. Ces composés (anthropiques et biogéniques) sont importants pour la formation d'aérosols organiques secondaires et des améliorations possibles ont été déterminées.

- ✓ Obtenir un jeu de données de concentrations en entrée Nord-Est de l'Île de France en situation de vents Nord/Nord-Est permettant de mieux caractériser les apports de l'Europe continentale (du Nord/Nord-Est)

Les données obtenues de composés aromatiques à la station de Crouy sur Ourcq ont permis de confirmer que la variabilité temporelle du benzène (et autres aromatiques) observée à Paris est principalement due aux émissions liées au trafic à Paris et banlieue. Par contre, le niveau de fond régional est très significatif (de l'ordre de 40% pour le benzène). Différents épisodes de vent de Nord-Est ont été étudiés avec le modèle en confirmant la part dominante des émissions locales pour le benzène et aromatiques tandis qu'une contribution biogénique et surtout secondaire à plus grande échelle est déterminée pour les composés oxygénés.

Les mesures obtenues à Crouy sur Ourcq ont également apporté une meilleure connaissance des sources proches et lointaines de carbone suie en Île de France en montrant que le fond régional était significatif (environ 35%) et que la source liée au chauffage au bois pouvait contribuer jusqu'à 25% des émissions de carbone suie en hiver.

- ✓ Utiliser toutes ces informations en relation avec les résultats du prog. PARTICULES pour déterminer les parts respectives des émissions locales et du transport à longue distance dans les PM_{2.5} mesurés à Paris

Malgré des biais importants sur la simulation des précurseurs inorganiques au-dessus de Paris, le modèle arrive plutôt bien à reproduire les niveaux de leurs produits d'oxydation dans les PM_{2.5}. Ce résultat tient principalement au fait que ces espèces sont majoritairement importées sur la région et que les émissions locales contribuent peu au-dessus de l'agglomération.

- ✓ Evaluer et éventuellement améliorer le modèle de prévision de qualité de l'air d'AIRPARIF (Esmeralda)

Le modèle a été évalué par comparaison avec tous les composés mesurés mettant en évidence certains problèmes (tels que ceux-listés ci-dessus), liés à des problèmes de source (soit source manquante comme l'ammoniac émis par le trafic soit source surévaluée dans l'inventaire d'émissions comme la source solvants pour les COV), de dynamique (en particulier liés à la variabilité de la couche limite en fin de journée) et de chimie (modèle probablement trop oxydant). Suite à ces travaux, différentes pistes d'amélioration sont en cours ou envisagées pour le futur.

Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation

Le programme FRANCIPOL a permis à AIRPARIF d'évaluer pour la première fois de manière exhaustive et sur une longue durée la modélisation des particules fines via différents aspects : la modélisation des composantes chimiques principales des PM_{2.5} mais également les précurseurs inorganiques et organiques des particules. De nombreuses voies d'optimisation ont été mises en évidence et conduisent à diverses perspectives d'amélioration.

Le lien avec le projet PARTICULES a montré la quasi-indépendance entre les particules d'origine secondaires mesurées à Paris (issues à 75% de l'import donc des émissions de précurseurs gazeux en région amont) et les précurseurs gazeux locaux qui, eux, vont conduire à la formation de polluants secondaires en aval de Paris. Néanmoins, la mesure conjointe des composants de l'aérosol et des précurseurs semble essentielle afin de comprendre et identifier les voies d'amélioration des inventaires des émissions et des modèles de chimie-transport. En particulier, cela aidera à mieux contraindre les émissions primaires (des particules et des précurseurs gazeux et) et les modèles via la prise en compte des mécanismes de formation et transformation des aérosols d'origine primaire ou secondaire.

Transfert pour les politiques publiques

L'identification des forces et des faiblesses de la plate-forme ESMERALDA contribue à l'amélioration de la modélisation réalisée à AIRPARIF et participe à une meilleure connaissance des particules, de leurs sources, exploitée quotidiennement dans le cadre de la prévision de la qualité de l'air, mais également dans le cadre des travaux de scénarisation (Plan de Protection de l'Atmosphère sur la qualité de l'air, faisabilité d'une Zone d'Actions Prioritaires pour l'Air (ZAPA) en Ile-de-France...) en consolidant et fiabilisant les outils de modélisation qui sont incontournables pour ce type de travaux.

Partenariats mis en place, projetés, envisagés

Ce projet s'insère dans un vaste ensemble d'études et caractérisation de la pollution en Ile de France avec différents programmes conduits conjointement par AIRPARIF et par le LSCE.

Par exemple, un travail d'évaluation de ce rapport BC/NH₃ à l'émission est actuellement réalisé dans le cadre du programme PRIMEQUAL ZAPA « PREQUALIF » à partir de mesures réalisées en tunnel (région parisienne, A86, tunnel G. Mocquet). D'autre part, ces mesures en tunnel serviront aussi à évaluer la pertinence des profils de source de COV déterminés par modélisation dans FRANCIPOL.

Les mesures de carbone suie initiées par FRANCIPOL dans deux stations ont aussi une prolongation à travers le programme ADEME-REBECCA (réseau de BC à travers toute l'Île de France) et le suivi pluriannuel des sources 'trafic' et 'chauffage bois' à Paris.

FRANCIPOL: Impact of long-range transport on particles and their gaseous precursors in Paris and its region

General context

The project FRANCIPOL is within the framework of air quality studies in Paris and its region (Ile de France), where levels of EU regulated particulates are regularly exceeded. Indeed almost all people living in this region (more than 11 billions) are concerned by values of fine particles (PM 2.5, particulate matter with a diameter below 2.5 μm) higher than quality levels targets. [La qualité de l'air en Ile de France en 2012, rapport AIRPARIF, 2013]. In addition, EU limit values are regularly exceeded in traffic sites and this brings some financial litigation issue between France and EU. One measurement program (« PARTICULES ») has been set up in 2009 by AIRPARIF (the Air quality network for Paris and region) and a database of chemical composition from fine aerosols (PM_{2.5}) has been compiled. Several scientific studies have shown that almost 75% of the fine particulate mass (PM_{2.5}) measured in the Parisian atmosphere is of secondary origin, issued from gaseous precursors, inorganic (HNO₃, NH₃, SO₂) and organic (VOC). The main objective of the FRANCIPOL program was to improve our knowledge on these gaseous precursors (organics and inorganics) of particulate matter.

Project objectives

The objectives of the FRANCIPOL project were to characterize gaseous precursors (organics and inorganics) of fine PM and to determine their level, variability, sources and geographical origins (local or imported). For this purpose, one-year of near-real time innovative measurements of compounds (VOC, HNO₃, SO₂ and NH₃) has been performed at an urban background site in Paris downtown (with some additional measurements in a rural site of the north-eastern part of the Ile de France region). These measurements have also been used to evaluate the CHIMERE model (the version used for the air-quality prediction in Paris area) for these gaseous species, with a close link to the PARTICULES program, which was entirely focused on their oxidation products in PM_{2.5} (OM, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺).

Methodology

A last generation of instrumentation has been deployed at « Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) », an urban background station in Paris during one year (March 2010-March 2011). This instrumentation included one mass spectrometer (Proton Transfer Mass Spectrometry, PTR-MS) for VOC, one WAD-IC laboratory system (Wet Annular Denuder Ion Chromatography) for HNO₃ and SO₂ and one commercial instrument AiRRmonia for NH₃. In addition, carbon monoxide and black carbon instruments have been deployed. Nitrogen oxides and non-methane hydrocarbons measurements have been performed by AIRPARIF. Temporal resolution was between 5 to 15 minutes allowing a near real time monitoring of these compounds, giving access to their variability at different time scales (diurnal and seasonal). Several technical problems (instrument failure...) have occurred and the time dedicated to maintenance was longer than estimated but, all in all, a coverage of 60 to 100% have been obtained (depending on the instruments).

In addition, in a rural site (Crouy sur Ourcq, north-east of Ile de France), a BC analyzer and cartridges sampling (for analysis of aromatic measurements, 12 samples over 48h about once a month when north-east wind conditions were forecasted) were installed. For the modelisation part, the CHIMERE model has been used with simulations performed with the Esmeralda platform which considers three domains (finer scale: 3 km).

Results

This part describes the different objectives of the project with the corresponding results.

- ✓ To provide sensitive measurements of SO_2 in Paris and better separate local from regional sources

Sulfur dioxide (SO_2) is a compound mainly emitted by combustion processes. Measurements performed at LHVP during FRANCIPOL have shown a good representativity within the urban area (AIRPARIF network) and have allowed determining a local contribution of about 70% (Regional: 30%). The CHIMERE model reproduces correctly the seasonal variation but over-estimates strongly the concentrations (almost a factor 6).

- ✓ To document for the first time in Ile de France region the concentrations of nitrates (gas and particulate) by near real-time monitoring of HNO_3 and daily measurements of NO_3^-

HNO_3 data show that it is mainly formed by oxidation of nitrogen oxide in the gas phase. Seasonal variation of HNO_3 is therefore mainly driven by this source and it shows maxima in the spring and early summer season. The model strongly over-estimates HNO_3 levels (bias of 182%) and this comes mainly from an over-estimation of the concentration in the middle of the day. As uncertainties on the precursors (nitrogen oxides) are much lower, the problem probably comes from a too strong oxidative capacity of the model. HNO_3 in Paris is mainly of local origin (low background level).

- ✓ To determine the limiting species (HNO_3 or NH_3) in the formation of NH_4NO_3 (by measuring both compounds), an important information for any strategy aiming at reducing $\text{PM}_{2.5}$ over Paris.

In Europe, ammoniac (NH_3) is mainly emitted by agricultural activities, other sources being considered as minor (<3%). Measurements obtained during FRANCIPOL at LHVP show a NH_3 maximum in spring, in agreement with the agriculture source from the Ile de France (rural) area. Nevertheless, the co-variation observed between NH_3 and black carbon at LHVP suggests an additional source linked with traffic and this could contribute up to one third of the urban background level. This result has important consequences in the NH_3 disponibility, mainly in winter where agricultural emissions are reduced and when NH_4NO_3 formation is favored from environmental conditions. It was shown that regions which are high ammoniac emitters (Bretagne, Benelux) have a low (no) influence on NH_3 over the Paris area and therefore NH_3 has a local/regional origin.

The model CHIMERE under-estimates NH_3 levels (by 50%), especially for the high values measured during spring and fails in reproducing the seasonal variation (probable error in the temporal/spatial distributions of ammoniac emissions). Finally, by using indicator available in the literature, it has been concluded from measurements and model results that ammoniac is never the limiting species in the formation of NH_4NO_3 .

- ✓ To obtain a unique VOC dataset combining compounds with various chemical origins (aromatics, oxygenated...) and to determine source contributions

The important VOC dataset has allowed simulations with a source-receptor model approach (PMF) over a 6-months period. It was suggested that about 50% VOC sources were due to road transport emissions (therefore mainly of local/regional origin) whereas the main source in the AIRPARIF emission inventory is linked with solvent usage; which has some impact on the VOC modelisation at different time scales. Overall, the model simulates rather correctly benzene and acetone but over-estimates strongly other aromatics and under-estimates terpens. These compounds of anthropogenic and biogenic origin are important for the simulation of secondary organic aerosol production and improvements have been proposed for the model.

- ✓ To obtain a dataset at the rural station in situation of north-eastern winds to better characterize European continental import

Aromatics data measured at the north-east station (Crouy sur Ourcq) have confirmed that the temporal variability of benzene (and other aromatics) observed at Paris is mainly due to Paris and its suburbs traffic emissions. Nevertheless the regional background level is very significant (about 40% for benzene). Several episodes with north-east wind conditions have been examined with the model and have confirmed the dominating influence of local emissions for benzene and aromatics whereas for oxygenated compounds a larger-scale contribution (biogenic and mainly of secondary origin) is estimated. Measurements performed at Crouy sur Ourcq have also brought new insights in our knowledge of close/ distant sources of black carbon. It was concluded that the regional background is significant (about 35%) and that the wood burning source contribute up to 25% of BC emissions in winter.

- ✓ To use all these information in relation with the results from the PARTICULES program to determine the contributions of local emissions versus long-range transport for PM_{2.5} measured at Paris

Despite important bias on the simulation of inorganic compounds over Paris, the model simulates rather correctly their oxidation products in PM_{2.5}. This result is mainly due to the fact that these species are mainly imported over the Paris region and therefore that local emissions contribute only a little over the agglomeration (but will have a role downwind of Paris).

- ✓ To evaluate and possibly to improve the air quality prediction model from AIRPARIF (Esmeralda)

The model has been evaluated by comparing concentrations and variability with measured compounds. Some problems have been pointed out, linked to sources (as for example absence of the traffic source for ammoniac or VOC solvent source over-estimated in the model), dynamic (boundary layer height simulation at the end of the day) and chemistry (likely the model is too oxidant). Following these conclusions several improvements in the model have been proposed for the future.

Practical implications

The FRANCIPOL program has brought for the first time the opportunity to evaluate the PM modelisation over a long period of time (by evaluating PM as well as organic and inorganic gaseous precursors). Several optimization possibilities have been pointed out and could therefore lead to further improvement of the model.

The link with the PARTICULES project has shown that particulate of secondary origin measured in Paris are mostly due to imported pollution (75%) and therefore dependent from

precursors emitted upwind from Paris and almost independent from locally emitted gaseous precursors (which themselves will lead to secondary pollution downwind from Paris). Nevertheless, co-located measurements of the aerosol chemical composition and their gaseous precursors seem important to help understanding and identifying ways of improvements of emission inventories and chemistry-transport models. It will especially help better constraining primary emissions (of particles and gaseous precursors) and models through the improvements of formation and transformation of primary and secondary aerosols mechanisms.

Public politics transfer

Evaluation of strengths and weakness points of the ESMEALDA platform contributes to the improvement of the modelisation performed by AIRPARIF and therefore to a better knowledge of the particulate matter (sources and origin). This will be also an useful information for all scenarii studies which are performed by AIRPARIF within the framework of various plans which are done at the local or national scale.

Established, planned and considered partnership

This project is part of a larger ensemble from studies conducted by AIRPARIF, LSCE and partners on the air pollution in the Ile de France region. For example, an evaluation of the BC/NH₃ ratio from traffic emissions is currently made (based on measurements performed in a tunnel near Paris, prog. PRIMEQUAL ZAPA « PREQUALIF »). These measurements in tunnel will also provide source profiles for VOC compounds which will be used to confirm (or not) the source attribution which was made in the PMF study. In addition, black carbon measurements initiated by FRANCIPOL in two stations are now expanded through the Ile de France BC network developed within the framework of the program ADEME-REBECCA and which will track the evolution of the “traffic” and of the “wood burning” source in Paris and region.

RAPPORT SCIENTIFIQUE

I. Contexte

I.1. Contexte général de l'étude

Depuis 2008, il y a, dans le monde, plus de personnes dans les villes que dans les campagnes, mettant la ville au centre des préoccupations de nos sociétés modernes. Aujourd'hui, **la pollution particulaire est la principale source de pollution atmosphérique dans les grandes villes** du monde. Cette pollution aura des **impacts climatiques aux échelles locales et régionales** mais aussi **des impacts sanitaires démultipliés** par la forte densité de population vivant en zone urbaine. C'est le cas de la région francilienne particulièrement exposée à la pollution atmosphérique avec une densité record de plus 20,000 habitants / km² pour la ville de Paris et plus de 10 millions d'habitants (15% de la population française) sur une zone géographique d'environ 50km sur 50km.

Face à cet enjeu sanitaire, les réglementations française et européenne évoluent. Jusqu'ici non réglementée, la mesure des particules PM_{2.5} a été rendue obligatoire par l'adoption le 15 avril 2009 de la nouvelle directive européenne relative aux particules, qui définit une valeur cible de 25µg/m³ recommandée à partir de 2010, devenant une valeur limite en 2015. A l'issue des tables rondes du Grenelle de l'Environnement, il est prévu la définition d'**un Plan Particules, avec une valeur cible à 15µg/m³ pour les particules PM_{2.5} en 2010, devenant obligatoire en 2015, soit une réduction de 30% par rapport aux niveaux actuels.**

I.2. Le programme AIRPARIF-LSCE « Particules »

La définition de mesures de réduction efficaces nécessite une bonne connaissance des sources d'émissions de particules et leur portée géographique. Il est en effet nécessaire d'avoir une estimation de la proportion de particules générées localement, que l'on peut réduire par des plans d'action locaux, par rapport à celles liées à l'import. En tant qu'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air en Ile-de-France, AIRPARIF est régulièrement sollicitée sur les sources à l'origine de ces niveaux élevés de particules. Afin de fournir aux autorités une meilleure connaissance des sources sur lesquelles on peut agir, et d'améliorer l'information délivrée au grand public, AIRPARIF a mis en œuvre en 2009, en collaboration avec le LSCE, une étude de caractérisation chimique des particules PM_{2.5} et PM₁₀ visant à **estimer la contribution des différentes sources de particules aux niveaux mesurés en Ile-de-France**. La méthodologie proposée reposait sur l'hypothèse que les concentrations atmosphériques de particules résultent de l'addition de plusieurs contributions : Fond régional / Fond périurbain / Fond urbain / Trafic local. Ce projet a ainsi permis de constituer une base de données de la composition chimique des aérosols fins (PM_{2.5}) à partir de prélèvements quotidiens réalisés sur une année complète sur 6 stations d'Ile-de-France (1 station trafic, 1 station de fond urbain, 1 station suburbaine, et 3 stations rurales dites « sentinelles » de la pollution à grande distance). Ce programme qui était en cours de réalisation au début de FRANCIPOL a permis de mettre en évidence l'importance de la **contribution continentale (transport à longue distance), qui participe pour près de 2/3 des niveaux de PM_{2.5} sur la région parisienne (Bressi et al., 2012).**

I.3. Le rôle des précurseurs gazeux dans la pollution particulaire en région Ile-de-France :

De nombreuses études scientifiques menées par le LSCE ont montré que **près de 75% des particules fines (PM_{2.5}) mesurées en région parisienne ont pour origine des précurseurs gazeux inorganiques (HNO₃, NH₃, SO₂) et organiques (composés organiques volatils, COV)** (Gros et al., 2007 ; Favez, 2009 ; Sciare et al., 2010 et références incluses). L'importance de cette source secondaire d'aérosols fins nécessite la mise en place d'une caractérisation fine des précurseurs gazeux (en termes de source et de contribution). Le projet FRANCIPOL se proposait ainsi d'enrichir le programme « Particules » en y couplant une approche basée cette fois sur la **mesure de la composition chimique de leurs précurseurs gazeux (inorganiques / organiques)**.

Le projet FRANCIPOL s'est décliné en 3 phases

- La mise en œuvre par le LSCE d'une instrumentation innovante de mesures en temps réel d'une large gamme d'espèces gazeuses (COV, HNO₃, NH₃, SO₂) sur une période d'un an dans une station urbaine de fond à Paris, complétée par des prélèvements sur alerte dans une station rurale au nord-est de Paris (permettant de quantifier les imports continentaux en cas de vent du nord-est).
- L'interprétation scientifique de ces données (phase II) comprenant une analyse fine de la variabilité des composés mesurés ainsi qu'une approche statistique de traitement des données (méthode « source - récepteur ») permettant de déconvoluer les sources principales locales/régionales/continentales des précurseurs gazeux des particules fines.
- La dernière phase de ce projet a consisté en l'exploitation de ce jeu de données inédit pour valider les sorties du système ESMEALDA utilisé par AIRPARIF pour modéliser et prévoir la qualité de l'air sur la région francilienne. La confrontation des mesures aux sorties de modèle a permis d'identifier certaines forces et les faiblesses du système et ainsi d'identifier des voies d'amélioration du système.

I.4 Liens FRANCIPOL-PARTICULES

Comme décrit dans les deux précédentes sections, les programmes FRANCIPOL et AIRPARIF sont fortement liés, de par leur objectif scientifique (origine de la pollution particulaire en Ile de France) et par les équipes communes travaillant sur le projet (AIRPARIF et LSCE). Néanmoins, dans leur réalisation expérimentale ces deux programmes se sont déroulés de manière autonome. En effet, la partie expérimentale du programme PARTICULES a consisté en des prélèvements journaliers sur filtre pour analyse de la composition chimique des aérosols (PM_{2.5} et PM₁₀) dans 6 stations d'Ile de France (Sep.2009 à Sep. 2010). Le volet expérimental du programme FRANCIPOL a, lui, principalement consisté en une année de mesures (Mars 2010-Mars 2011) « temps réel » des précurseurs gazeux de particules (HNO₃, NH₃, SO₂, et COV) dans une station urbaine de fond à Paris.

Ainsi les l'ensemble des mesures et des résultats décrits dans les sections III et IV de ce rapport relèvent UNIQUEMENT du programme FRANCIPOL. Les liens entre ces résultats et ceux du programme PARTICULES sont quant à eux décrits dans la section V.

II. Objectifs généraux du projet

Dans le contexte décrit précédemment, les objectifs du projet FRANCIPOL étaient

- ✓ d'affiner les concentrations de SO₂ sur la ville de Paris et donc de mieux déconvoluer les sources régionales / continentales de ce composé (Grâce à des mesures près de 100 fois plus sensibles que les instruments du réseau AIRPARIF).
- ✓ de documenter pour la première fois en IdF les concentrations de nitrate (gaz et particule) grâce à un suivi en temps réel du HNO₃ et des mesures journalières de NO₃⁻ (obtenues sur le prog. « PARTICULES »).
- ✓ de connaître l'espèce chimique limitante (HNO₃ ou NH₃) dans la formation de NH₄NO₃ (grâce à la mesure de ces 2 composés) information essentielle pour toute politique visant à limiter dans les PM_{2.5} sur Paris.
- ✓ d'obtenir un jeu inédit de COV, en particulier fonctionnalisés tels que composés oxygénés, azotés... (grâce à un suivi en temps réel) et aux réactivités variées permettant de distinguer l'origine locale du transport continental
- ✓ d'obtenir un jeu de données de concentrations en entrée nord/est de l'île de France en situation de vents nord/nord-est permettant de mieux caractériser les apports de l'Europe continentale (du nord/nord-est)
- ✓ de déterminer les contributions des sources des précurseurs gazeux mesurés ici (COV, HNO₃, NH₃, SO₂), notamment grâce à des méthodes « source-récepteurs » (type Positive Matrix Factorization)
- ✓ d'utiliser toutes ces informations en relation avec les résultats du prog. PARTICULES pour déterminer les parts respectives des émissions locales et du transport à longue distance dans les PM_{2.5} mesurés à Paris
- ✓ d'évaluer et éventuellement améliorer le modèle de prévision de qualité de l'air d'AIRPARIF (Esmeralda). La plate-forme ESMERALDA est évaluée annuellement sur les polluants O₃, NO₂, PM₁₀ et PM_{2.5}. L'évaluation de la modélisation des COV a été réalisée à plusieurs reprises, sur de courtes périodes ne dépassant pas un mois. Le programme FRANCIPOL couplé à l'étude PARTICULES est la première occasion pour AIRPARIF d'évaluer la modélisation des particules sur la plate-forme ESMERALDA de manière exhaustive, c'est-à-dire en prenant en compte l'analyse des principaux composants constituant les PM, mais également celle des précurseurs gazeux et inorganiques des PM
- ✓ Grâce à la stratégie expérimentale mise en œuvre ici, certains objectifs non listés au début du projet se sont rajoutés par la suite, comme une meilleure connaissance des sources proches et lointaines de Black Carbon en IdF.

Le présent rapport va dans une première partie résumer les éléments essentiels de la méthodologie employée (les détails techniques se trouvant en annexes) et dans une seconde partie décrire l'ensemble des résultats. Pour une meilleure lisibilité et compréhension, le choix a été fait de présenter ensemble les données observées et les résultats de modélisation. Pour cette raison, la partie résultat est découpée en deux parties (composés organiques et inorganiques) et pour chacune d'entre elles, la variabilité des composés ainsi que leurs origines sont présentées et discutées. De même pour une meilleure lisibilité, quelques éléments de bibliographie des composés étudiés ne sont pas donnés dans l'introduction générale mais lorsque les composés en question sont discutés dans la partie résultats.

III. Méthodologie

III. 1. Mesures

III.1.1. Sites de mesure

Le site principal de mesure retenu pour cette étude a été le laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP), situé dans le XIIIème arrondissement de Paris tandis que le site secondaire était installé à Crouy sur Ourcq, au nord-est aux limites de l'Île de France (**Figure III.1.1**).

Le LHVP a été choisi comme station urbaine de fond et permettait de mettre en place dans de bonnes conditions plusieurs instruments, parfois encombrants, de mesures in-situ. Les prélèvements étaient réalisés sur le toit (environ à 15 m du sol, voir **Figure III.1.2**) et les instruments situés dans l'abri terrasse (**Figure III.1.3**) permettant de limiter les longueurs de ligne de prélèvement à quelques mètres. Le LHVP est situé non loin de Place d'Italie et sa façade sud donne sur le parc de Choisy.

Les instruments ont été installés, qualifiés et mis en œuvre par le LSCE (qui également effectuait les maintenances lourdes et les réparations d'instrument) tandis que, les ingénieurs du LHVP et du LEPI (installés dans le même bâtiment) assuraient la maintenance journalière des instruments.

Crouy sur Ourcq a été choisi car c'était le site sélectionné par AIRPARIF comme la station rurale de l'Île de France, située au nord-est, secteur qui permet de voir les apports continentaux en régime de vent nord-est. Cette station était située dans le jardin d'une maison de retraite (permettant d'avoir un site dégagé et sécurisé) et ne pouvait accueillir qu'une logistique minimale (armoires AIRPARIF et LSCE, **Figure III.1.4**). Pour cette raison, nous avons choisi d'implanter un analyseur de carbone suie (mesures toutes les 5 minutes) et un préleveur permettant d'échantillonner (sur alerte, en cas de vent de nord-est) de 12 cartouches qui étaient ensuite analysés en teneurs en COV par le LHVP.

A noter que sont également utilisées dans cette étude les mesures d'hydrocarbures non méthaniques (alcanes, alcènes,...) réalisées par AIRPARIF à la station des Halles, également station urbaine de fond (située à environ 2 km du LHVP). La station ayant déménagé en décembre 2010 (travaux des Halles), les analyses COV seront focalisées sur l'année 2010.

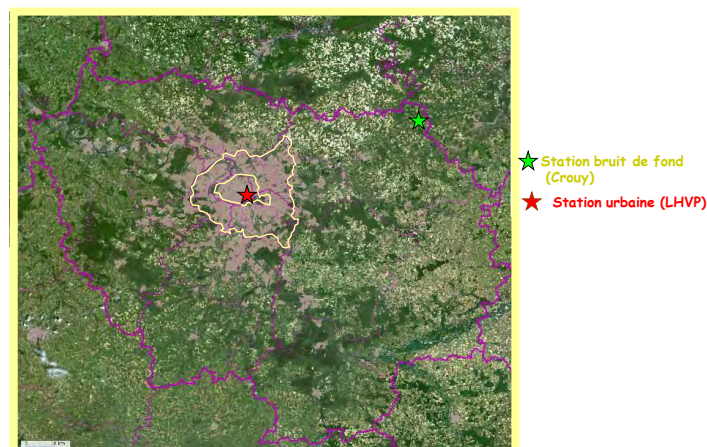


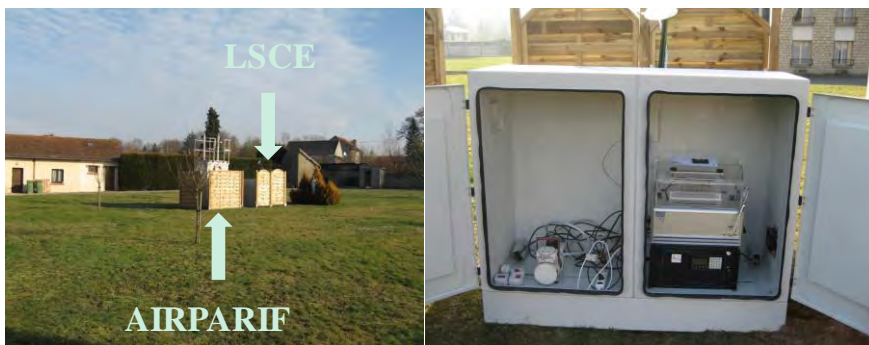
Figure III.1 1 Emplacement des stations de mesures du projet FRANCIPOL



Figures III.1.2 : Point de prélèvement des mesures réalisées au LHPV



Figure III.1.3 : Instruments installés dans l'abri terrasse pendant FRANCIPOL



Figures III.1.4 : Armoire de prélèvement de Crouy sur Ourcq avec Aéthalomètre et préleveur de cartouches

III.1.2. Synthèse des analyses mises en œuvre sur les sites de mesure

Les instruments déployés au LHPV dans le cadre de FRANCIPOL comprenaient un PTR-MS (Proton Transfer Mass Spectrometry) pour la mesure des composés organiques volatils (COV), un WAD-IC (Wet Annular Denuder Ion Chromatograph) pour la mesure de HCl, HONO, HNO₃ et SO₂ et un instrument « AiRRmonia » pour la mesure de NH₃. Ces instruments, leur mise en œuvre, leur calibration sont décrits en détail dans les sections suivantes et dans les annexes correspondantes.

En complément de ces mesures, nous avons mis en place un analyseur infra-rouge (Thermo-Environnement, 42 iTL) pour la mesure du monoxyde de carbone (CO), un Aéthalomètre pour la mesure du carbone suie (BC) et une mesure du rayonnement (JNO₂) afin de disposer d'informations complémentaires pour l'interprétation des résultats. La station du LHPV est également équipée d'une mesure de NO, NO₂ et O₃ du réseau AIRPARIF.

Le **tableau III.1.1** donne l'ensemble des mesures mis en œuvre au LHVP et les périodes de fonctionnement.

Instruments	Composés mesurés	Résolution temporelle	Période d'acquisition	Couverture mesures sur 1 an (%)
PTR-MS	COV	10 min	03/2010-03/2011	70 %
WAD-IC	HNO ₃ , SO ₂ , HCl, HONO	15 min	03/2010-01/2011	67%
AIRRMONIA	NH ₃	5 min	05/2010-01/2011	60%
Analyseur IR	CO	5 min	03/2010-03/2011	100 %
Aéthalomètre 7-λ	BC	5 min	07/2009-Aujourd'hui	100%

Tableau III.1.1 : Instruments mis en œuvre au LHVP pour le projet FRANCIPOL. La couverture « mesures » donne le pourcentage de mesures acquises pendant la période d'acquisition

A Crouy sur Ourcq, un aéthalomètre (AE22) a été mis en place pour la mesure en continu du carbone suie (BC) et un préleveur de cartouches a également été installé pour prélèvement sur alertes. Ces alertes étaient organisées par AIRPARIF, en cas de situation pollution de vent de nord-est, un e-mail était envoyé au LSCE 24h avant l'épisode. Selon la disponibilité des personnes et des véhicules de service (il faut plus de 3h aller-retour pour effectuer le trajet LSCE- Crouy), des cartouches étaient installées, prélevées sur 48h (une cartouche intégrée sur 4 heures) et ensuite analysées par le LHVP. Il a été essayé d'effectuer une alerte par mois pour avoir un suivi saisonnier. Le tableau A1.1. (en **Annexe 1**) répertorie l'ensemble des prélèvements effectués sur alerte à Crouy ainsi que les 3 prélèvements de cartouches effectués pour des intercomparaisons.

Dans ce document, aussi bien les unités ppb que $\mu\text{g m}^{-3}$ seront utilisées, selon les études qui seront effectuées (par exemple pour les COV, les données seront comparées à celles existantes en ppb, unité la plus utilisée dans la littérature mais les données relatives à la détermination des sources seront fournies en $\mu\text{g m}^{-3}$ telle qu'utilisées dans le modèle PMF).

III.2. Mesures des composés organiques volatils (COV)

III.2.1. Mesures par PTR-MS au LHVP

L'instrument PTR-MS est largement décrit dans la littérature (voir review de Blake et al., 2009 et références correspondantes), pour cette raison, seule une brève description du principe est donné (**Annexe 2**).

Le PTR-MS était installé dans l'abri terrasse sur le toit du LHVP avec une ligne de prélèvement en téflon (1/8") de quelques mètres insérée dans un tube DEKABON pour la protéger de la lumière. Un filtre à particules de 0.45 μm était placé en entrée de ligne pour éviter l'entrée d'aérosols dans le système. Pendant toute la durée de l'expérience, les ions primaires H₃O⁺, ainsi que les premiers clusters H₃O⁺·H₂O (m=37), H₃O⁺·H₂O H₂O (m=55) ont été mesuré et les masses NO⁺ et O⁺² (indicateurs d'une fuite au niveau de la source) ont été mesurés.

Pour FRANCIPOL, la résolution temporelle n'était pas un paramètre critique et pour cette raison le choix a été fait de travailler en mode SCAN, c'est-à-dire de suivre toutes les masses entre 30 et 120. En ayant choisi un temps de mesure (= DWELL TIME) de 5s par masse, un spectre de masses était obtenu tous les 10 minutes.

Le bruit de fond instrumental, aussi appelé blanc, intègre le bruit électronique ainsi que les éventuels dégazages des parois du système. Il doit être déterminé pour chaque masse afin d'être soustrait du signal atmosphérique. Pour le mesurer, il est possible de dévier le circuit de gaz prélevé afin de lui faire traverser un catalyseur chauffé à 250 °C. Ce dernier permet ainsi de supprimer les COVs atmosphériques captés sans pour autant modifier l'humidité, pouvant être à l'origine de la variation du bruit de fond de certaines masses comme le toluène. La mesure du bruit de fond doit ensuite être ôtée des mesures effectuées dans l'atmosphère. Des tests préalables menés en début de campagne afin de suivre les variations du niveau de blancs ainsi obtenus ont permis de décider de la fréquence et de la durée des blancs à réaliser lors des mesures en continu. Etant donné la stabilité observée des blancs pour la majorité des masses, nous avons décidé de ne réaliser que deux blancs par jours, prenant également comme précaution de ne pas perdre tous les jours la même heure de mesure. Ainsi le cycle choisi tout au long de la campagne alternait 13h de mesures atmosphériques et 1 h de catalyse (ce qui représentait 5 mesures).

En ce qui concerne la quantification des masses mesurées, nous avons choisi pour les principales masses d'effectuer une calibration à partir d'un étalon (voir sa composition dans le **tableau III.2.1**), ce qui permettait d'être plus précis. Pour l'ensemble des autres masses, la quantification s'est faite à partir de la formule théorique rappelée en **Annexe 5** (incertitude de l'ordre de 50 %).

Les résultats détaillés des calibrations sont données en **Annexe 4** et seuls les principaux résultats sont reportés ici.

Composé	Masse Protonnée	Composé	Masse Protonnée	Composé	Masse Protonnée
Formaldéhyde	31	Acétone	59	O-xylène	107
Méthanol	33	Isoprène	69	Chlorobenzène	113
Acétonitrile	42	Crotonaldéhyde	71	α -pinène	137
Acétaldéhyde	45	2-butanone	73	Dichlorobenzène	148
Ethanol	47	Benzène	79	Trichlorobenzène	181-182
Acroléine	57	Toluène	93		

Tableau III.2.1 — Identification des 17 composés contenus dans la bouteille de gaz interne à la GCU

Le PTR-MS est un instrument stable dans le temps et la normalisation par rapport aux ions primaires qui est faite sur les résultats obtenus permet de s'affranchir des variations de sensibilité de la source et/ou du détecteur.

Pour cette raison, notre stratégie de calibration a été la suivante : nous avons effectué trois calibrations dites « complètes » avant (octobre 2009), pendant (juin 2010) et après la campagne de mesure (mai 2011). Une calibration complète nécessitait l'utilisation d'une unité de calibration (GCU, Ionimed) et durait plusieurs jours car consistait en l'injection à plusieurs concentrations (après dilution avec de l'air FID) d'un étalon de 17 composés dans la gamme 0-10 ppb et ce à plusieurs humidités relatives différentes et éventuellement dans différentes conditions instrumentales (voltage du détecteur).

D'autre part, pour s'assurer que la réponse normalisée de l'instrument restait stable dans le temps nous avons passé régulièrement (environ une fois par mois) une bouteille étalon contenant du benzène à 5.7 ppb ($\pm 10\%$) et de toluène à 4.1 ppb ($\pm 10\%$).

La réponse instrumentale est restée stable au cours de l'année 2010 avec des variations inférieures à 10% (moyenne réponse instrument benzène = 28.5 ± 1.3 ncps et moyenne réponse instrument toluène = 24.9 ± 1.0 ncps). Par contre, les mesures effectuées en 2011 montrent clairement une chute de sensibilité de l'analyseur. Pour cette raison, il a été décidé d'utiliser la calibration effectuée en milieu de campagne (juin 2010) à humidité relative de 50% pour calibrer les masses suivantes (m31, m33, m42, m45, m59, m71, m73, m79, m93, m107, m113, m137, m148) sur l'ensemble de l'année 2010 et la calibration effectuée en 2011 pour calibrer les mesures de 2011.

Cette mesure répétée d'injection d'un mélange connu à différentes concentrations nous a permis de déterminer la répétabilité de la mesure exprimée en coefficient de variation (coefficient de variation = écart-type/moyenne * 100). Le **tableau III.2.2** donne les résultats obtenus lors de la calibration de juin 2010 dont chaque palier comprenait vingt points de mesure. On remarque que le coefficient de variation est inférieur à 10% (et souvent <5%) pour toutes les masses (sauf pour la masse 137 avec une CSV de 10.4% et la masse 148 non utilisée dans cette étude). L'incertitude totale associée aux composés calibrés par étalon est estimée à 20%. Cette incertitude a été portée à 30% pour le benzène suite aux résultats d'intercomparaison (voir section suivante). Le **tableau III.2.3** donne les limites de détection et incertitudes des COV qui ont été utilisées dans les modélisations PMF.

	m/z 31	m/z 33	m/z 37	m/z 42	m/z 45	m/z 47	m/z 57	m/z 59	m/z 69
moyenne csv	5,3	4,0	0,7	4,8	2,7	3,3	4,2	3,3	5,6
	m/z 71	m/z 73	m/z 79	m/z 93	m/z 107	m/z 113	m/z 137	m/z 148	
moyenne csv	5,2	4,0	4,8	4,5	4,9	6,0	10,4	28,6	

Tableau III.2.2 : Résultat des coefficients de variation moyens pour les principales masses mesurées

ESPECE CHIMIQUE	LIMITE DE DETECTION	INCERTITUDES	
Ethane	0.024 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15.00 %	
Ethylène			
Propane			
Propène			
Isobutane			
N-butane			
Acétylène			
Isopentane			
N-pentane			
Isoprène			
N-hexane	0.013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20.00 %	
N-heptane			
Isooctane			
N-octane			
Toluène	0.240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Xylènes + C8	0.259 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Méthanol	0.330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Acétonitrile	0.084 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Acétaldéhyde	0.167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Acétone	0.118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
MAK + MVK	0.232 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Somme Terpènes	0.426 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Benzène	0.071 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		30.00 %

Tableau II.2.3 : Limites de détection et incertitudes des COV mesurés par PTR-MS (station du LHVP) et GC (station des Halles). Valeurs données en $\mu\text{g}.\text{m}^3$ car telles qu'utilisées pour les simulations PMF (voir section IV.1.2)

III.2.2. Mesures COV par prélèvements cartouches (Crouy) et analyses GC-MS (LHVP) et intercomparaison avec PTR-MS

Les prélèvements étaient réalisés au moins une fois par mois durant deux jours, sur alerte d'AIRPARIF à Crouy sur Ourcq, à l'aide d'un préleveur automatique de cartouches Tenax possédant 12 voies. Chaque cartouche était intégrée sur une période de 4 heures. Les cartouches étaient ensuite ramenées au LHVP et mesurées par GC-MS pour les composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes; ethyl-benzène et tri-méthylbenzène). Les détails sur ces prélèvements et analyses sont donnés en **Annexe 6**.

En plus des prélèvements réalisés sur le site de Crouy sur Ourcq, trois campagnes utilisant le préleveur automatique de cartouches ont été effectuées sur le site du LHVP, une dédiée à une intercomparaison acétone, les deux autres à des intercomparaisons benzène-toluène. L'intercomparaison acétone a montré qu'il n'était pas possible de quantifier l'acétone prélevé sur les cartouches de Crouy (ces mesures avaient été proposées à titre exploratoire dans le projet, voir **Annexe 6**). Les deux comparaisons ont montré des résultats similaires entre juin et novembre à savoir un très bon accord pour le toluène et une sur-estimation du benzène PTR-MS d'environ 30% en comparaison des données cartouches mesurées par GC-MS. Des mesures ultérieures au projet comparant PTR-MS et GC-FID dans un tunnel (PRIMEQUAL ZAPA 'PREQUALIF') tendent à montrer que les mesures effectuées par PTR-MS pendant FRANCIPOL étaient justes. Néanmoins on ne peut pas conclure avec certitude sur ce point et pour cette raison les valeurs de benzène données dans ce rapport le sont avec une incertitude de 30%. Cette incertitude de 30% sur les mesures de benzène sera donc à garder en mémoire pour la suite mais n'aura pas d'incidence significative sur les conclusions. A noter que pour que les comparaisons soient significatives entre les mesures effectuées à Crouy et celles au LHVP, les mesures du benzène à Crouy ont été augmentées de 30%.

III. 3. Mesures des composés inorganiques

III.3.1. Contexte et choix des techniques de mesures

Avant tout, il nous paraît nécessaire de rappeler ici qu'il n'existe pas dans le commerce de système permettant un prélèvement automatique/séquentiel possédant une bonne résolution temporelle et autonome (avec analyse déportée au laboratoire) pour les composés gazeux inorganiques hydrosolubles. Il a donc fallu mettre en œuvre ici des techniques de mesure en temps réel (WAD-IC, AiRRmonia) que nous ne possédions pas au LSCE et assurer leur fonctionnement sur près d'un an. Les verrous liés à la mise en œuvre de cette stratégie ont donc concerné notre capacité à faire fonctionner correctement des instruments dont nous n'avions aucune expérience sur une longue période (1 an) ; ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été réalisée sur ces instruments auparavant.

III.3.2. Mesure de l'ammoniac (AiRRmonia)

L'instrument AiRRmonia (Mechatronics, Pays-Bas, <http://www.mechatronics.nl/products/airrmonia/>) a été développé pour un suivi sur le long terme des concentrations en ammoniac (NH₃) et consiste en une optimisation de l'instrument AMANDA (Wyers et al., 1993; Erisman et al., 2001).

Cet instrument a été utilisé dans les réseaux de mesure (Pays Bas, Danemark, AIRBREIZH en France). Les très bonnes performances métrologiques de cet instrument ont été rapportées dans le détail par *von Brobrutzki et al. (2010)* qui ont comparé près de 11 analyseurs de NH₃ ; post-validant la pertinence du choix que nous avons fait en 2009 de s'équiper d'un tel instrument (cofinancé à hauteur de 50% sur le programme FRANCIPOL).

Une description complète de l'instrument (principe de fonctionnement, calibration) est donnée en **Annexe 8**. La fréquence de mesure est d'une minute. Le temps de réponse est estimé à environ 20 minutes. L'erreur commise sur la mesure de NH₃ est estimée à ~3%.

Le retour sur expérience de cet instrument est résumé ci-dessous :

Points positifs	Points négatifs
<ul style="list-style-type: none"> + Instrument commercial optimisé en termes d'intégration, automatisation, contrôle des débits (air, eau), ... + Formation chez le constructeur (1 jour) + Bonne sensibilité + Faible maintenance (1 calibration toutes les 2-3 semaines) adaptée pour les suivi sur le long terme. 	<ul style="list-style-type: none"> + Panne au démarrage (après 2 semaines de fonctionnement) (retour constructeur, perte de 2 mois de données) + Instabilité du point bas de calibration dans les premiers mois d'utilisation + Condition de fonctionnement (poids important de la correction en température, nécessité de travailler dans un environnement thermostaté)

Malgré 2 pannes majeures (en début/fin du projet), nous sommes très satisfaits des performances (robustesse, sensibilité) de cet instrument AiRRmonia. Sa fiabilité nous a encouragés à le garder en monitoring à la station du SIRTA où il fonctionne sans interruption depuis début 2012 (i.e. 18 mois de données acquises).

Près de 62500 données valides de NH₃ ont été obtenues sur le programme FRANCIPOL. Le taux de fonctionnement de l'instrument a été très variable (en moyenne 60% sur l'année soit 217 jours de données). Il est présenté en annexes. Le manque de données obtenues sur la période charnière que représente le printemps (activités agricoles) a motivé la mise en place d'une observation des concentrations de NH₃ au SIRTA sur le printemps 2012.

III.3.3. Mesure de l'acide nitrique, sulfure de dioxyde (WAD-IC)

Nous avons fait le choix ici d'utiliser la technique WAD-IC (Wet Annular Denuer – Ion Chromatography) pour la mesure des gaz acides présents dans l'atmosphère. Le principe de fonctionnement du système est rapporté dans *Trebs et al. (2004)* et présenté plus en détails en annexes. Le système WAD utilisé ici est celui du JRC (J.P. Putaud). Il a été construit à ECN (Pays Bas ; *Keuken et al, 1988 ; Klystov et al., 1995*). Les performances du système WAD-IC (par comparaison aux techniques off-line) sont présentées dans *Trebs et al. (2008)*.

Les conditions de fonctionnement du WAD déployé au LHVP (i.e. débit d'eau et débit d'air) ainsi que le montage de l'inlet (longueur et matériau utilisé) ont été choisis pour minimiser les pertes de HNO₃ (et SO₂) et optimiser la collection de ces gaz par le WAD. Les détails de cette installation sont fournis en annexes. Le système IC utilisé ici est un modèle ICS2000 (Dionex) permettant la mesure des composés gazeux suivant (Acide acétique/formique, HONO, HCl, HNO₃, SO₂) toutes les 15 minutes. Les conditions opératoires du système IC sont présentées en **Annexe 9**.

L'ensemble des contrôles/calibrations effectués sur le système WAD-IC sur le programme FRANCIPOL est rapporté en annexes. L'erreur moyenne faite sur la mesure des espèces gazeuses acides est, suivant nos conditions opératoires, de l'ordre de 30% (~5% d'erreur sur le débit d'air ; (~15% d'erreur sur le débit d'eau ; (~10% sur la mesure IC)).

Afin de qualifier notre instrument WAD-IC par rapport aux instruments de mesure du SO₂ du réseau AIRPARIF, nous avons réalisé une intercomparaison de ces 2 types d'instrument au LHVP sur une période de 3 mois (mars-juin 2010). Les résultats sont présentés en **Annexe 9** et montre un bon accord entre les 2 techniques malgré un manque évident de sensibilité de l'instrument de réseau (limite de détection de 1 ppb ; 10 fois supérieures à celle du WAD-IC).

Le retour sur expérience de cet instrument est résumé ci-dessous :

Points positifs	Points négatifs
<ul style="list-style-type: none"> + Robustesse et stabilité de la partie IC (1 an de fonctionnement 24h/24h) + Bonne sensibilité (voir en annexes) + Faible maintenance du système IC (mais coûteuse) 	<ul style="list-style-type: none"> + Instrument non commercial (i.e. faible intégration) + Technologie ancienne (pompe péristaltique) induisant une incertitude sur la mesure (débit d'eau) + Manque de robustesse du WAD sur l'année nécessitant de nombreuses interventions (réglages des débits, tubing, alim. Eau, ...) + data processing (IC) + Maintenance coûteuse pour l'IC (10k€ hors panne)

Près de 24000 données valides de SO₂ et HNO₃ ont été obtenues sur le programme FRANCIPOL. Le taux de fonctionnement de l'instrument a également été variable (en moyenne 69% sur l'année soit 253 jours de données). Il est présenté en annexes.

Le manque d'autonomie du système WAD ne nous a pas incités à poursuivre sur une base de monitoring ces observations de SO₂/HNO₃ au-delà de FRANCIPOL. Nous travaillons actuellement sur la qualification d'autres systèmes de collection (type WED / Wet Effluent Denuder) pour gagner en autonomie sur cette mesure.

III.3.4. Mesure de Black Carbon aux stations urbaines/rurales

En complément des programmes PARTICULES et FRANCIPOL, nous avons décidé de déployer ici une mesure temps réelle de BC sur 2 sites (LHVP et CROUY) afin d'apprécier la contribution locale vs importée du BC sur l'agglomération parisienne (par la méthode dite de « Lenschow ») mais aussi de mieux estimer les sources de combustion émettrices de BC sur l'IdF (trafic vs chauffage au bois). Cette étude, préfigurant les études menées par la suite sur le programme PRIMEQUAL ZAPA 'PREQUALIF', est présentée dans la suite de ce rapport. Elle se base sur 1 an d'observation de BC obtenu par aéthalomètre. Les données d'absorption obtenues par aéthalomètre ont été corrigées suivant l'algorithme proposé par *Weingartner et al.* (2003). Le calcul des concentrations BC sur chacun des 2 sites a été obtenu à partir des corrélations entre les mesures d'absorption et des mesures de EC (PM_{2.5}) réalisées en parallèle. Enfin le calcul des concentrations de BC issu du trafic et du chauffage au bois a été obtenu à partir du modèle « Aéthalomètre » décrit dans *Sandradewi et al.* (2008). L'**Annexe 10** rapporte dans le détail l'ensemble de ces calculs réalisés sur les aéthalomètres de CROUY et du LHVP.

III. 4. Modèle

III.4.1. Plate-forme de simulation ESMERALDA

Configuration

Le travail de modélisation est réalisé avec la version v2008b du modèle de chimie-transport CHIMERE (Schmidt et al. 2001; Bessagnet et al., 2009; Menut et al. 2013) (www.lmd.polytechnique.fr/chimere). Ce modèle est largement utilisé, tant dans des activités de recherche que dans la surveillance opérationnelle de la qualité de l'air en France (ESMERALDA à l'échelle du nord de la France, www.esmeralda-web.fr, et PREVAIR à l'échelle nationale, www.prevaire.org) et dans l'Union Européenne (programme GMES-MACC).

Les simulations sont réalisées avec la plate-forme de prévision opérationnelle ESMERALDA (www.esmeralda-web.fr). Elle considère trois domaines imbriqués, de résolution horizontale de plus en plus fine (voir **Figure III.4.1** et description dans **Tableau III.4.1**), chacun comportant 8 niveaux verticaux, entre 40m et 5km d'altitude environ.

Domaine	Nombre de cellules (coordonnées du coin sud-ouest)	Résolution
CONT3	67x46 (-10.5; 35)	0.5 x 0.5°
GN15	68x56 (-5.19; 45.05)	15 x 15 km
GN3	150x186 (-0.01; 46.17)	3 x 3 km

Tableau III.4.1 : Description des domaines.

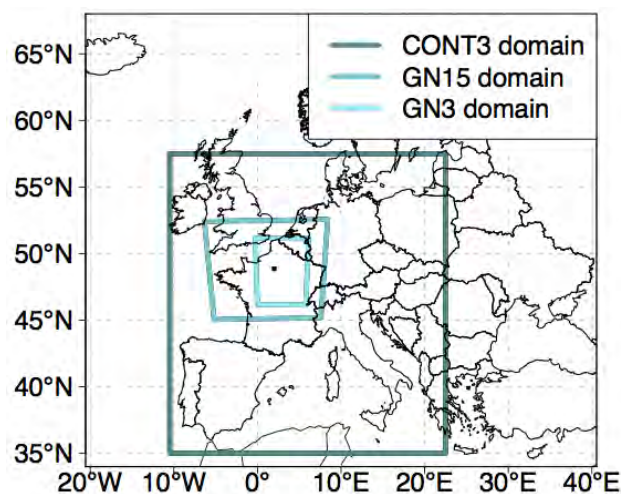


Figure III.4.1 : Domaines simulés.

Les données d'entrée météorologiques sont issues de simulations du modèle MM5 (PSU/NCAR) (Dudhia, 1993), réalisées sur trois domaines imbriqués de résolution respective 45, 15 et 5km, en utilisant les données GFS (Global Forecast System) du NCEP (National Centers for Environmental Prediction) comme conditions aux limites de données de large échelle.

Sur les domaines GN15 et GN3, les émissions anthropiques proviennent d'un cadastre inter-régional en provenance de 7 régions partenaires du projet ESERALDA, de résolution 3x3km : Nord-pas de Calais, Picardie, Haute-Normandie, Basse-Normandie, Centre, Champagne-Ardenne et Ile-de-France.

Suivant la méthodologie développée dans le projet européen FP7/HEAVEN, les émissions du transport routier sont calculées à partir de données de trafic, d'une description du parc roulant et de facteurs d'émission issus du modèle COPERT IV (Ntziachristos et al., 2009). Les émissions par évaporation de l'essence sont également prises en compte. En revanche, les émissions liées à la re-suspension des poussières sur la route, par abrasion de la route, des pneus et des plaquettes de frein sont ignorées, de même que les émissions à l'échappement d'ammoniac. L'inventaire inclut les émissions des autres moyens de transport (avions, bateaux, trains). Les émissions du secteur industriel sont dérivées de déclarations officielles quand elles existent ou calculées à partir de divers types de données (e.g. consommation nationale d'un matériau, production nationale). Les émissions du secteur résidentiel sont principalement calculées suivant une approche « bottom-up », à partir de données locales détaillées (type de combustible, type, âge et taille de logement) et d'estimations de consommation nationale. Concernant les émissions par chauffage au bois, du fait d'un manque de données locales, la distribution des équipements (foyers ouverts/fermés, chaudières, etc.) est issue de chiffres à l'échelle nationale. En dehors du domaine ESERALDA (i.e. Les 7 régions partenaires) et sur le domaine CONT3, les émissions proviennent de l'inventaire EMEP de résolution 0.5 x 0.5° (Vestreng et al., 2007).

Les émissions biogéniques (comprenant l'isoprène, l'alpha- et beta-pinène, le limonène, l'ocimène et le humulène) sont calculées à partir de facteurs d'émission issus du modèle MEGAN (Guenther, 2006), sauf sur le domaine ESERALDA où des facteurs d'émissions biogénique raffinés sont calculés à partir de l'inventaire national forestier (INF) de résolution 1x1km. Les données d'usage des sols utilisés dans le prétraitement des émissions proviennent de la base Corine Land Cover (Agence Européenne de l'Environnement, 2000), de résolution 250m sur l'Europe.

Les conditions initiales et aux limites sont issues des modèles globaux LMDz-INCA2 (Folberth et al., 2006) pour les espèces gazeuses, et GOCART (Chin et al., 2000) pour les espèces particulières.

Traitement des COV

Les inventaires d'émissions fournissent un total annuel d'émission de COVNM par secteur SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollutants : Nomenclature des activités émettrices utilisées pour réaliser les inventaires d'émissions), avec un niveau 1 de détail (10 secteurs) à l'échelle continentale et un niveau 3 de détail (191 sous-secteurs) pour les deux domaines haute-résolution GN15 et GN3. A partir de ce total de COVNM par secteur SNAP, une table de spéciation permet de distribuer ces émissions sur un grand nombre de COVNM dits *réels*, individuels pour la plupart.

Pour les deux domaines fins, on utilise la table de profils de spéciation issue de l'IER (Theloke et al., 2006), comportant 334 COVNM réels. Des raisons de coût de calcul informatique empêchent cependant de les considérer individuellement dans le modèle. On agrège donc les espèces réelles de structure et réactivités similaires en 20 COVNM dits *modèles*, en les pondérant par leur masse molaire et de leur réactivité en suivant l'approche de (Middleton et al., 1990). Le Tableau III.4.2 décrit sommairement ces différents COVNM *modèles*.

TOL	Benzène, toluène et autres aromatiques mono-substitués
TMB	Triméthylbenzène et autres aromatiques poly-substitués
C2H6	Ethane
nC4H10	Alcanes les plus longs
C2H4	Ethène
C3H6	Alcènes les plus longs
CH3CHO	Acétaldéhyde et aldéhydes les plus longs
CH3COE	MEK, acétone et cétones les plus longues
CH3OH	Méthanol
C2H5OH	Ethanol et alcools les plus longs
C6H6	Benzène
HCHO	Formaldéhyde
C5H8	Isoprène, 1,3-butadiène (part anthropique)
APINEN	a-pinène, d3-carène
BPINEN	b-pinène, sabinène, etc.
LIMONE	Limonène
OCIMEN	Myrcène, ocimène
TERPEN	Terpilonène, a-terpinène, b-terpinène
HUMULE	Humulène

Tableau III.4.2 : Espèces COVNM *modèles* utilisés dans CHIMERE

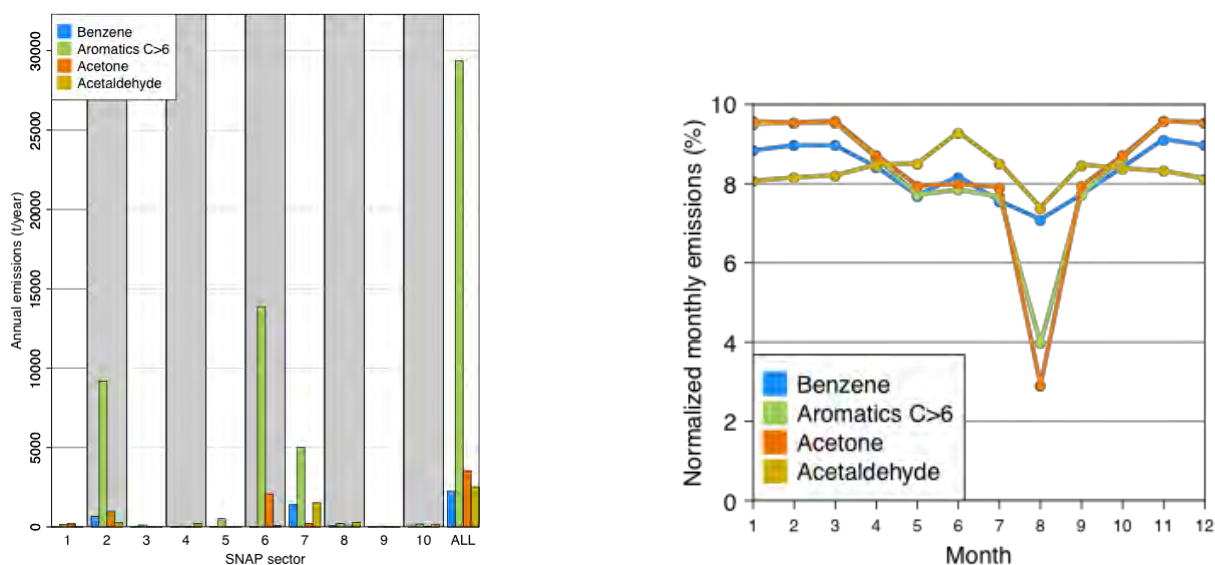
Traitement des inorganiques secondaires

Le calcul des équilibres thermodynamiques déterminant la formation des aérosols inorganiques secondaires (nitrate, sulfate, ammonium) dans CHIMERE est effectué via une version tabulée du modèle thermodynamique ISORROPIA (Nenes, 1998). Ces équilibres sont fonction de la température, de l'humidité relative (HR) et des concentrations totales suivantes : ammoniac plus ammonium, acide nitrique plus nitrate, acide sulfurique plus sulfate.

III.4.2. Emissions de COVM au sein du système ESERALDA

Dans cette partie, les émissions de quatre COV modèles anthropiques dont les résultats seront analysés plus loin sont considérées : le benzène, les aromatiques à plus de 6 atomes de carbones (C>6, e.g. toluène, xylènes, triméthylbenzènes, etc.), la famille acétone (comprenant toutes les cétones) et l'acétaldéhyde (comprenant toutes les aldéhydes hors formaldéhyde). Ces deux dernières espèces sont en outre des espèces secondaires issues des processus d'oxydation d'hydrocarbures.

Leurs émissions en Ile-de-France sont représentées sur la **Figure III.4.2** par secteur d'activité SNAP (dont la description est rappelée dans le **Tableau III.4.3**), ainsi que leur variation mensuelle. Les plus fortes émissions concernent les aromatiques C>6, supérieure d'un facteur 10 aux autres composés.



Figures III.4.2 : Emissions de COV modèle par secteur SNAP (à gauche) et variations mensuelles des émissions de COV modèle (en bas à droite).

Le benzène est émis essentiellement par les processus de combustion, dans les secteurs de trafic routier (SNAP 7) et de la combustion hors industrie (SNAP 2). Les aromatiques C>6 comportent en plus des émissions (d'ailleurs majoritaires) liées à l'utilisation de solvants (SNAP 6). L'acétone anthropique est émise principalement dans ce dernier secteur, avec une part également significative dans le secteur de la combustion hors industrie. Enfin, l'acétaldéhyde est principalement émis par le trafic routier.

A chaque secteur et sous-secteur SNAP est associé un ou plusieurs profils mensuels selon les sous-secteurs, représentés sur la **Figure III.4.3**. Les plus fortes variations mensuelles dans les secteurs contribuant à l'émission de COV sont (1) le secteur des solvants dont les émissions chutent en Août et (2) la combustion hors industrie qui prédomine en période hivernale. Les profils temporels (mensuels, journaliers, horaires) sont issus de travaux du CITEPA et de l'IER.

Le trafic routier reste relativement stable tout au long de l'année, avec cependant une augmentation en Juin suivie d'une baisse en Août (congés d'été).

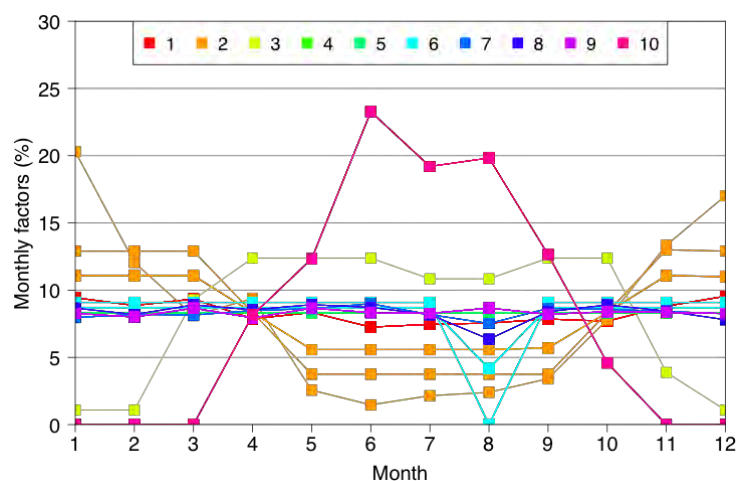


Figure III.4.3 : Profils mensuels d'émission des différents secteurs d'activité SNAP (plusieurs courbes d'une même couleur indiquant l'existence de profils différenciés selon les sous-secteurs SNAP).

En raison des fortes émissions dans le secteur des solvants, les composés aromatiques C>6 et acétone montrent donc une forte baisse en Août, d'un facteur deux à trois par rapport au niveau moyen le reste de l'année. En dehors de l'acétaldéhyde, tous ces composés montrent en outre des émissions plus fortes en hiver, du fait d'une contribution significative de la combustion hors industrie.

Secteurs d'activités dans la nomenclature SNAP	
1	Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation d'énergie
2	Combustion hors industrie
3	Combustion dans l'industrie manufacturière
4	Procédés de production
5	Extraction et distribution de combustibles fossiles
6	Utilisations de solvants
7	Transport routier
8	Autres sources mobiles et machineries
9	Traitement et élimination des déchets
10	Agriculture et sylviculture

Tableau III.4.3 : Description des secteurs SNAP.

IV. Résultats

Avant de présenter les différents résultats, nous donnons quelques éléments sur la météorologie rencontrée pendant la période de mesure.

L'hiver 2009-2010 s'est singularisé par plusieurs vagues de froid bien marquées, début janvier et mi-février. Ce froid a été accompagné par des chutes de neige plus fréquentes que d'ordinaire. De même, le mois de décembre 2010 a connu à lui seul quatorze jours de neige avec plus de 1 cm au sol à Paris. Ce froid n'était donc pas toujours associé à un anticyclone sec, qui aurait été propice à une élévation importante des niveaux de particules, notamment à la faveur d'une recirculation de masses d'air continentales en provenance de zones à forte capacité d'émission comme le Benelux, l'Allemagne et l'Est de l'Europe.

Le printemps a été plutôt clément (doux, sec et ensoleillé), avec de longues périodes anticycloniques avec flux de Nord à Est, particulièrement au mois d'avril.

L'été 2010 a été contrasté, avec des mois de juin et de juillet globalement chauds et ensoleillés. La fin juillet a été également marquée par de fortes averses orageuses. Le mois d'août a été frais, peu ensoleillé et pluvieux. La période de mesure se caractérise par une prédominance de vents de sud à sud-ouest, ponctuée par quelques épisodes de nord à nord-est.

Malgré quelques périodes douces notamment au début d'octobre et de novembre, la température moyenne sur l'ensemble de l'automne a été proche de la normale.

Pour résumer, l'année étudiée est représentative d'une année météorologique moyenne, sans excès, avec cependant un hiver plus froid et neigeux que d'habitude. Les précipitations et la durée d'insolation ont été globalement proches de la normale.

IV.1. COV

Le chapitre est organisé de la manière suivante : après une courte comparaison des niveaux de COV mesurés pendant FRANCIPOL avec les autres études urbaines existantes, on déterminera dans une première partie les principales sources ayant contribué aux niveaux et variabilités observés des COV (approche modèle source- récepteur), ensuite on étudiera les variabilités temporelles (de l'échelle diurne à l'échelle saisonnière) des COV en combinant observations et résultats du modèle CHIMERE et enfin dans une dernière partie on examinera le rôle de l'apport continental à travers l'étude de différents épisodes de masses d'air originaires du nord-est et à travers la quantification des contributions locales et advectées des COV à longue durée de vie (benzène et l'acétone).

La comparaison des niveaux de COV mesurés pendant FRANCIPOL avec les mesures existantes en milieu urbain se limite aux mesures existantes par PTR-MS afin de comparer les mêmes composés. De manière surprenante, ce nombre d'études est assez limité, ce qui peut s'expliquer par l'arrivée relativement récente de l'instrument PTR-MS (début des années 2000) dans la communauté de chimie atmosphérique et par son utilisation plus fréquente dans d'autres environnements (en particulier forestier). Le tableau IV.1.1 s'inspire du tableau présenté récemment par Seco et al. (2013) auxquels nous avons ajouté les mesures déjà

existantes à Paris. Les valeurs données par Seco et al. représentent des moyennes tandis que pour les mesures FRANCIPOL, nous avons fait le choix de présenter des médianes qui permet de mieux s'affranchir d'évènements sporadiques tels que les pics montrés par l'acétonitrile. A noter que l'étude FRANCIPOL est la seule qui ait été effectuée sur une longue période, les autres études étant souvent restreintes à quelques semaines. On note que les résultats trouvés pendant FRANCIPOL présentent des niveaux similaires à ceux trouvés dans les autres villes européennes (Londres, Manchester, Barcelone) et significativement inférieurs à ceux observés à Mexico City.

Lieu	Période	79	93	42	45	59	69	137	Références
Mexico	Mar 2006		3-28	0.3-3.4	3-12		0.4-2	0.3-2	Fortner et al. (2009)
Londres	Oct 2006	0.14	1.85	0.33	3.57	1.57	0.17		Langford et al. (2010)
Manchester	Juin 2006	0.1	0.2		1.2	1.1	0.3		Langford et al. (2009)
Barcelone	Winter 2009	0.2-0.6	0.8-2.7	0.2-0.5	0.8-1.7	1.1-1.7	0.2-0.3	0.3-0.6	Seco et al. 2013
Paris	Spring 2007	0.3	1.2	0.3	1.3	3.0			Gros et al. 2011
Paris	Mars-Nov 2010	0.3	0.7	0.2	1.4	1.8	0.4	0.2	Cette étude

Tableau IV.1.1 : Niveaux de COV par PTR-MS mesurés dans différentes villes

IV.1.1 Sources de COV

IV.1.1.1 Identification et quantification des sources de COV à Paris

N'ayant pas de connaissance a priori du nombre de sources impactant les COV à Paris, nous avons choisi d'utiliser l'approche statistique du modèle source-récepteur Positive Matrix Factorization (PMF), modèle développé par Paatero et al. (1994) et dont nous avons utilisé ici la version 3, mise à disposition gracieusement par l'EPA (<http://www.epa.gov/heads/research/pmf.html>)

Une brève description du principe de la méthode est donnée ici. Le modèle « source-récepteur » PMF s'appuie sur le principe de conservation des masses entre les sources de polluants présents dans l'atmosphère et le site récepteur considéré (ici, Paris et sa région). Le bilan de matière envisagé peut être formalisé sous une forme matricielle, d'après la relation suivante :

$$X = F G + E$$

Où :

X est la matrice de dimension n*m, dont n = observations et m = nombre d'espèces étudiées, nommée « Matrice de données initiales ». Par conséquent, elle intègre l'ensemble des données d'entrée mesurées au sein même du site récepteur ;

F est la matrice de dimension p*m dont p = nombre de facteurs, appelée matrice « Profils » ;

G est la matrice de dimension n*p, qualifiée de matrice « Contributions » ;

E est la matrice résiduelle de dimension n*m, correspondant à la part non expliquée des mesures par le modèle.

Inspirée de la méthode des moindres carrés (Legendre et Gauss, 1805-1809), le modèle Positive Matrix Factorization doit reproduire de la meilleure façon qui soit la matrice de données initiales (X) à partir des matrices « Profils » (F) et « Contributions » (G) en minimisant la matrice résiduelle (E).

Pour la matrice des données d'entrée utilisée dans cette étude FRANCIPOL, les choix suivants ont été faits :

- Utiliser en COV d'entrée les mêmes espèces étudiées par Gaimoz et al. (2011) afin de pouvoir comparer les profils de source et les résultats. Ceci représente 23 espèces chimiques qui regroupent des hydrocarbures non-méthaniques (alcane, alcène, alcynes, aromatiques) et des composés oxygénés. Ce jeu de données mêle à la fois les résultats obtenus par PTR-MS au LHVP mais aussi les données d'AIRPARIF obtenues aux Halles par mesures GC (chromatographie en phase gazeuse). Cette combinaison des deux sites permet d'avoir en entrée de modèle le jeu de données le plus complet possible, permettant une meilleure distinction des sources. Toutefois, cette approche a l'inconvénient d'avoir un profil de source « instrument dépendant » si un des sites est influencé significativement par une source locale. Ce point sera discuté.
- Utiliser la période de mesures où l'ensemble des données est disponible. En décembre 2010, la mesure des COV aux Halles a été transférée à AIRPARIF (en raison des grands travaux des jardins des Halles). Ne voulant pas ajouter un troisième site de mesures à nos données d'entrée, nous avons donc restreint l'étude à l'année 2010. Ensuite nous avons rencontré des problèmes techniques de sortie du logiciel PMF (fichiers tronqués lorsqu'un trop grand nombre de données était utilisé). Pour cette raison, la période optimale qui a été choisie pour effectuer les simulations PMF est celle du 24 mars au 18 octobre (sans le mois de juillet car absence de données AIRPARIF). En tout, 4109 échantillons, 23 espèces soit plus 94 000 données ont été utilisées en entrée du PMF. La matrice d'incertitude est celle qui a été présentée dans le tableau 4 (section III.2.a).

La **Figure IV.1.1** donne les concentrations moyennes des 23 composés utilisés dans la PMF et la **Figure IV.1.2** la répartition par famille de composés. On notera une composition de COV marquée par une forte proportion d'alcane (éthane, butane, propane, iso-pentane) et d'oxygénés (méthanol, acétone, acétaldéhyde), suivie des espèces aromatiques (toluène, xylènes) et des alcènes.

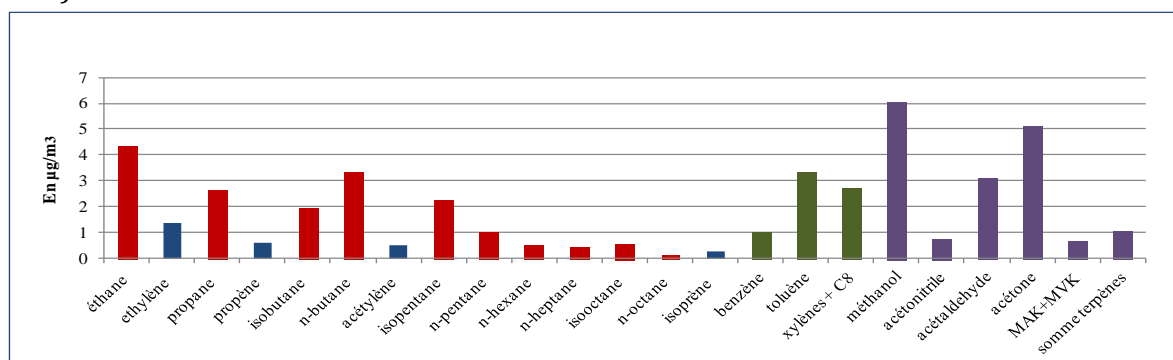


Figure IV.1.1 : Concentrations moyennes des 23 composés utilisés dans la PMF.

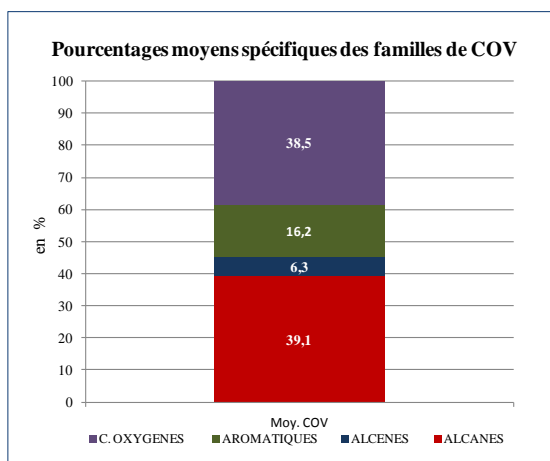


Figure IV.1.2 : Pourcentages moyens des familles de COV utilisés dans la PMF.

L'ensemble des paramètres techniques utilisés pour déterminer le nombre de facteurs optimal (= nombre de sources) de la simulation PMF ainsi que les résultats techniques de la modélisation sont donnés en **Annexe 14**. Dans cette partie principale du rapport, on analysera directement les 5 profils de source déterminés par les simulations.

La composition chimique de ces facteurs est étudiée ici afin de déterminer précisément la nature de ces sources de COV - en se basant spécifiquement sur des profils de sources présents dans la littérature et en utilisant des paramètres indépendants tels le NO, le NO₂, le CO ou encore la température. Ces profils de source sont présentés et discutés dans cette section.

Source « biogénique »

Le profil de source, représentatif du facteur n°1 et présenté en **Figure IV.1.3**, est caractérisé par la forte présence de l'isoprène ; dont la variabilité est ainsi expliquée à plus de 80 % ($R^2 = 0.70$). Les produits de dégradation de l'isoprène MAK + MVK (45 % ; $R^2 = 0.48$), l'acétone (33% ; $R^2=0.26$) ou encore le méthanol (30% ; $R^2 = 0.11$) contribuent également à ce profil d'émission.

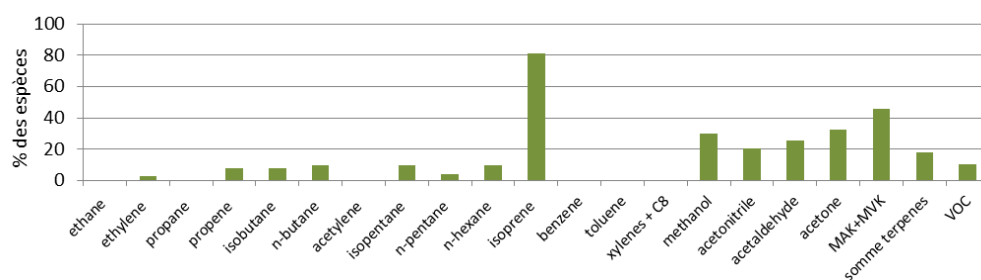


Figure IV.1.3 : Composition chimique du profil de source F1

Ces espèces chimiques constituent effectivement des composés typiques d'émissions biogéniques, pour lesquelles la température ($R^2 = 0.54$) et l'ensoleillement (**Figures 4.1.4 et 4.1.5**) expliquent leurs variabilités à l'échelle diurne et saisonnière. Ainsi, ces émissions sont définies par des cycles diurnes marqués par de fortes teneurs en journée et de faibles concentrations en nuitée.



Figure IV.1.4 : Variabilité temporelle de la source F1 et de la température ambiante

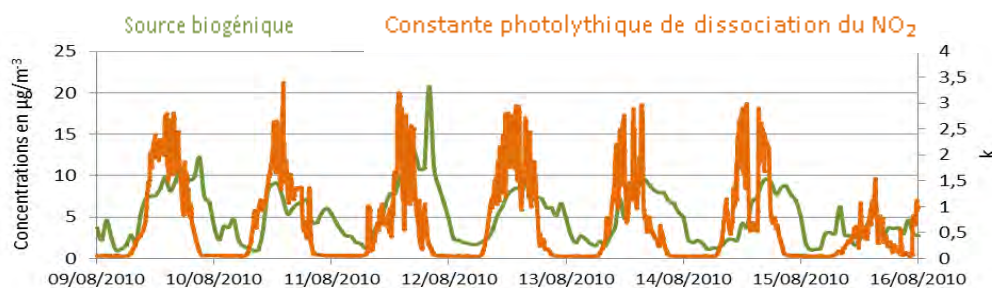


Figure IV.1.5: Profil semainier de la contribution de la source F1 et de la constante photolytique

Par ailleurs, cette source biogénique est sujette à une variabilité saisonnière contrastée (Figure IV.1.6). Au sortir de l'hiver (fin mars), les contributions moyennes de F1 sont estimées à environ 1 µg/m³ jusqu'à fin avril – période au-delà de laquelle les valeurs doublent au printemps et deviennent maximales en été (5 µg/m³ en août) avant de re-diminuer en automne.

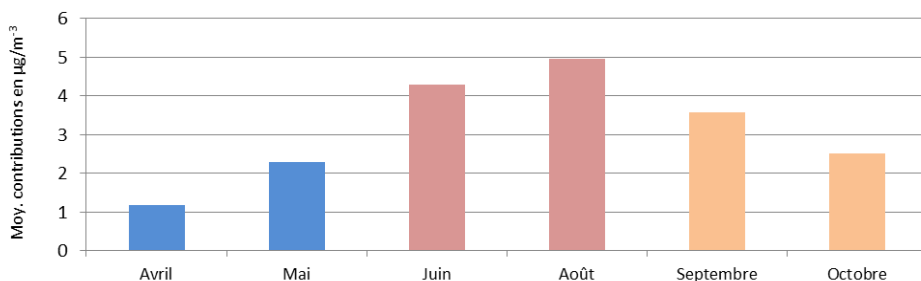


Figure IV.1.6: Répartition moyenne des contributions de la source F1 par mois

Source « Combustion de biomasse & gaz naturel »

Le profil de source, représentatif du facteur n°2 et présenté en Figure IV.1.7, est principalement dominé par l'acétylène (variabilité à 82% ; $R^2 = 0.86$), puis par l'éthylène (68% ; $R^2 = 0.77$) et par le propène (35% ; $R^2 = 0.42$). Ces composés illustrent typiquement la présence d'une source anthropique de combustion que nous avons appelé « source de combustion de biomasse » selon Gaimoz et al, (2011).

Dans le cadre du programme ADEME-CHAMPROBOIS, en collaboration avec l'INERIS, nous avons effectué en février 2013 des mesures en sortie de feux contrôlés en cheminée. Les mesures effectuées montrent effectivement une forte présence de ces composés. Ce graphique met également en évidence la forte contribution de l'éthane (variabilité 50% ; $R^2 = 0.55$), lequel est un composé atmosphérique majeur de la source « gaz naturel ».

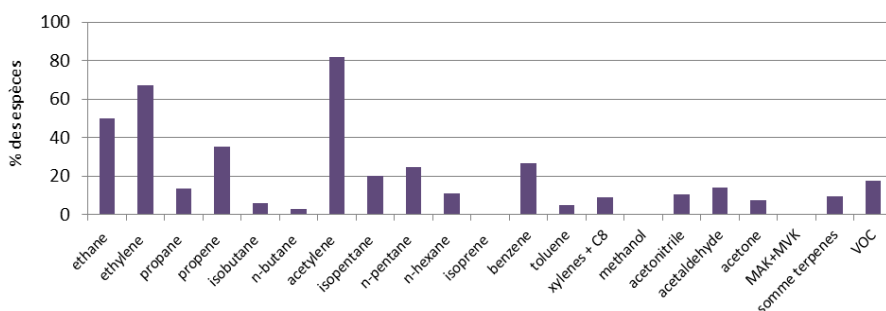


Figure IV.1.7: Composition chimique du profil de source F2

Cette source dite mixte présente une certaine co-variation avec la température et le monoxyde de carbone (Figure IV.1.8) - composé principalement émis par la combustion (à Paris, fortement lié au trafic mais avec également un impact de la source « feux de cheminées » liée aux émissions en IdF, le CO étant un composé à longue durée de vie). A titre d'illustration, la variation de cette source est tracée avec celle du CO pour une semaine du mois d'octobre et montre une bonne co-variation.

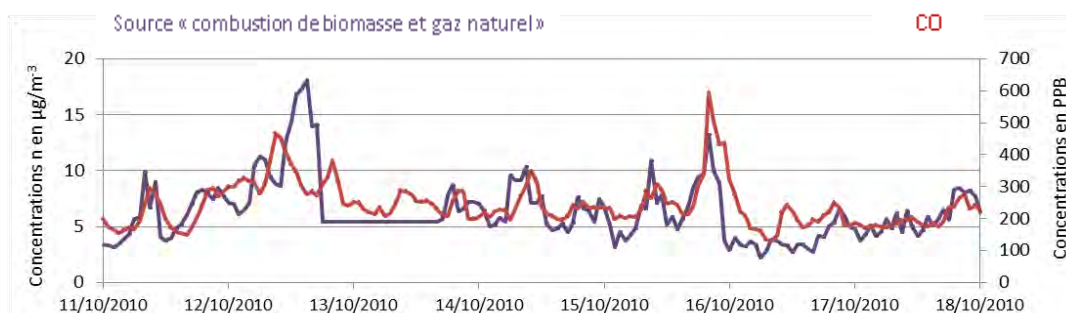


Figure IV.1.8: Profil semainier de la contribution de la source F2 et du monoxyde de carbone (CO)

Durant cette semaine, les températures étaient de 5°C à 10°C la nuit, d'où l'utilisation probable des cheminées, à titre de chauffage additionnel. On note que le pic maximum de CO de cette semaine (correspondant également à un pic de la source « combustion de biomasse et gaz naturel ») a été observé au soir du 15 octobre, un vendredi (20h), ceci est donc cohérent avec cette attribution de source.

Cette source présente une variation saisonnière très contrastée (figure IV.1.9) avec une contribution minimale s'étendant sur la période de mai à septembre et des maxima en avril et en octobre (respectivement, 8.6 µg/m³ et 9.6 µg/m³), variation inverse de celle des températures (Figure IV.1.10) ; ce qui est cohérent avec une source «combustion de la biomasse et gaz naturel».



Figures IV.1.9 et IV.1.10 : Répartition moyenne des contributions de la source F2 (gauche) et des températures (à droite) par mois

Sources relatives au trafic automobile

Source « évaporation des essences » (Fuel evaporation)

Le facteur n°3, présenté en **Figure IV.1.11**, est principalement défini par des hauts niveaux de propane (variabilité 55% ; $R^2 = 0.78$), d'isobutane et de n-butane (respectivement 52% ; $R^2 = 0.89$ et 0.87), lesquels sont spécifiquement associés à la source anthropique : « évaporation des essences ». Par contre, on note seulement une faible présence de l'iso-pentane (11%) qui ressort principalement dans la source « échappements ». Il faut noter que l'iso-pentane est un des composés majoritaires mesurés en tunnel lors de l'expérience PRIMEQUAL-PREQUALIF et qu'il faudra une analyse plus poussée pour déterminer s'il est plutôt caractéristique de l'échappement ou de l'évaporation.

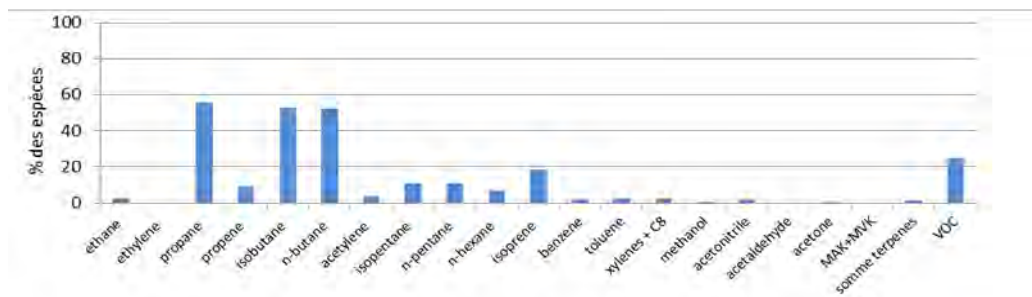


Figure IV.1.11: Composition chimique du profil de la source F3

Cette source d'émission est généralement mise en regard avec la température : les maxima de concentrations dépendent majoritairement des pics de température les plus élevés. De plus, elle présente une bonne co-variation avec le monoxyde d'azote (NO), composé principalement émis par la circulation automobile (**Figure IV.1.12**).

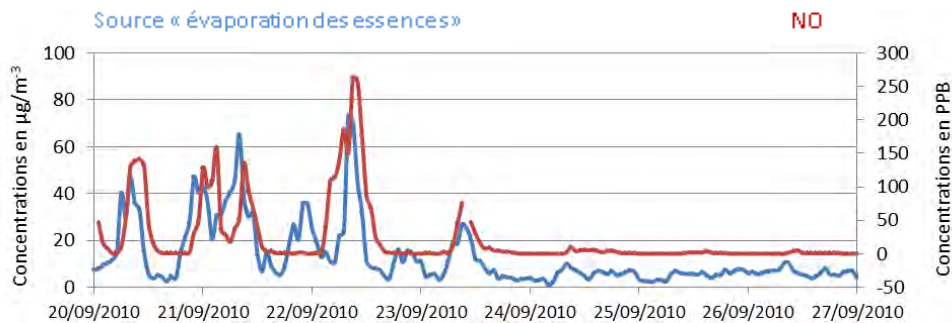


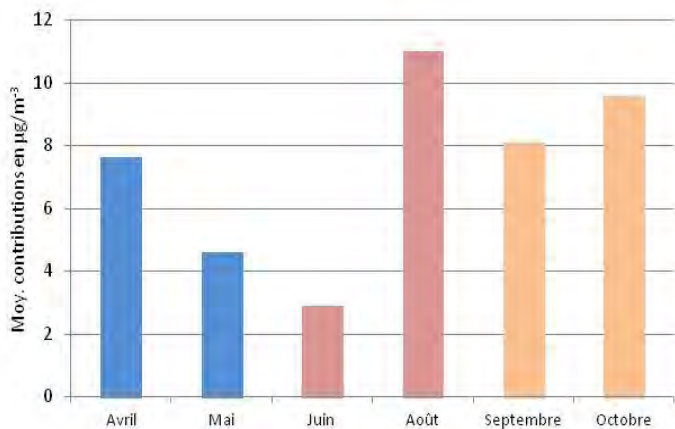
Figure IV.1.12: Profil semainier de la contribution de la source F3 et du dioxyde d'azote

Cette source d'évaporation des essences présente dans la majeure partie des cas une variabilité diurne marquée par un premier pic le matin entre 8-10 heures, suivi d'une baisse relativement contrastée des teneurs en COV en fin de matinée et dans l'après-midi. Un second pic, plus petit, peut éventuellement être recensé vers 17-19 heures. Les périodes de fortes contributions de cette source correspondent plus communément aux heures de pointe.

Cette source avait déjà été identifiée et étudiée sur un ensemble de données COV de la base AIRPARIF (rapport de master d'Henri Frachon, 2009). Il était précisé que l'évaporation peut être décomposée en 3 sources principales (Copert IV, 2006).

Les deux premières sont liées à la température et au trafic, alors que la troisième appelée *hot soak* (liquide chaud) est liée aux émissions lorsqu'un moteur chaud est éteint. Cette dernière peut expliquer en partie ce maximum le matin. En effet, beaucoup de gens arrivent le matin sur Paris et se garent pour aller travailler. Alors que le soir ils rentrent chez eux, en général en dehors de Paris. En conséquence, il y aurait plus de moteurs chauds éteints le matin que le soir à Paris.

A plus large échelle de temps (**Figure IV.1.13**), les contributions moyennes de cette source apparaissent de manière contrastée.



On observe une diminution des teneurs d'avril à juin (7.6 vs 2.9 µg/m³) avec un minimum en juin. La valeur minimale de cette source en juin pose question car d'une part, c'est un mois où le trafic routier est intense (voir source « échappement automobile ») ; d'autre part les températures élevées durant ce mois devraient conduire à une plus forte évaporation.

Figure IV.1.13 : Répartition moyenne des contributions de la source F3 par mois

Nous n'avons actuellement pas d'explication à ce phénomène mais notons qu'il avait déjà été observé sur les données AIRPARIF 2005-2007 (rapport de master d'Henri Frachon, 2009). On observe ensuite une augmentation des concentrations moyennes en août (max : 11 µg/m³) et en automne.

La dépendance de cette source à de multiples facteurs (liés à la circulation automobile mais aussi aux conditions météorologiques) rend difficile l'interprétation de sa variabilité et ce profil de source doit encore être consolidé.

Source « échappement automobile ». (Exhaust).

Le profil de source, représentatif du facteur n°4 et présenté en **Figure IV.1.14**, est caractérisé par des fortes proportions d'alcane tels que l'hexane (variabilité 64% ; $R^2 = 0.87$), l'isopentane (58% ; $R^2 = 0.85$), le n-pentane (58%) ; puis secondairement par des composés aromatiques comme le toluène (42% ; $R^2 = 0.62$), les xylènes (40% ; $R^2 = 0.66$) et le benzène (22% ; $R^2 = 0.57$) mais également par des alcènes de type propène (45% ; $R^2 = 0.65$) et éthylène (30% ; $R^2 = 0.53$).

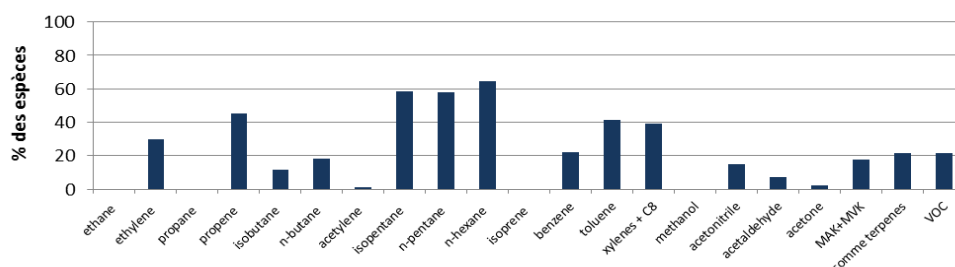


Figure IV.1.14 : Composition chimique du profil de source F4

Cette source d'émission présente de relativement bonnes corrélations avec les monoxydes d'azote et de carbone ($R^2=0.41$), considérés tous deux comme excellents marqueurs de circulation routière. A titre d'illustration, la source « échappements automobiles » a été tracée avec le NO pour une semaine du mois de septembre, pour laquelle nous constatons de fortes contributions en semaine (0 à 260 ppb max) ; le WE étant marqué par de faibles concentrations allant de 0 à 5 ppb.

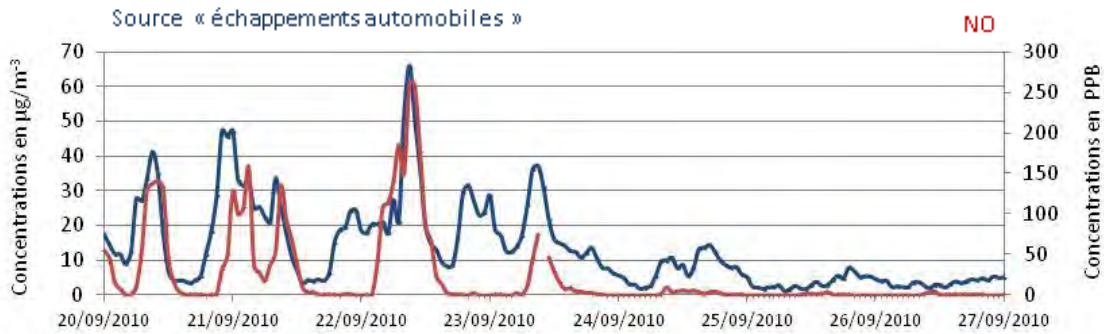


Figure IV.1.15 : Profil semainier de la contribution de la source F4 et du monoxyde d'azote

La variabilité de cette source met en évidence un profil double « vague » marqué par un cycle diurne illustré par deux pics de trafic en semaine : nous dénotons une première hausse des concentrations moyennes le matin (8-10h) et une seconde en fin d'après-midi (17-19h). Les minima de concentrations sont recensés en fin de matinée/début d'après-midi et durant la nuit. Cette évolution journalière évoque ainsi des contributions plus marquées la semaine qu'en week-end (Figure IV.1.15).



Au niveau saisonnier, les concentrations sont à peu près constantes jusqu'au mois d'août (5-6 µg/m³ en moyenne), excepté un minimum en mai (3.4 µg/m³). De plus, on note une forte augmentation des teneurs de cette source à partir de l'automne, atteignant en moyenne 10 µg/m³ (dès septembre).

Figure IV.1.16 : Répartition moyenne des contributions de la source F4 par mois

Source « Solvants & background »

Le profil de source, représentatif du facteur n°5 et présenté en Figure IV.1.17, est principalement contrôlé par des composés oxygénés tels que le méthanol (variabilité 70% ; $R^2=0.57$) ou encore l'acétone (50% ; $R^2 = 0.46$). Il combine également une part importante de composés aromatiques notamment les BTX (50%, $R^2 = 0.55$) ou encore quelques alcanes légers comme l'éthane (48% ; $R^2= 0.34$) ou les butanes.

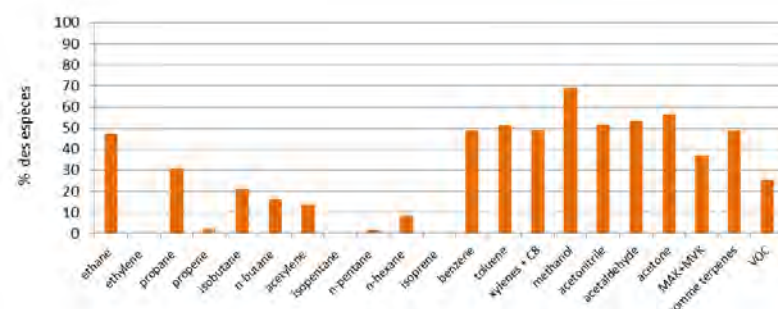


Figure IV.1.17 : Composition chimique du profil de source F5

On note que ce profil est constitué de beaucoup d'espèces à moyenne durée de vie (quelques jours), comme l'éthane, le propane, le benzène, le toluène, l'acétone et le méthanol. Pour cette raison, ce profil est en partie constitué du « bruit de fond » (background) continental, ce qui explique une certaine co-variation avec le monoxyde de carbone (**Figure IV.1.18**) - composé à longue durée de vie.

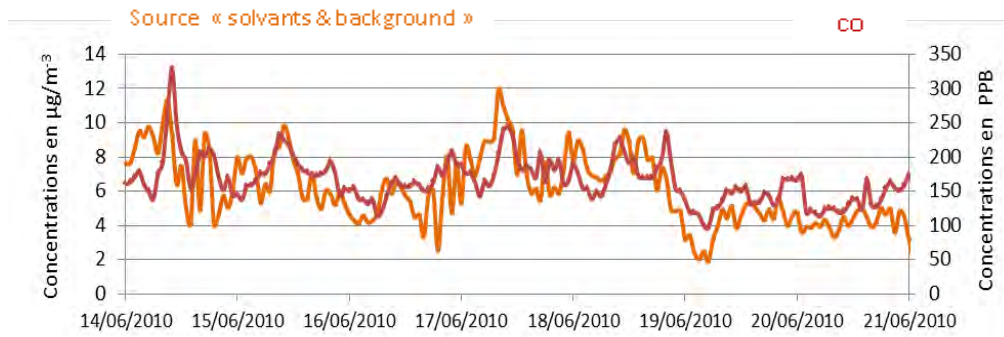


Figure IV.1.18 : Profil semainier de la contribution de la source F5 et du monoxyde de carbone

Néanmoins, ce profil est aussi probablement constitué de la source dite « solvants » puisqu'il en contient les composés majoritaires (oxygénés, aromatiques mais aussi terpènes) et qu'il présente une assez bonne covariation avec la température : les maximums de concentrations sont en adéquation avec les hauts niveaux de température (**Figure IV.1.19**).

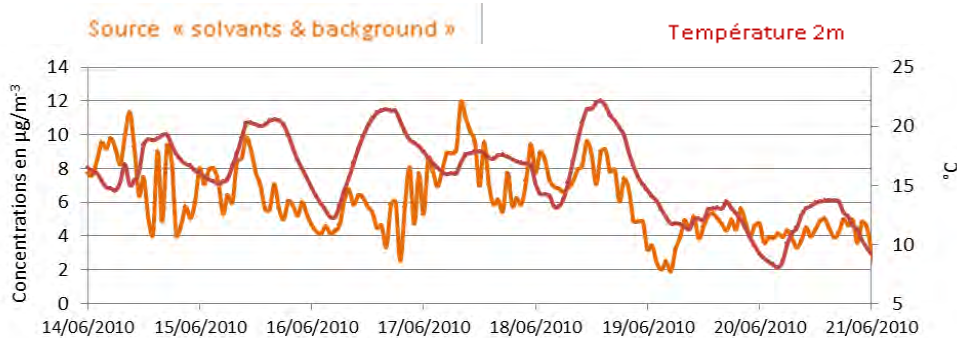


Figure IV.1.19 : Profil semainier de la contribution de la source F5 et de la température ambiante

Par ailleurs, cette source présente des concentrations moyennes à peu près constantes sur la période étudiée avec un maximum au printemps (mai : 8.8 µg/m³) et un minimum en été (août : 5.7µg/m³).

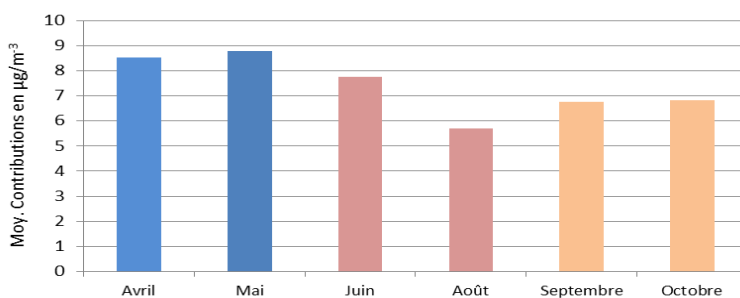
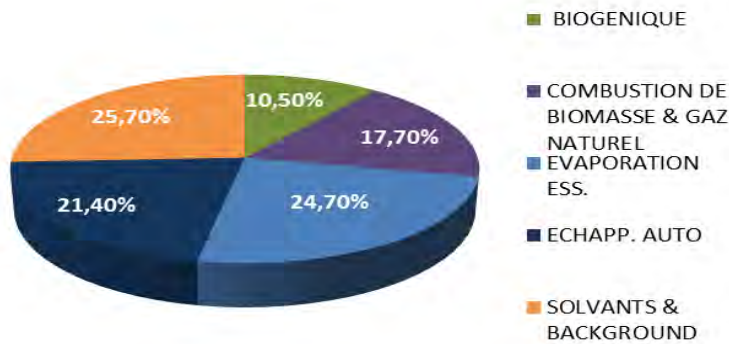


Figure IV.1.20 : Répartition moyenne des contributions de la source F5 par mois

IV.1.1.2. Contribution des sources de COV à Paris

Les simulations PMF sur l'ensemble du jeu de données initial ont ainsi révélé la contribution significative de sept sources d'émission de COV (soit cinq profils de source uniques et deux profils mixtes dont les deux sources n'ont pas pu être dissociées) et pour lesquelles une contribution moyenne a pu être accordée (**Figure IV.1.21**).



Les émissions atmosphériques liées au trafic routier (évaporation des essences et échappements automobiles) apparaissent comme étant la principale source de COVs mesurés à Paris et représentent quasi la moitié des contributions. Ensuite, la source mixte « background/solvants » contribue avec plus de 25%, suivie de la source « combustion de biomasse et gaz naturel » avec 18 % et finalement la source « biogénique » à 10 %.

Figure IV.1.21 : Répartition des sources de COVs mesurés à Paris

Les contributions de chacune des sources récapitulées ci-dessus présentent des variabilités saisonnières tout à fait contrastées.

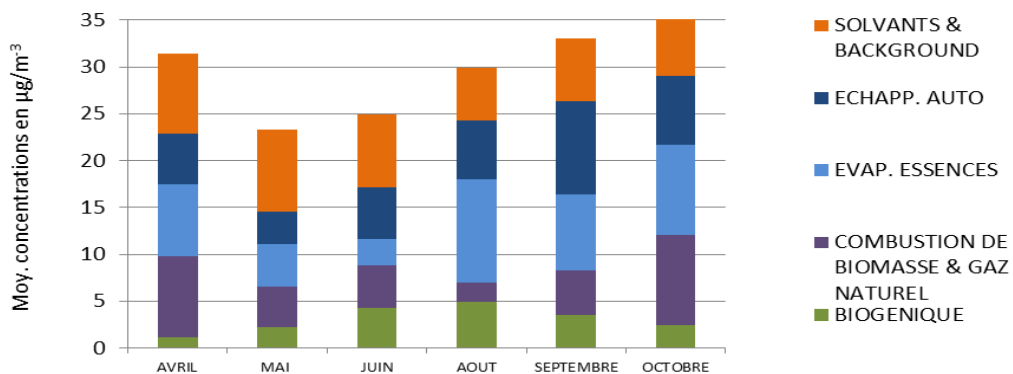


Figure IV.1.22 : Evolution de la contribution absolue mensuelle des sources modélisées

La **Figure IV.1.22** récapitule ainsi la variabilité saisonnière absolue moyenne des cinq sources modélisées par PMF. Les deux sources dont la saisonnalité est très marquée sont la source biogénique (maxima en été) et la source « combustion de biomasse et gaz naturel » (maxima en avril et octobre).

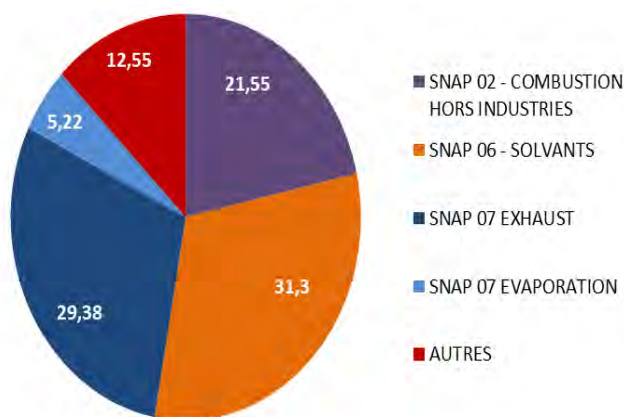
La robustesse de cette analyse sera évaluée en comparant les profils de source obtenus par PMF pour le trafic (échappement et évaporation) et le chauffage bois avec ceux mesurés à la source lors des expériences en tunnel (programme PRIMEQUAL-PREQUALIF) et en cheminée (programme ADEME-CHAMPROBOIS) ; pour lesquelles les données sont en cours de traitement.

IV.1.1.3 Comparaison avec l'inventaire d'émissions local AIRPARIF (2005)

Une comparaison des résultats relatifs à l'identification et à la quantification des sources de COV avec l'inventaire local d'AIRPARIF de 2005 est interprétée et discutée dans cette partie. Cette évaluation est basée sur les cinq sources précédemment définies par notre étude (biogénique, combustion de biomasse & gaz naturel ; évaporation des essences ; échappements automobiles et solvants & background), qui seront elles-mêmes confrontées aux 10 premières catégories présentes dans l'inventaire local (tableau III.4.3, section III.4.2)

Pour un tel exercice, il est important de comparer des éléments comparables. Pour cette raison, deux choix ont été faits. Le premier a été d'extraire dans l'inventaire d'émissions uniquement les composés qui étaient pris en compte dans la modélisation PMF (qui représentent environ 50% en termes de masse, des émissions de COV dans l'inventaire). Le second a été de ne prendre en compte que les activités anthropiques dans notre comparaison. En effet, étant donnée la courte durée de vie de l'isoprène (quelques heures), le composé majoritaire de la source biogénique déterminé par la simulation PMF, la contribution de cette source trouvée à Paris n'est pas représentative de toute l'Île de France et ne peut donc pas être comparé à l'inventaire, qui lui est donné pour toute l'Île de France. On note que pour les sources anthropiques, la comparaison de nos sorties PMF avec l'inventaire d'émissions IdF est justifiée puisque les profils de ces sources comprennent tous plusieurs composés ayant des durées de vie de plusieurs jours - ayant ainsi une représentativité régionale.

Pour une comparaison valide, une classification des sources a par ailleurs été effectuée pour plus de lisibilité et de compréhension. Pour cela, nous avons souhaité retenir la SNAP n°2 (Combustion hors industries, se rattachant à notre source n°2 « Combustion de biomasse et gaz naturel »), la SNAP n°06 (Utilisation de solvants, rattachée à notre source n°5 « Solvants ») et la SNAP n°07 (pour les échappements automobiles et évaporation des essences).



Les autres SNAP (Combustion dans les industries de l'énergie et la transformation de l'énergie - 01 ; Combustion dans l'industrie manufacturière - 03 ; Procédés de production - 04 ; Extraction et distribution de combustibles fossiles - 05 ; Autres sources mobiles et machineries - 08 ; Traitement et élimination des déchets - 09 ; Agriculture & sylviculture - 10) ont été répertoriées dans la catégorie « Autres », qui ne représente que 12 % de l'ensemble (**Figure IV.1.23a**)

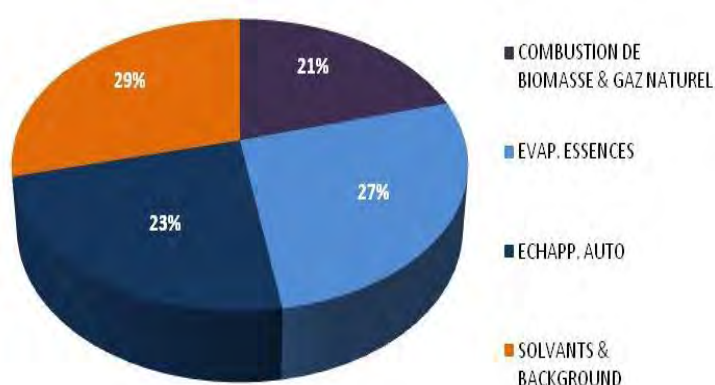
Figure IV.1.23a : Répartition des sources de COV mesurées à Paris à partir de l'inventaire local d'AIRPARIF (2005) – en %

Cette comparaison entre nos sorties de simulations PMF et l'inventaire local d'AIRPARIF de 2005 est effectuée à partir de données relatives, pour lesquelles plusieurs cas de figure sont ici décrits et confrontés :

SOURCES	AIRPARIF ¹	PMF ¹	AIRPARIF ²	PMF ²
02 /Comb. + GN	22 %	21 %	20 %	23 %
06 /Solvants	31 %	29 %	37 %	30 %
07 /Exhaust	29 %	23 %	21 %	23 %
07/ Evaporation	5 %	27 %	5 %	24%
Biogénique	Non considérée			
Autres	12 %	Non considérée	11 %	Non considérée

¹ Ces proportions correspondent à des valeurs moyennées pour les mois d'avril, mai, juin, août, septembre et octobre

² Ces données relatives correspondent à des valeurs moyennées pour le même jeu de données mais pour lequel le mois d'août a été exclu.



La comparaison entre nos sorties PMF et l'inventaire local d'AIRPARIF a tout d'abord été menée sur une temporalité similaire d'avril à octobre. Compte tenu de l'inexistence de la source « solvants » en août dans l'inventaire d'AIRPARIF (égale à 0), la contribution moyenne de cette source d'émission n'est ainsi pas représentative. Pour cette raison, nous avons basé notre comparaison en ne tenant pas compte du mois d'août (2).

Figure IV.1.23b : Répartition des sources anthropiques de COVs (hors biogénique) modélisées par PMF

La SNAP 02, correspondant à notre sortie PMF « Combustion de biomasse et gaz naturel » montre une contribution similaire entre le PMF et l'inventaire (23 - 20%). Dans les deux cas, la contribution saisonnière est très contrastée, avec des maxima estimés en hiver (décembre à février) et au début du printemps – suivis d'une régression progressive des concentrations moyennes avec des minima pour les mois d'été, puis d'une ré-augmentation pour les mois d'automne.

La SNAP 06, correspondant à la source « Solvants/background », présente une contribution 1.2 fois supérieure aux résultats PMF (37 % contre 30%). Dans l'inventaire d'AIRPARIF, la contribution de cette source est la source majeure de COV et elle reste constante au cours de la période étudiée. A l'inverse, les simulations PMF mettent en évidence des concentrations moyennes élevées au printemps, une diminution en été et une reprise dès l'automne.

La SNAP 07 « Exhaust », correspondant à la source « échappements automobiles » présente des contributions avec les mêmes ordres de grandeurs (21 - 23%). Dans l'inventaire d'AIRPARIF, la contribution de cette source reste à peu près constante toute l'année. Elle apparaît légèrement supérieure à la fin du printemps (mai) et en automne. Dans le cadre de nos sorties PMF, les teneurs moyennes sont constantes sur l'ensemble de la période, à l'exception du mois de mai (minimum) et du mois de septembre (maximum)

La seconde partie de la SNAP 07, correspondant à la source « évaporation des essences » présente des contributions plus marquées (5% pour l'inventaire AIRPARIF contre 24 % pour les simulations PMF). La SNAP 07 présente la même allure de répartition moyenne des concentrations que celle des échappements automobiles. Concernant les sorties PMF, la variabilité saisonnière reste relativement constante avec un minimum en juin et un maximum en août, variabilité qu'il reste encore à expliquer.

Cette comparaison sera finalisée lorsque les profils issus des simulations PMF auront été validés via les mesures faites à la source pour le trafic (échappement et évaporation, expérience tunnel) et le chauffage bois (expérience cheminée).

IV.1.2 Variabilité temporelle

Dans cette partie, l'analyse porte sur les composés suivants :

- l'isoprène (C_5H_8) et les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), deux COV biogéniques parmi les plus émis par la végétation et précurseurs d'aérosols organiques secondaires.
- le benzène (C_6H_6) et les aromatiques à plus de 6 atomes de carbone ($C>6$), deux COV anthropiques, précurseurs d'aérosols organiques secondaires
- l'acétone et l'acétaldéhyde, deux COV oxygénés primaires et secondaires

Concernant l'isoprène, l'espèce *modèle* incluant également le 1,3-butadiène, on considère la somme des deux composés pour les comparaisons avec le modèle. Les observations d'isoprène seul seront également discutées.

Les simulations sont réalisées sur la période Avril-Décembre 2010, pendant la campagne FRANCIPOL. Au préalable, on se penchera brièvement sur le monoxyde de carbone (CO) en tant que traceur, afin d'évaluer l'aptitude du modèle CHIMERE à correctement simuler le transport longue-distance.

Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est couramment utilisé comme traceur passif des émissions anthropiques, du fait de sa chimie simple et de son temps de vie long, entre 30 et 90 jours dans la troposphère (Seinfeld and Pandis, 2006). Il est analysé dans cette section afin d'éclairer l'aptitude du modèle CHIMERE à simuler correctement le transport.

La **Figure IV.1.24** présente les variations journalières de CO observées et simulées au LHVP. L'accord est globalement satisfaisant, avec un très faible biais positif (+2%, voir **Tableau IV.1.3**). Les forts pics sont pour la plupart reproduit par le modèle, d'où une forte corrélation de 0.76 avec les données journalières (contre 0.59 en données horaires).

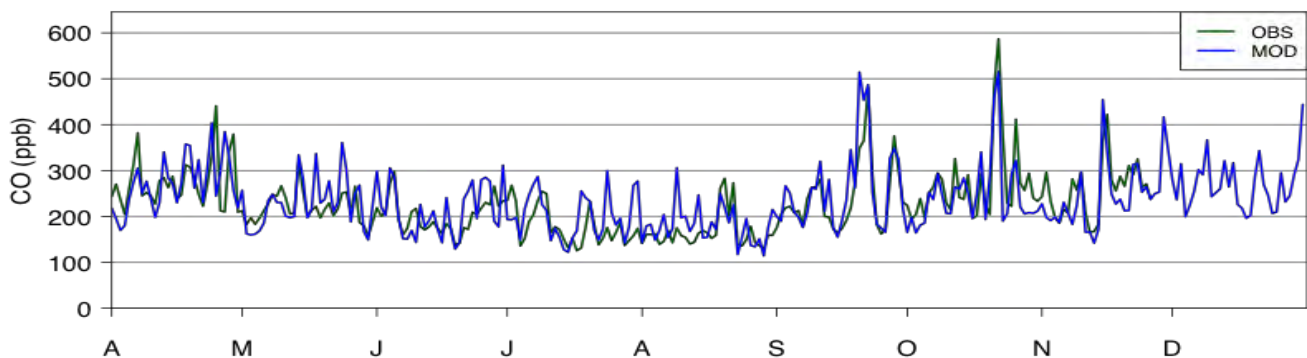


Figure IV.1.24: Variations journalière de monoxyde de carbone à Paris sur le site du LHVP.

Le modèle simule de façon relativement correcte la variation diurne du CO (*Figure IV.1.25*), avec toutefois une sous-estimation des concentrations en début de matinée (3-7 UTC) et une surestimation après 20 UTC. Ces écarts sont probablement en partie dus aux erreurs sur la hauteur de couche limite (voir analyse de la météorologie simulée en *Annexe 11*).

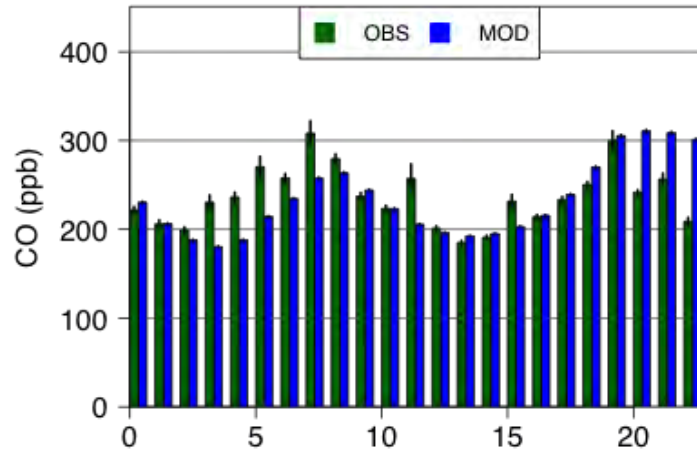


Figure IV.1.25 : Variation diurne de monoxyde de carbone à Paris (site lu LHVP).

On utilise dans la suite ce profil diurne de CO pour normaliser ceux des COV étudiés, dans le but de s'affranchir de ces possibles erreurs de dynamique.

	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R horaire (journalier)	N (%)
CO	+4.51	+2.00	98.8	43.9	0.59 (0.76)	86
Formaldehyde	-0.65	-16.88	1.94	50.33	0.55 (0.75)	75
Isoprene + 1,3-butadiène	+0.05	+25.20	0.37	202.47	0.31 (0.56)	75
Benzene	+0.04	+12.65	0.27	79.79	0.50 (0.56)	75
Monoterpenes	-0.11	-58.63	0.18	97.02	0.12 (0.25)	60
Acetaldehyde	-0.62	-36.61	1.04	61.35	0.58 (0.78)	75
Aromatics (C>6)	+1.76	+121.97	3.40	235.70	0.34 (0.50)	66
Acetone	-0.10	-5.06	1.49	73.58	0.44 (0.58)	75

Tableau IV.1.3: Résultats statistiques des simulations de CO et de COVNM par CHIMERE (MB = Biais, NMB = Biais normalisé, RMSE = Racine carrée de l'erreur quadratique moyenne, NRMSE = Racine carrée de l'erreur quadratique moyenne normalisée, R = corrélation, N = nombre de données).

Isoprène

L'isoprène (C₅H₈) est un composé primaire de courte durée de vie : 48 min par oxydation avec NO₃, 1.4 heures par OH, 1.3 jours par O₃ (Seinfeld and Pandis, 2006). Essentiellement émis par la végétation, ses émissions globales sont estimées à 535 Tg.an⁻¹ (Guenther et al., 2012) (via le modèle MEGAN dont les données sont partiellement utilisées dans le système ESMERALDA).

Néanmoins, de fortes incertitudes pèsent encore sur ce chiffre, en atteste l'utilisation par le GIEC du total d'émissions de 220 Tg.an⁻¹ estimé par (Ehhalt and Prather, 2001). L'isoprène est en outre émis par le trafic.

En tant que COV biogénique le plus abondamment émis (après le méthane), l'isoprène joue un rôle non négligeable dans la formation d'AOS, en dépit de son rendement relativement faible par rapport aux terpènes et sesquiterpènes notamment. De par la forte volatilité de ses produits d'oxydation de première génération (aujourd'hui bien déterminés), il a longtemps été considéré comme ne contribuant pas à la formation d'AOS, jusqu'à ce qu'une série de travaux ne pointent l'existence possible de mécanismes de formation, notamment hétérogènes (Kroll et al., 2006). Son rendement est estimé à 1-2% en conditions forts NO_x (Kroll et al., 2005; Lee et al., 2006) et 3% en faibles NO_x (Kroll et al., 2006). Par des simulations à l'échelle globale (modèle GEOS-Chem), (Henze et Seinfeld, 2006) ont calculé que sa prise en compte dans les modèles globaux augmente la quantité d'AOS de près d'un facteur 2 (passage de 8.7 à 16.4 Tg.an⁻¹).

Incertitudes sur la mesure d'isoprène

Deux mesures indépendantes d'isoprène sont disponibles sur Paris : la mesure par PTRMS au LHVP et la mesure par GC-FID (chromatographie gazeuse, avec détecteur de ionisation de flamme) à la station AIRPARIF des Halles, au centre de Paris. La première correspond à la mesure de la masse sur charge 69 pouvant inclure en outre des furannes. On constate des différences très importantes entre les deux concentrations, la mesure PTRMS étant supérieure d'un facteur 8 en moyenne par rapport à la mesure par GC-FID, dont les concentrations restituées sont proches des limites de détection (**Figure IV.1.26**). L'incertitude de mesure n'étant a priori pas d'un tel ordre, ces différences sur la campagne FRANCIPOL peuvent potentiellement s'expliquer par (i) une hétérogénéité spatiale de l'isoprène entre les deux sites de mesure (du fait de son temps de vie très court), (ii) une source locale sur le site du LHVP par des sources biogéniques attenantes (parc à proximité immédiate des deux stations), et/ou (iii) des interférences dans la mesure PTRMS liées à la présence de furannes dans la masse 69. Par rapport à ce dernier élément, des intercomparaisons entre les deux instruments installés au LHVP pendant la campagne MEGAPOLI à l'été 2009 ont montré un facteur 2 (non systématique) entre les deux mesures (le PTRMS donnant des valeurs supérieures au GC-FID). Ces écarts tendent à démontrer la présence d'interférences sur la mesure PTRMS au LHVP, et donc a fortiori pendant la campagne FRANCIPOL. Cependant, pour justifier un facteur 8 de différence, les deux autres éléments d'explication sont probablement également en cause.

Au final, le choix a été fait de ne considérer que la mesure GC-FID aux Halles pour les comparaisons mesures-modèle.

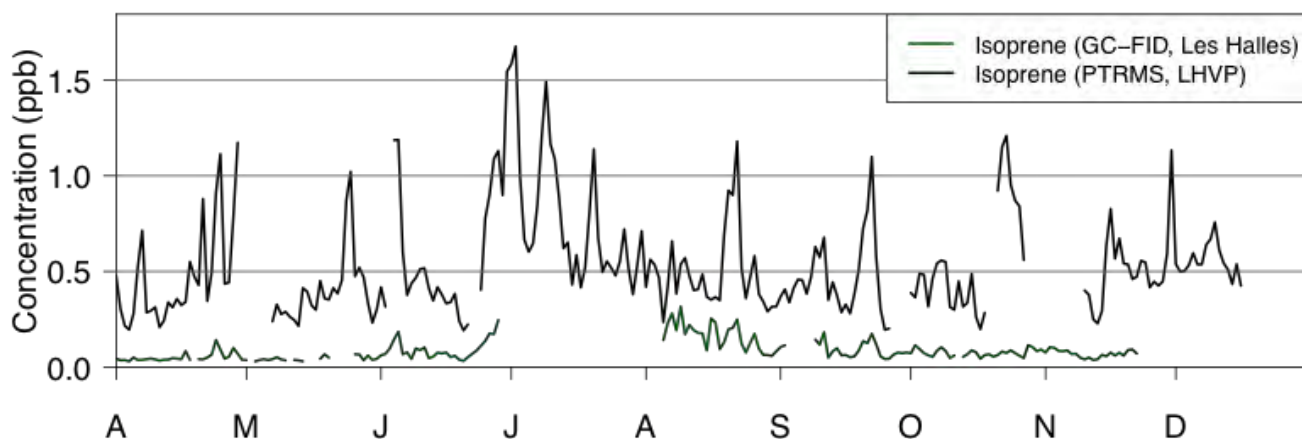


Figure IV.1.26: Concentrations d'isoprène mesuré par GC-FID aux Halles, et par PTRMS au LHVP.

Éléments pour la comparaison mesures-modèle

Comme indiqué précédemment, l'isoprène *modèle* dans CHIMERE inclut également le 1,3-butadiène (émissions en Ile-de-France près de quatre fois supérieures à celles d'isoprène anthropique). Si l'on inclut l'isoprène biogénique, le 1,3-butadiène contribue de façon très négligeable à l'espèce modèle au niveau régional, mais ce n'est a priori pas le cas au niveau local dans Paris où les émissions anthropiques dominent. Il est à noter que dans le système de modélisation ESMERALDA, les émissions biogéniques d'isoprène sont activées entre Avril et Octobre inclus. L'isoprène simulé en dehors de cette période correspond donc aux seules émissions anthropiques. Des mesures GC-FID de 1,3-butadiène à cette même station des Halles étant également disponibles, la comparaison mesure-modèle se fera sur la somme des deux composés.

A ce stade, il est intéressant d'évaluer la proportion d'isoprène dans cette somme. La **Figure IV.1.27** montre les variations journalières des observations de ces deux composés, ainsi que leurs contributions respectives. Les concentrations d'isoprène et de 1,3-butadiène sont comparables au printemps et à l'automne, le premier contribuant entre 40-60% au total. En revanche, la part de l'isoprène augmente en période estivale, avec des contributions journalières entre 60-80% fin Juin et en Août (pas de données en Juillet). Au final, la part de 1,3-butadiène reste malgré tout significative tout au long de l'année (entre 20 et 60%), justifiant ainsi sa prise en compte dans les comparaisons avec le modèle.

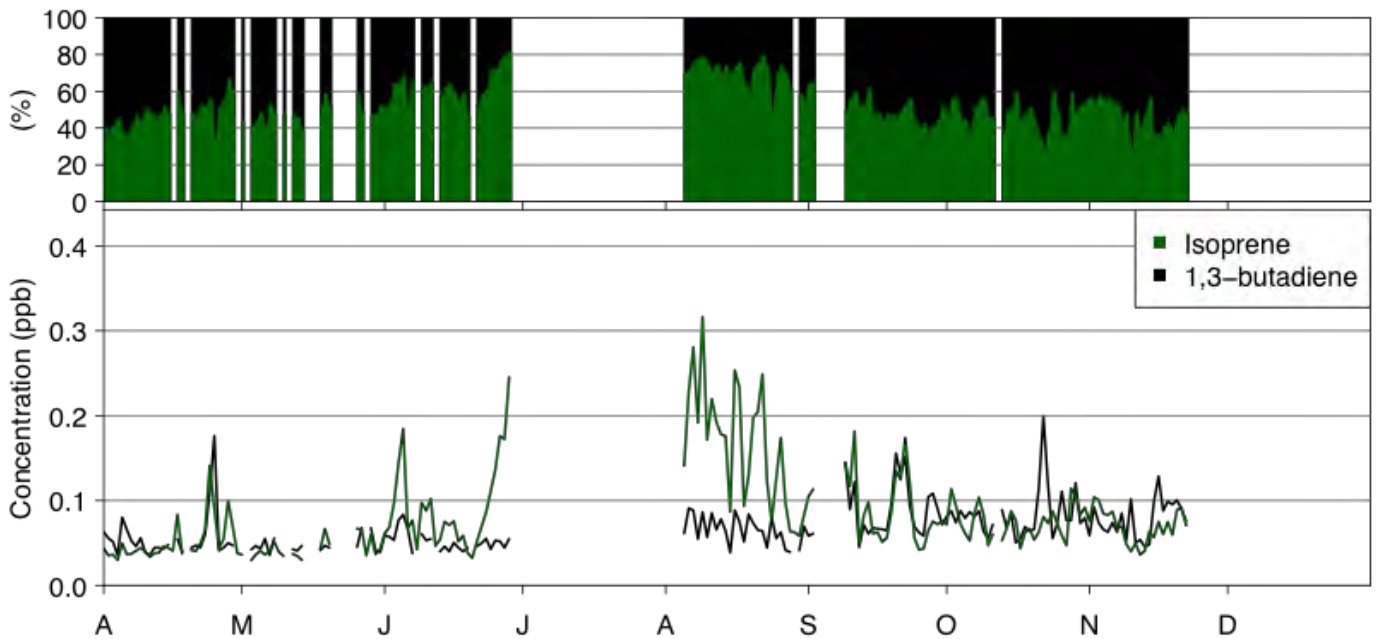


Figure IV.1.27: Concentrations d'isoprène et de 1,3-butadiène à la station des Halles (en bas), et contributions dans la somme des deux (en haut).

Résultats

Les Figures **Figure IV.1.28** et **Figure IV.1.29** montrent les variations mensuelles et journalières des concentrations observées et simulées sur le site urbain de Paris. En dépit de nombreuses données manquantes en été et hiver, on distingue une variation saisonnière marquée, avec des concentrations supérieures l'été de près d'un facteur 2-3 par rapport aux autres saisons, du fait d'émissions biogéniques intenses. Le modèle CHIMERE reproduit également une variation saisonnière importante. En moyenne sur l'année, la surestimation des concentrations, autour de +25% (voir **Tableau IV.1.3**), reste raisonnable compte tenu des incertitudes associées aux mesures (de l'ordre de 15%, voir **tableau II.2.3**).

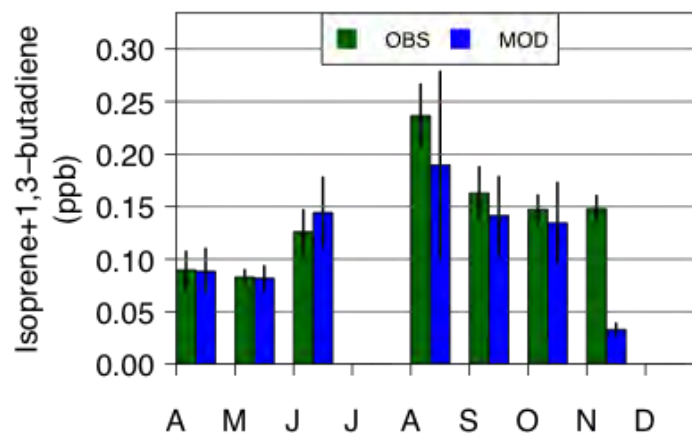


Figure IV.1.28 : Variations mensuelles d'isoprène à Paris, station des Halles (médiane).

Cependant, les biais varient significativement au cours de l'année, avec notamment de fortes surestimations sur certains épisodes (e.g. en Août, jusqu'à un facteur 5 sur certains jours), et une sous-estimation après désactivation des émissions biogéniques en novembre.

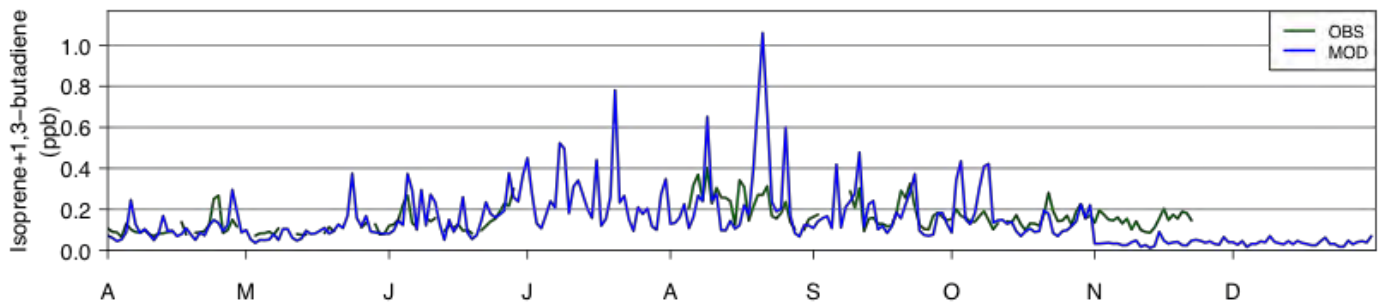


Figure IV.1.29 : Variations journalières d'isoprène aux Halles.

Les variations diurnes sont présentées **Figure IV.1.30**. La sous-estimation des niveaux de fond en journée (jusqu'à 18h) est compensée par une très forte surestimation en fin de journée.

Les observations montrent pour l'isoprène seul une augmentation en milieu de journée, due à des émissions biogéniques plus importantes en journée, néanmoins équilibrées par le développement de la couche limite et l'intensité des puits oxydatifs (OH), d'où des concentrations relativement stables pendant l'après-midi. La baisse nocturne peut s'expliquer par la persistance d'ozone sur Paris, principal oxydant de l'isoprène la nuit avec NO_3 . A ce profil vient s'ajouter un profil de type trafic pour le 1,3-butadiène, constitué de deux maxima, matin et soir, une baisse en milieu de journée (oxydation par OH et dilution, non compensée par des émissions), et des niveaux encore relativement importants durant la nuit (moins réactif que l'isoprène et émissions persistantes par le trafic). Ce composé compense donc l'augmentation et la baisse d'isoprène en milieu de journée et dans la nuit respectivement, d'où des niveaux plutôt stables pour le total des deux composés.

A contrario, le modèle CHIMERE présente un pic modéré le matin et une forte augmentation en fin de journée. Comme indiqué précédemment pour le CO, l'augmentation des concentrations en fin de journée s'explique en partie par une mauvaise représentation de la dynamique de la couche limite. Elle se retrouve sur de nombreuses espèces (gazeuses et particulaires), notamment émises par le trafic. Cependant, dans le cas présent, la normalisation par CO ne réduit que très partiellement cette surestimation, et d'autres facteurs doivent donc pouvoir expliquer ces fortes valeurs. La surestimation intervient donc principalement en fin d'après-midi et durant la soirée, avec un maxima autour de 20-21 UTC, les concentrations étant sous-estimées le reste de la journée.

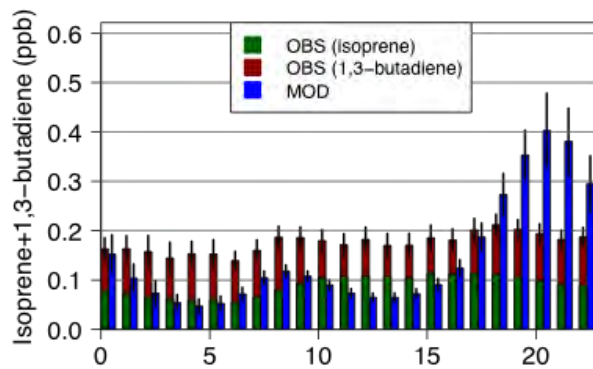


Figure IV.1.30: Variation diurne de l'isoprène+1,3-butadiène aux Halles.

Trois incertitudes ont été identifiées pour justifier ces écarts :

- Ces écarts peuvent tout d'abord provenir d'erreurs sur les émissions biogéniques et/ou anthropiques, ainsi que sur les profils temporels appliqués à ces émissions. Isoprène et 1,3-butadiène sont majoritairement émis par le trafic, source pour laquelle les profils d'émission sont a priori raisonnablement bien déterminés avec le système HEAVEN (profils diurnes de NO_x et CO correctement reproduits). Leurs autres sources en Ile-de-France sont le transport non routier et l'agriculture, faibles sur Paris. Enfin, le 1,3-butadiène est également partiellement émis par les processus industriels (SNAP 4) dont le profil d'émission diurne reste constant. Une part des erreurs peut ainsi provenir des incertitudes liées à ce dernier profil d'émissions.
- Du fait de la forte réactivité de ces composés, la capacité oxydante de l'atmosphère simulée par CHIMERE (OH notamment, NO₃ également) constitue une importante source d'incertitudes, et peut expliquer cette mauvaise représentation de la variabilité horaire. En particulier, il existe un rapport 10 entre les mailles du modèle dans Paris intra-muros et certaines mailles à l'extérieur de Paris. Une chimie trop rapide sur l'isoprène pourrait être responsable d'un gradient fort sur l'isoprène, justifiant une variabilité spatiale trop forte et des erreurs importantes sur Paris.
- Enfin, comme indiqué précédemment, une incertitude pèse également sur la mesure (facteur 8 entre mesure par GC-FID et PTRMS) ; une pollution locale à l'isoprène biogénique dans le parc pourrait également être en cause.

Les profils diurnes d'isoprène sur différentes périodes de l'année (**Figure IV.1.31**) permettent d'évaluer l'importance de ses contributions anthropique et biogénique respectives. De Juin à Septembre, les concentrations sont les plus fortes et la trace biogénique la plus marquée. Durant le reste de l'année, cette contribution biogénique est fortement réduite, mais ne laisse cependant pas apparaître clairement de trace anthropique de type trafic. Ce résultat est notable, compte-tenu de l'intensité du trafic dans Paris, de l'étendue de l'agglomération et du faible temps de vie de l'isoprène (qui limite donc son transport). L'absence d'observations en hiver empêche de conclure, mais le profil trafic de l'isoprène en hiver a déjà été observé sur Paris dans de précédentes études internes à AIRPARIF. Lors d'une précédente campagne en Mai 2007, Gros et al. (2011) ont également pu distinguer cette source trafic sur un jour spécifique. Cela pourrait également indiquer la présence de sources locales biogéniques.

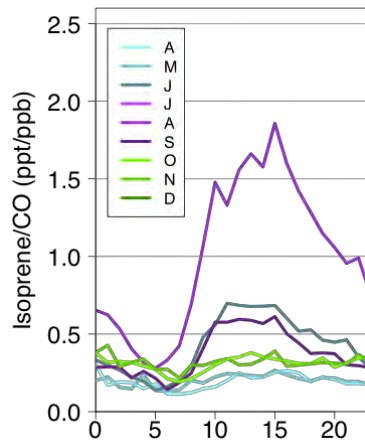


Figure IV.1.31: Profils diurnes observés d'isoprène normalisé par CO pour les différents mois (pas d'observations en Juillet et Décembre).

Des mesures par PTRMS durant la campagne MILAGRO en Mars 2006 à Mexico ont montré un profil diurne de l'isoprène de type trafic, avec un pic entre 7-9 LT suivi d'une rapide décroissance (Fortner et al., 2009). Les auteurs expliquent l'augmentation nocturne progressive des concentrations par l'absence d'ozone, rapidement consommé par les émissions fraîches de NO. La variabilité de l'isoprène en zone semi-urbaine a également été étudiée près de Barcelone par Filella et al. (2006). Les auteurs rappellent que l'isoprène a une variabilité saisonnière forte en zone rurale (fort en été car activité biogénique intense), mais qu'en zone urbaine, il reste plutôt indépendant de la saison, du fait de l'importance accrue des émissions anthropiques locales (d'autant plus que l'isoprène a un temps de vie relativement court qui limite son transport depuis les zones rurales). Cette étude montre que l'isoprène a tendance à donner des pics coïncidant avec le trafic l'hiver/printemps, et des pics davantage autour de midi l'automne/été (malgré l'activité photochimique intense). D'autres travaux ont été menés pendant près de deux ans à Lille dans le nord de la France (Borbon et al., 2001), et concluent également à une source trafic significative, fluctuant entre 10-50% l'été et proche de 100% l'hiver entre Novembre et Mars.

Afin de distinguer les parts anthropiques et biogéniques d'isoprène, on peut suivre la démarche de Borbon et al. (2001) en considérant le ratio de concentrations isoprène/acétylène, ce dernier composé étant peu réactif et essentiellement émis par le trafic routier. Pour la source trafic, les ratios à l'émission se situent dans la plage 0.052 ± 0.047 (Borbon et al., 2001). Les profils diurnes mensuels et annuel de ce ratio sont présentés en **Figure IV.1.32**: de même que la plage de valeurs de ces ratios à l'émission. On observe que seul le mois d'Avril présente des concentrations proches de ce ratio à l'émission durant l'heure de pointe matinale, avant la croissance des émissions biogéniques. La contribution biogénique de l'isoprène débute donc autour d'Avril-Mai et dure jusque Novembre inclus (pas de données en Décembre). A Lille, cette contribution biogénique était notable de Mai à Septembre, mais le site de mesure y était de type trafic et non de fond urbain.

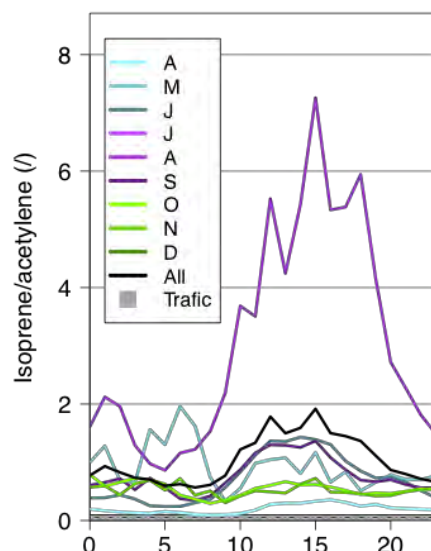


Figure IV.1.32: Profils diurnes annuel (en noir) et mensuels du ratio de concentrations isoprène/acétylène aux Halles, et intervalle des valeurs potentielles du ratio à l'émission (en gris, la ligne noire en trait discontinu correspond à la valeur moyenne 0.052).

En zone rurale, au plus proche des sources biogéniques, par exemple en forêt de Rambouillet, le profil diurne simulé, (**Figure IV.1.33**) montre une augmentation forte en début de journée (couche limite encore basse, oxydants encore faibles), des niveaux plutôt stables en milieu de journée, puis une augmentation très forte à partir du milieu de l'après-midi jusqu'à un pic très intense autour de 18 UTC suivi d'une baisse brutale. Ce profil s'apparente à celui mesuré par Seco et al. (2013) dans des conditions d'accumulation en zone rurale dans la région de Barcelone.

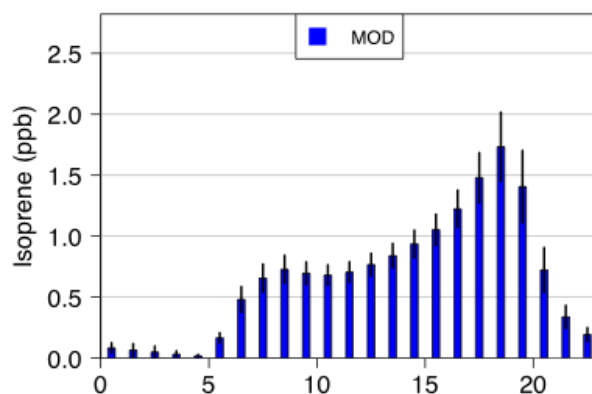


Figure IV.1.33: Variation diurne de l'isoprène en forêt de Rambouillet.

La **Figure IV.1.34** présente les cartes de moyenne mensuelles en Avril et en Juillet. Les concentrations augmentent significativement à partir de Juin, notamment dans tout l'est/sud/nord-est du bassin parisien, avec un maxima en Juillet. De par son faible temps de vie, la distribution spatiale des concentrations d'isoprène reste très proche de celle des émissions. Elle est également très proche de celle du formaldéhyde (non montré), produit d'oxydation de l'isoprène. Ces cartes mettent en évidence une variabilité spatiale très forte de l'isoprène dans CHIMERE, avec un facteur 10 entre cellules adjacentes, et à laquelle s'associent donc de larges incertitudes sur l'extraction des résultats en un point. Il serait intéressant de regarder plus en détail si les concentrations fortes en isoprène en fin

d'après-midi autour de l'Ile-de-France ne pourraient pas s'advecter, en se diluant, sur l'agglomération, occasionnant un pic d'isoprène, en soirée.

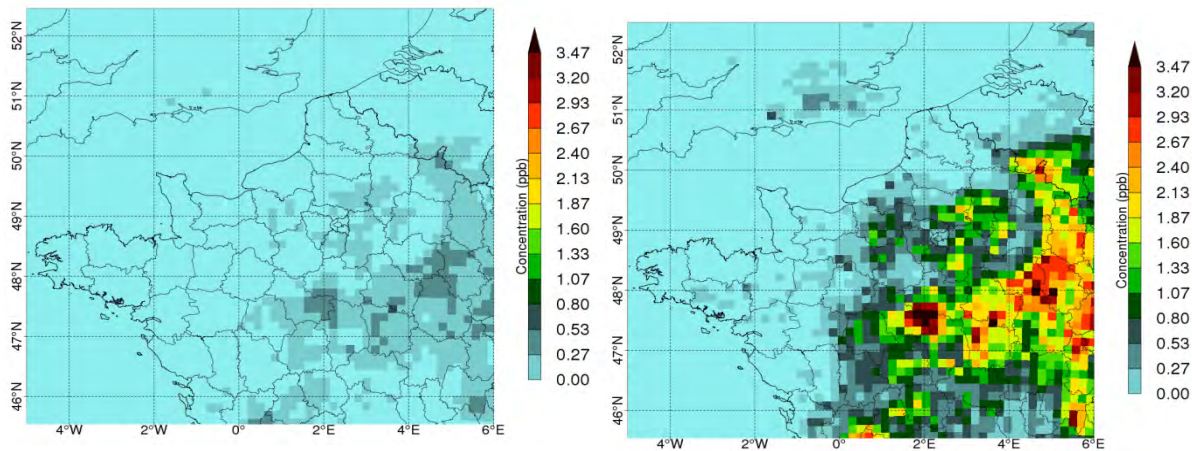


Figure IV.1.34: Moyenne mensuelle d'isoprène en Avril (à gauche) et en Juillet (à droite).

Monoterpènes

Les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) constituent une autre famille de COVNM au rôle essentiel dans la chimie troposphérique, notamment en termes de formation d'AOS. Leur structure peut être acyclique (e.g. ocimène, myrcène), mono-cyclique (e.g. limonène) ou bi-cyclique (e.g. alpha-pinène, beta-pinène, carène, sabinène, camphène). Essentiellement biogéniques, (Guenther et al., 2012) ont estimé l'émission biogénique globale des 41 principaux monoterpènes à 162 Tg.an^{-1} , soit autour de 15% du total de COV biogéniques (1007 Tg.an^{-1}), les principaux contributeurs étant l'a-pinène (40%), l'ocimène et le b-pinène (19% chacun). Une part anthropique significative d'a-pinène est également donnée par la table de spéciation utilisée par AIRPARIF, surtout liée à l'industrie du solvant (essentiellement de la SNAP 6, et un peu de SNAP 9).

Dans CHIMERE, les monoterpènes sont regroupés au sein de plusieurs familles : APINEN, BPINEN, OCIMEN, LIMONE. On compare la masse sur charge 137 du PTRMS à la somme de ces différentes familles. Il est à noter que la table de spéciation de COVNM n'inclut pas tous les monoterpènes, et qu'une incertitude peut donc peser sur ces émissions. Néanmoins, cette incertitude est supposée faible par rapport à l'incertitude sur l'émission totale de COVNM. Le modèle CHIMERE considère l'oxydation de ces COV par OH, O_3 et NO_3 (**Tableau IV.1.4**).

	$10^{12} \times k_{OH}(298K)$	$10^{12} \times k_{NO_3}(298K)$	$10^{17} \times k_{O_3}(298K)$
Alpha-pinène	52.3	6.16	8.4
Beta-pinène	74.3	2.51	1.5
Ocimène	252	22	54 (296K)
Humulène	293	39	1170

Tableau IV.1.4: Constantes de réaction avec OH, NO_3 et O_3 des principaux monoterpènes ($\text{cm}^3.\text{molécules}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Source : (Atkinson et al., 2003)

Les **Figure IV.1.35** et **Figure IV.1.36** présentent les variations mensuelles et journalières des monoterpènes. Si les observations ne montrent pas de variation saisonnière claire, on distingue cependant une variabilité journalière vraisemblablement liée aux émissions biogéniques (à travers la température), notamment à travers les épisodes de fin Juin, début Juillet et mi-Août. CHIMERE échoue à simuler cette variabilité. Le modèle donne des variations mensuelles proches du profil d'émission mensuel du secteur des solvants (SNAP 6), avec notamment de faibles émissions en Août. Il parvient à reproduire une telle variabilité au plus proche des sources biogéniques, dans des zones forestières d'Ile-de-France, mais pas au centre de Paris (corrélation des simulations avec les observations parisiennes de 0.60 à Rambouillet, contre 0.25 à Paris).

En moyenne, le modèle sous-estime les concentrations de monoterpènes de près de 60% (voir **Tableau IV.1.3** plus haut), avec cependant des écarts sensibles d'un mois à l'autre. En variation journalière, la série temporelle montre à nouveau clairement une trace solvant, avec des concentrations fortes en semaine et faibles le week-end.

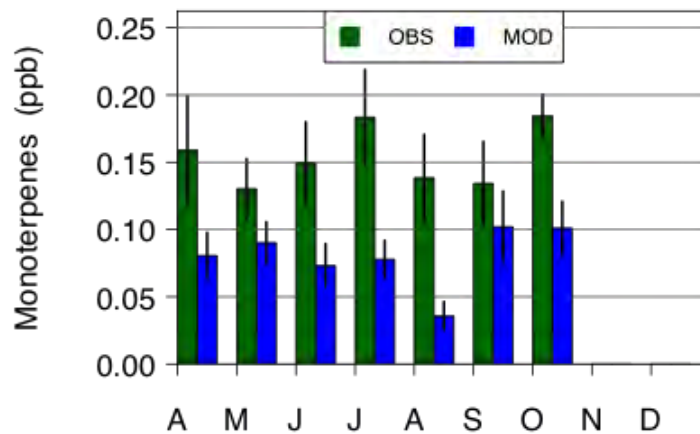


Figure IV.1.35 : Variations mensuelles des monoterpènes à Paris (médiane).

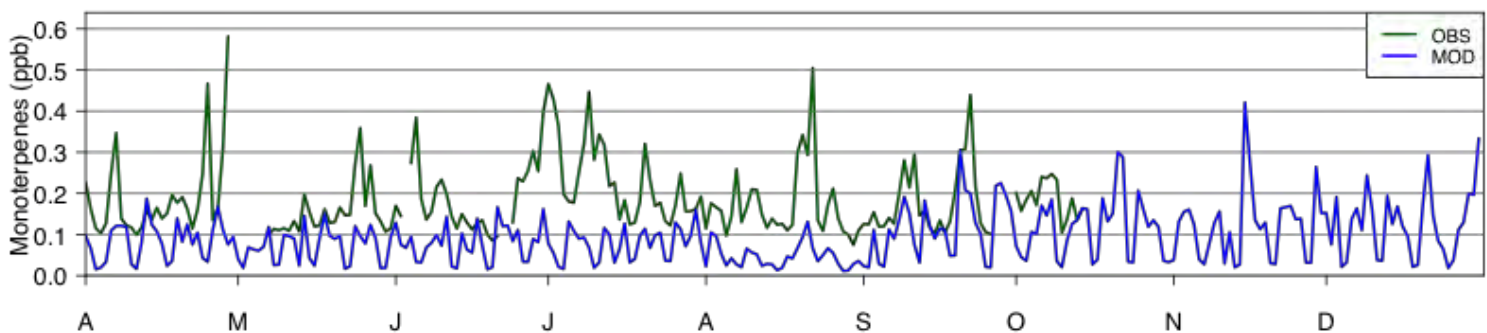


Figure IV.1.36 : Variations journalière des monoterpènes à Paris.

On retrouve ce résultat sur les profils diurnes moyens, présentés en **Figure IV.1.37**. En variation diurne, les concentrations observées atteignent leur maxima en milieu de matinée, autour de 7-9 UTC.

Le profil diurne se démarque ainsi d'autres résultats obtenus dans la littérature. A proximité des sources biogéniques, Harrison et al. (2001) montrent des concentrations de monoterpènes maximales la nuit et minimales le jour dans une forêt en Grèce pendant une période estivale, probablement due à une photochimie plus intense qu'à Paris.

Le modèle arrive à bien reproduire ce cycle diurne à proximité des sources biogéniques (stations MERA, Fontainebleau (FONTAIN), Rambouillet (RAMBOU)), avec une contribution équivalente de l' α -pinène et de la β -pinène (entre 0.5 et 1.0 ppb) et une contribution non négligeable d'humulène, limonène et ocimène (non présenté).

Sur les sites urbains, l' α -pinène est majoritaire. Son cycle diurne de type « anthropique » impose le cycle diurne moyen des monoterpènes. Filella et al. (2006) observent des variations similaires sur un site péri-urbain près de Barcelone à celui observé sur le site du LHVP ; ils pointent la responsabilité des pins situés dans le parc attenant à la station de mesure pour justifier le type de cycle diurne observé sur la station.

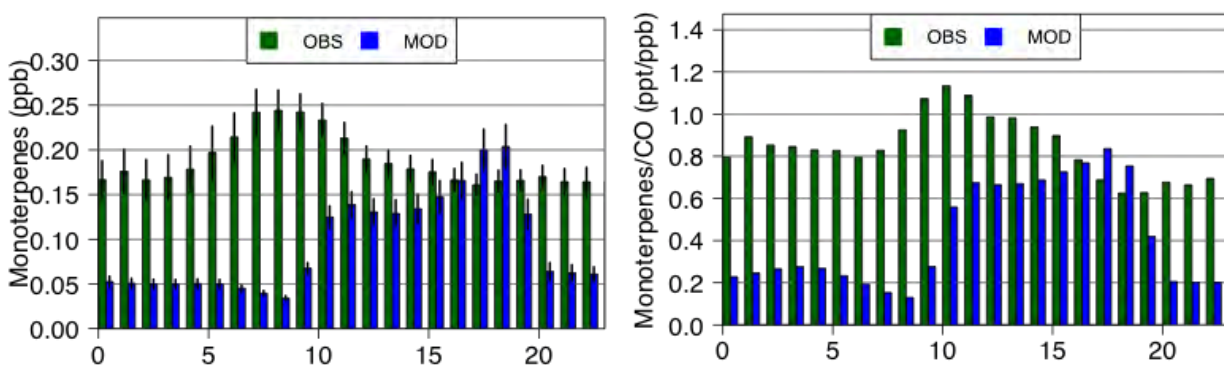


Figure IV.1.37 : Variation diurne des monoterpènes à Paris (à gauche), et normalisé par le CO (à droite).

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences :

- d'une part une part plus importante d'émissions anthropiques (sans doute la source solvant), alors que la couche limite convective n'est pas encore complètement développée et des puits (OH notamment) encore trop peu efficaces.
- d'autre part une possible source locale sur le site du LHVP de biogénique, mise en évidence par des niveaux de fond élevés, en particulier la nuit, et par un cycle diurne plus typé « nature ». Cette hypothèse a également été évoquée lors de l'analyse sur l'isoprène (facteur 8 entre les mesures PTRMS du LHVP et GC-FID sur le site des Halles, ne pouvant pas s'expliquer seul par la différence de moyens de mesure).

Les difficultés de CHIMERE à simuler la variabilité des monoterpènes se traduisent par des corrélations horaires très faibles (0.12).

Ainsi, ces erreurs peuvent provenir d'une sous-estimation des émissions biogéniques dans et/ou autour de Paris, mais également, comme pour l'isoprène, d'une chimie trop rapide. Sur le domaine de l'INF intégré dans ESMEALDA, les émissions d'APINEN sont significativement réduites par rapport aux émissions données par MEGAN. Les émissions sur Paris apparaissent ainsi largement plus fortes que les émissions biogéniques sur le domaine INF. Or les monoterpènes étant rapidement oxydés, ils ne se transportent pas très loin, et les plus fortes teneurs en APINEN des masses d'air à la limite de ce domaine n'atteignent pas Paris, comme l'atteste la carte de concentration de Juillet en **Figure IV.1.38**. Il en ressort finalement que les concentrations en APINEN simulées sur Paris sont essentiellement contraintes par les émissions anthropiques dans l'agglomération.

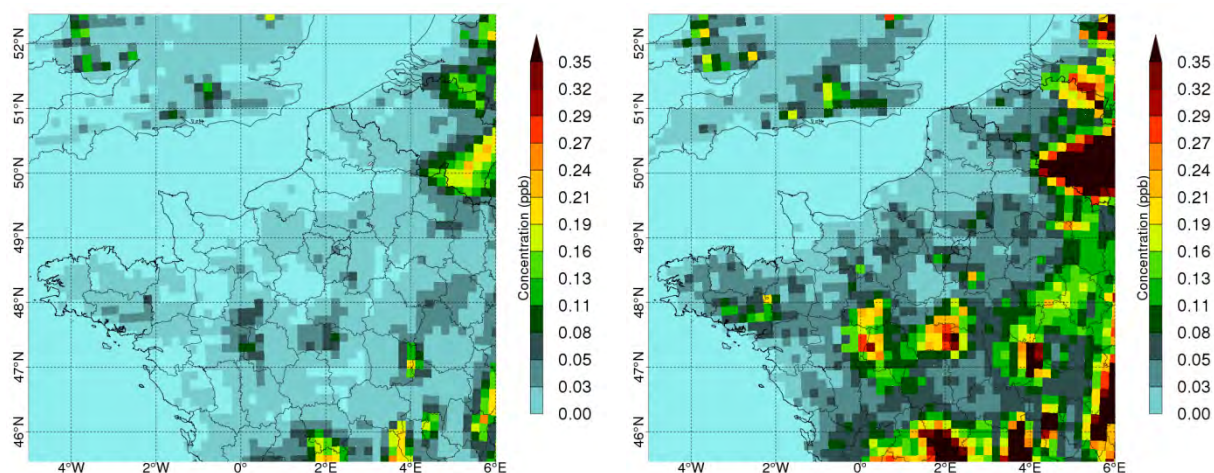


Figure IV.1.38 : Moyenne mensuelle des monoterpènes en Avril (à gauche) et en Juillet (à droite).

Pour résumer, il semble que d'une part les émissions anthropiques de alpha-pinène dans le secteur lié à l'utilisation de solvants (SNAP 6) soient surestimées (spéciation erronée et/ou total d'émissions surestimées). D'autre part, ces erreurs peuvent provenir d'une sous-estimation des émissions biogéniques de monoterpènes autour de Paris, ou comme pour l'isoprène d'erreurs sur la capacité oxydante de l'atmosphère. En outre, comme pour l'isoprène, une part des erreurs peut provenir d'émissions biogéniques locales à proximité du site du LHVP et/ou d'une mauvaise représentation de la chimie rapide.

Benzène

Le benzène est un composé primaire anthropique, principalement émis par le trafic, le secteur résidentiel et certaines industries. Essentiellement oxydé par le radical OH, son temps de vie est relativement long, autour de 9.4 jours.

Longtemps considéré comme un précurseurs négligeable d'AOS, les travaux de (Martin-Reviejo et al., 2005) ont montré que le benzène pouvait atteindre des rendements entre 8 et 25%, avec en outre une forte dépendance aux conditions en NO_x . D'autres expériences de chambre ont montré un rendement atteignant les 37% en conditions bas NO_x (Ng et al., 2007) (et plutôt autour de 20% en conditions forts NO_x). Ces derniers auteurs indiquent par ailleurs que l'AOS formé à partir de benzène est essentiellement non volatile. Plus récemment, (Borras et al., 2012) ont estimé des rendements entre 1.6 et 9.7%. Ainsi, les incertitudes sur les mécanismes de formation d'AOS à partir de benzène, et au final son rendement, restent très importantes. Le modèle CHIMERE dans sa version actuelle n'intègre pas cette voie de formation d'AOS. En fait, il n'est pas pris en compte individuellement dans la version de base du modèle, mais intégré à la famille. Néanmoins, du fait qu'il soit réglementé, il est extrait de cette famille dans la plate-forme opérationnelle ESMERALDA. La comparaison avec les observations est donc exacte. Il n'y est cependant pas considéré comme précurseur d'AOS, et son oxydation par OH constitue son unique puits chimique.

Les variations mensuelles sont présentées en **Figure IV.1.39**. Les observations montrent une variation saisonnière avec des concentrations plus fortes en hiver, d'un facteur 2-3 par rapport aux concentrations estivales, justifié par des émissions plus fortes, un puits photochimique moins intense et une dilution réduite dans la couche limite.

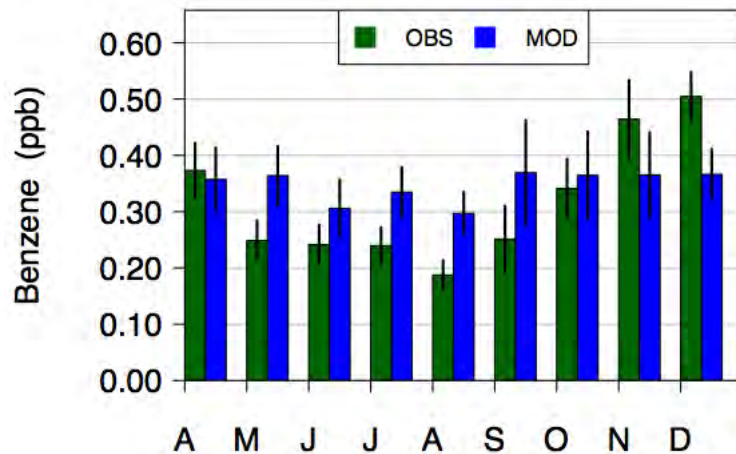


Figure IV.1.39 : Variations mensuelles de benzène à Paris (médiane).

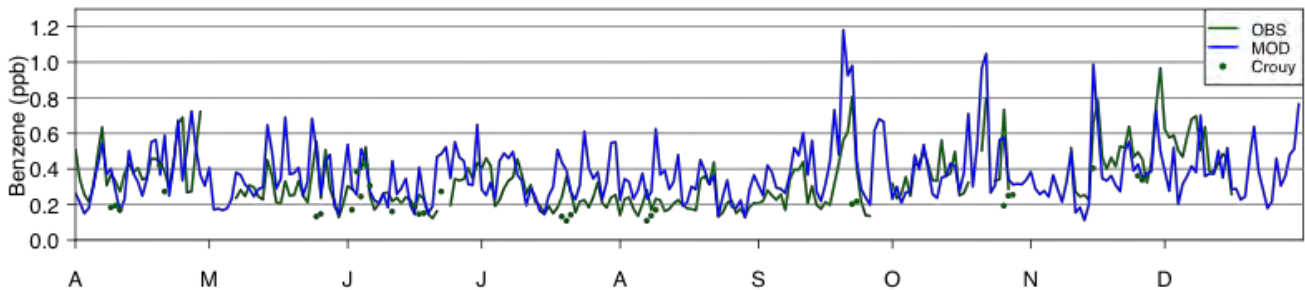


Figure IV.1.40 : Variations journalière du benzène à Paris.

Tout comme le NO₂, le modèle CHIMERE reproduit de façon satisfaisante le benzène dans Paris, avec un léger biais positif (+13%) dans la plage d'incertitude des mesures, et une erreur RMS normalisée autour de 80%. En dehors de la zone urbaine, et en particulier en zone rurale, les scores peuvent être moins bons, la maille n'étant plus représentative de la mesure. La variabilité des concentrations journalières dans Paris est bien reproduite, avec une corrélation de 0.56. De tels résultats sont en accord avec des précédents travaux de modélisation du benzène (Seigneur et al., 2003 : 40% de biais, 64% d'erreur et 0.50 de corrélation sur une simulation de trois jours au nord-est des Etats-Unis). Certains forts épisodes simulés sont causés par des conditions peu dispersives (**Figure IV.1.40**) : faible vitesse de vent, et couche limite basse, en particulier la nuit.

Le profil diurne en **Figure IV.1.41** montre très clairement une source trafic, avec un pic principal le matin autour de 8-9 UTC, et un second légèrement plus faible à 20-21 UTC. Le modèle reproduit bien ce profil diurne jusque 17 UTC, avant de le surestimer significativement en fin d'après-midi, en partie du fait des erreurs de couche limite. On peut également noter une décroissance nocturne simulée plus forte que celle donnée par les observations.

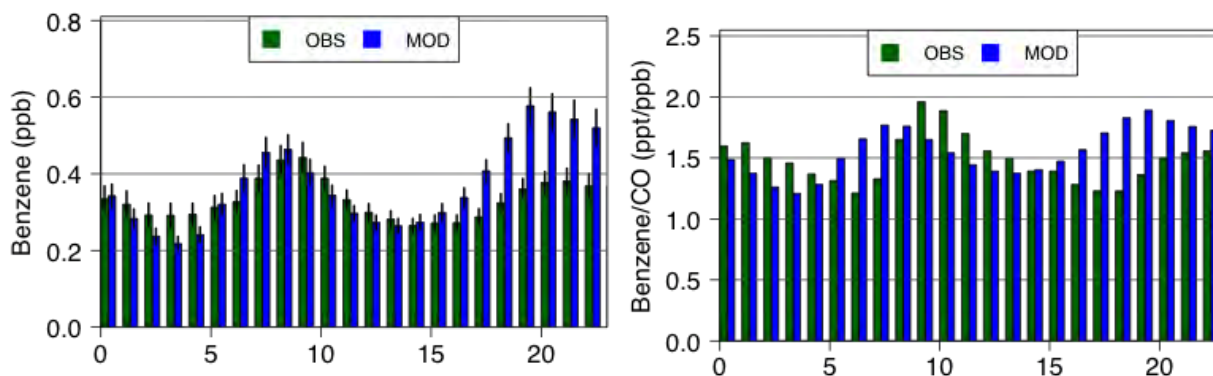


Figure IV.1.41: Variation diurne du benzène à Paris (à gauche), et normalisé par le CO (à droite).

Aromatiques C>6

Les composés aromatiques représentent une fraction significative des émissions de COVM anthropiques (~20%). Outre la composante de base qu'est le benzène (C₆H₆) précédemment étudié, leur famille comprend notamment le toluène (C₇H₈), les xylènes et l'éthylbenzène (C₈H₁₀), les triméthylbenzènes et l'éthyltoluène (C₉H₁₂). Le **Tableau IV.1.5** fournit les émissions annuelles en Ile-de-France des principaux composés.

Composés aromatiques	Emission annuelle (t.an ⁻¹)	10 ¹² x k _{OH} (298K)* (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
Toluène	6563	5.63
m-xylène	6299	23.1
Benzène	2250	1.22
o-xylène	2209	13.6
1,2,4-triméthylbenzène	1671	32.5
p-xylène	1012	14.3
m-éthyltoluène	698	18.6
1,2,3-triméthylbenzène	653	32.7
1,3,5-triméthylbenzène	651	56.7

Tableau IV.1.5. : Emissions annuelles et constantes de réaction avec OH des principaux composés aromatiques émis en Ile-de-France.

* Source : (Atkinson et al., 2003)

Outre le toluène (et le benzène), ces composés aromatiques sont particulièrement réactifs, essentiellement avec le radical OH. De par leur réactivité et leurs émissions, les xylènes et les triméthylbenzènes, constituent une espèce clé au sein cette famille. Ils contribuent notamment à la formation d'AOS. (Zhou et al., 2011) rapportent des rendements entre 0.8 et 6.5% pour le o-xylène, entre 1.2 et 4.5% pour le p-xylène. En mélange avec le toluène, les rendements estimés s'étalent entre 1.1 et 11.3%.

Les **Figure IV.1.42** et **Figure IV.1.43** montrent les variations mensuelles et journalières de cette famille. Alors que les observations donnent des concentrations stables tout au long de l'année, le modèle montre des variations mensuelles très variables,

clairement conditionnées (comme pour les monoterpènes) par la temporalisation des émissions liées à l'utilisation de solvants (secteur SNAP 6).

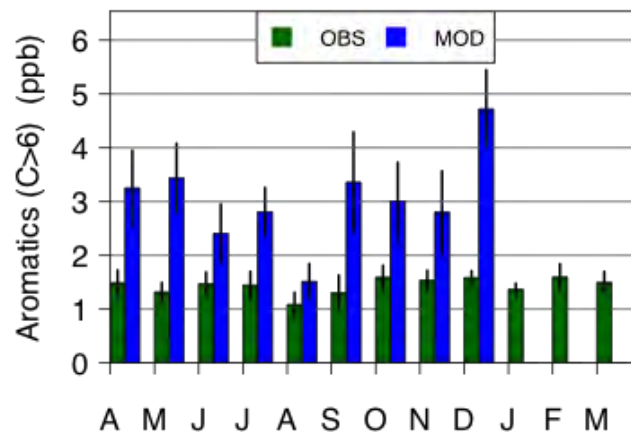


Figure IV.1.42 : Variations mensuelles d'aromatiques C>6 à Paris (médiane).

Le biais sur l'année dépasse le facteur deux (+122%), pour une RMS relative de 236%. Les concentrations simulées se rapprochent des observations durant le mois d'Août, alors que les émissions sont significativement réduites, ce qui laisse supposer à nouveau une surestimation des émissions de COV par ce secteur d'activité. En outre, les incertitudes liées à la source chauffage résidentiel, fortement émettrice d'aromatiques notamment à partir de Novembre, peut également expliquer pour une part cette surestimation. En effet, les émissions issues du cadastre inter-régional du secteur résidentiel-tertiaire sont injectées totalement dans le 1^{er} niveau au-dessus du sol dans le modèle. Une meilleure distribution des émissions de ce secteur sur la verticale comme celle réalisée dans le traitement des émissions EMEP permettrait vraisemblablement d'alléger cette surestimation.

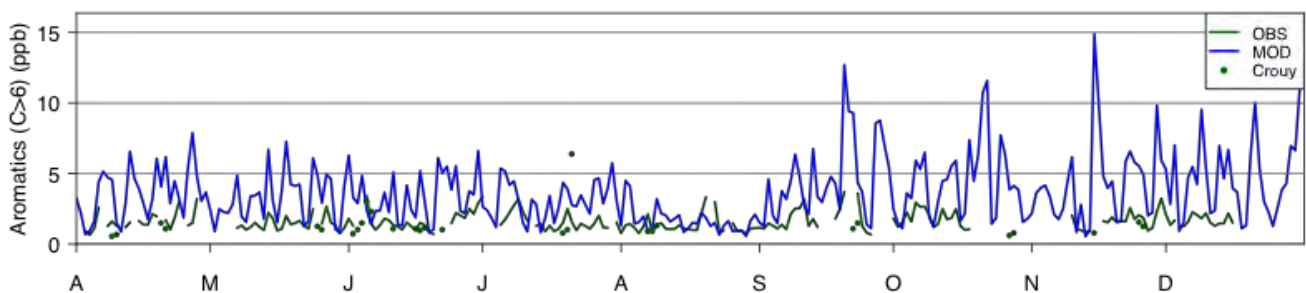


Figure IV.1.43 : Variations journalière des aromatiques C>6 à Paris.

Le profil diurne observé (**Figure IV.1.44**) montre une variation de type trafic, très proche de celui obtenu pour le benzène, les deux montrant une forte corrélation (0.97). La source solvant se retrouve clairement sur le profil diurne simulé.

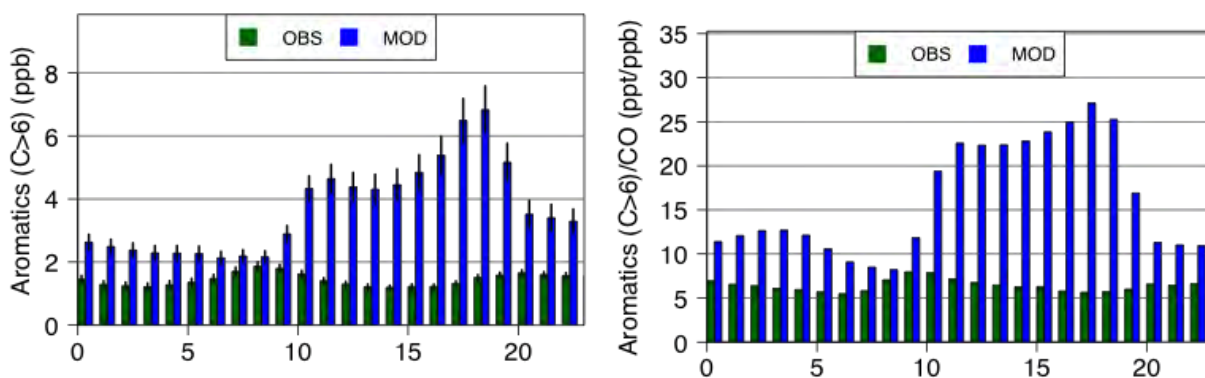


Figure IV.1.44. : Variation diurne des aromatiques C>6 à Paris (à gauche), et normalisé par le CO (à droite).

Acétone

L'acétone est un COV oxygéné de longue durée de vie (autour de un mois), émis par des sources biogéniques et anthropiques et produit par oxydation d'hydrocarbures (surtout propane, isobutane, isobutène (Singh et al., 1994)). A l'échelle globale, ce dernier auteur a établi un budget pour l'acétone, avec 51% de production secondaire, 26% émis par les feux de biomasse, 21% par la végétation et 3% d'émissions anthropogéniques primaires. Il estime ses puits à 64% par photolyse, 24% par réaction avec OH et 12% par dépôt. (Schade et al., 2006) souligne pour sa part l'importance des sources biogéniques et confirme la faible part d'émissions anthropogéniques. La part biogénique est beaucoup plus large avec (Fu et al., 2008) qui donne au global près de 93% biogénique pour l'acétone primaire. Ces éléments soulignent la complexité et les larges incertitudes encore associées à ce composé.

La comparaison des observations avec le modèle CHIMERE n'est pas exacte, dans le sens où l'acétone simulée inclut la famille des cétones. Cependant, l'acétone domine cette famille à l'émission, du moins en Ile-de-France, avec une contribution de 43%. Des émissions biogéniques sont prises en compte sur le domaine ESMEALDA, mais non en dehors. Dans le cadre du projet MEGAPOLI, des mesures de cétones (acétone, méthylvinylcétone, butan-2-one) ont été réalisées au cours de deux campagnes d'un mois, été 2009 et hiver 2010, en région parisienne. En concentration moyenne, sur ces trois principales cétones, l'acétone représente 41 et 80% en été et en hiver respectivement (Ait-Helal et al., 2013). La comparaison de l'espèce modèle à l'acétone observé s'avère donc moins incertaine en période hivernale, tandis qu'un facteur deux est attendu en été (saison pendant laquelle le butan-2-one domine avec une contribution moyenne de 50%).

Les variations mensuelles en **Figure IV.1.45** montrent une légère variation saisonnière, avec des concentrations comprises entre 1.7 et 2.3 ppb entre mars et octobre, probablement du fait d'émissions biogéniques plus intenses et d'une production secondaire plus forte, non compensées par des émissions anthropiques plus faibles et des puits (photolyse, oxydation par OH) plus efficaces, et des concentrations plus faibles (autour de 1 ppb) entre novembre et février. Le modèle CHIMERE ne restitue pas aussi clairement cette légère variation saisonnière, avec par exemple des concentrations minimales en Août. Le biais annuel est très faible, autour de -5%. La série temporelle journalière, **Figure IV.1.46**, montre un accord relativement satisfaisant d'Avril à Juillet et en Septembre et Octobre, mais des biais plus importants en Août (biais négatif) et à partir de Novembre (biais positif).

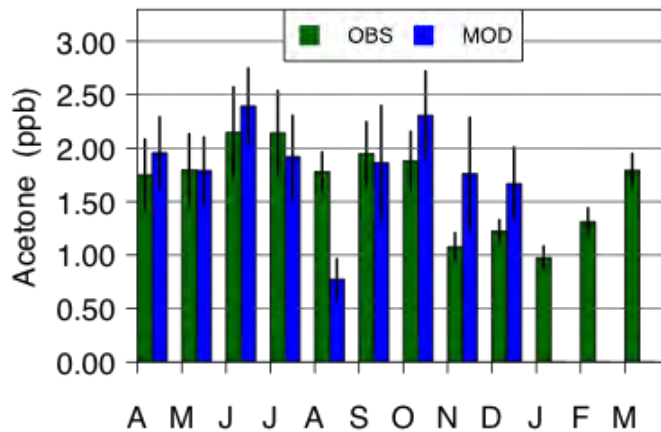


Figure IV.1.45: Variations mensuelles d'acétone à Paris (médiane).

Cependant, par rapport à la contribution de l'acétone individuelle dans la famille modélisée, la sous-estimation du modèle pourrait être d'un facteur deux en période estivale (facteur quatre en Août). L'empreinte très visible du profil d'émission liée à l'utilisation de solvants se retrouve dans les variations mensuelles et diurnes (Figure IV.1.47).

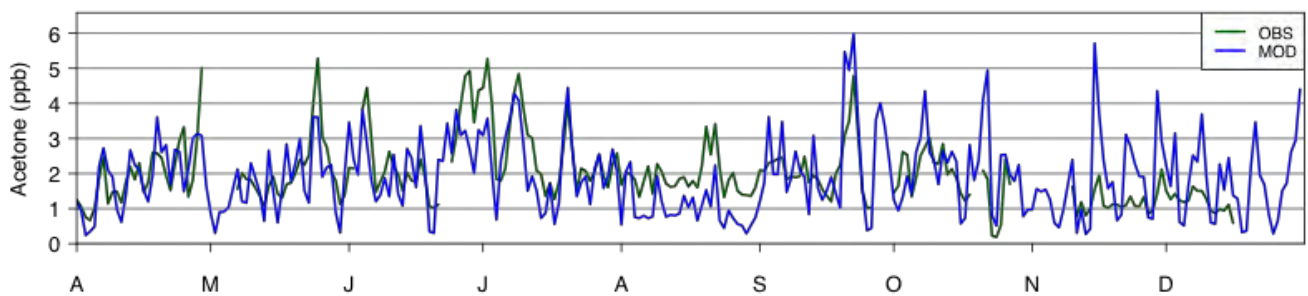


Figure IV.1.46: Variations journalière d'acétone à Paris.

En effet, alors que le modèle montre une trace anthropique primaire très forte, le profil diurne observé normalisé par CO montre une hausse en début d'après-midi qui s'apparente davantage à des émissions biogéniques et/ou à une production secondaire.

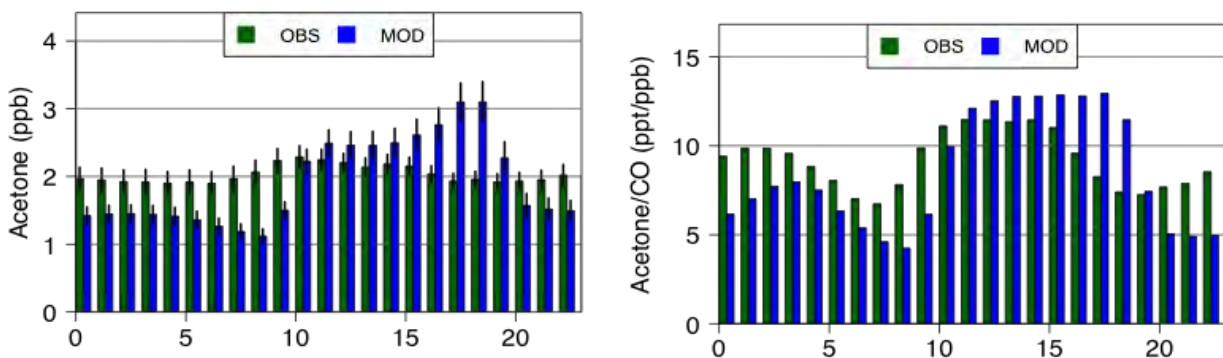


Figure IV.1.47: Variation diurne d'acétone à Paris (à gauche), et normalisé par le CO (à droite).

Ces éléments indiquent à nouveau une surestimation de la source solvant, probablement compensée par des émissions biogéniques sous-estimées, et notamment absentes en dehors du domaine ESMERALDA (en dépit d'un temps de vie long permettant le transport à longue distance), et/ou d'un déficit de production secondaire. (Sjostedt et al., 2011) montre un profil diurne normalisé par CO maximal autour de 18 EDT.

Acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est un composé émis directement par les processus de combustion et par la végétation, et produit de façon secondaire par oxydation d'hydrocarbures (notamment alcènes et diènes). Avec le formaldéhyde, il est l'un des principaux carbonyles. Sur la ville de Rome, (Possanzini et al., 2002) ont estimé la part de la photochimie à environ 0-40% en hiver et 50-90% en été de la production secondaire selon l'heure de la journée. Ses principaux puits sont l'oxydation par OH (8.8 heures) et la photolyse (6 jours), et son temps de vie relativement court, autour de la journée.

L'acétaldéhyde *modèle* regroupant l'ensemble des aldéhydes hors formaldéhyde, la comparaison avec les observations n'est pas exacte. Comme pour l'acétone, des mesures d'aldéhydes ont été réalisées pendant les campagnes MEGAPOLI, parmi lesquelles : acétaldéhyde, propanal, butenal, methacroléine, i,n-butanal, benzaldéhyde, glyoxal, i-pentanal, pentanal, o-tolualdéhyde, m,p-tolualdéhyde, methylglyoxal, 2,5-dimethylbenzaldéhyde (Ait-Helal et al., 2013). On peut estimer la contribution moyenne de l'acétaldéhyde à 47 et 27% en été et hiver respectivement. La comparaison entre l'acétaldéhyde *modèle* et l'observation s'avère donc plus critique, et une surestimation d'un facteur deux à quatre est attendue durant ces deux saisons respectives.

Les observations mensuelles (**Figure IV.1.48**) montrent une variabilité importante, sans saisonnalité notable. Les séries temporelles journalières présentent un niveau de fond relativement stable tout au long de l'année, auquel s'ajoute une succession de forts épisodes imports. Le modèle sous-estime les concentrations d'acétaldéhyde tout au long de l'année, avec un biais autour de -37%, et une erreur RMS normalisée de 61%. Les épisodes sont reproduits par CHIMERE, avec toutefois des biais plus importants, parfois supérieur à un facteur deux (notamment d'Avril à début Juillet). Il en ressort une corrélation journalière très satisfaisante, autour de 0.78, parmi les plus fortes des composés étudiés.

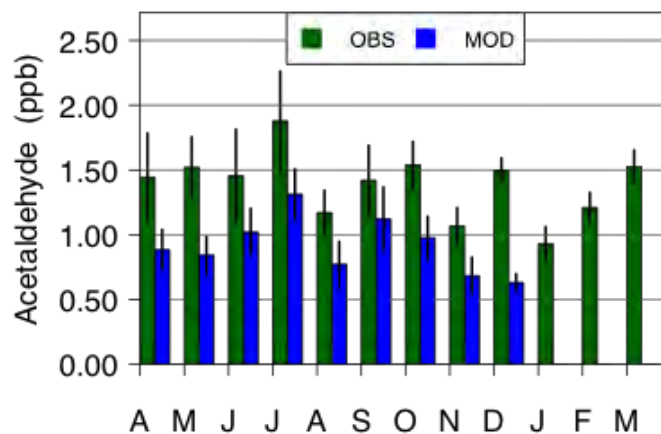


Figure IV.1.48: Variations mensuelles d'acétaldéhyde à Paris.

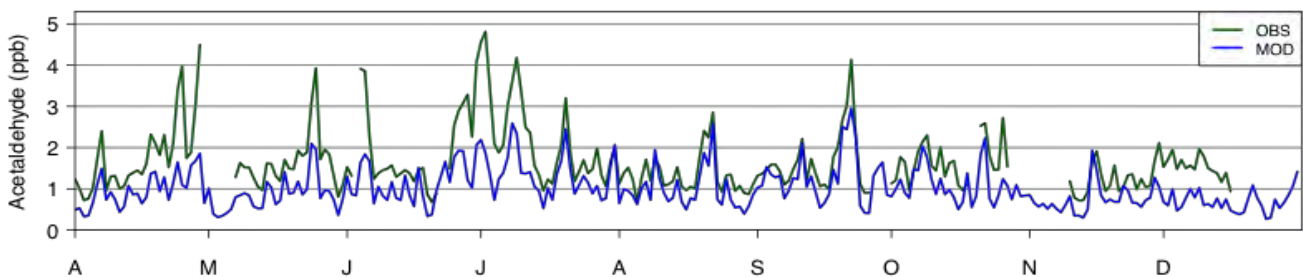


Figure IV.1.49a: Variations journalières d'acétaldéhyde à Paris.

La variabilité horaire est dégradée, avec une corrélation de 0.58, comme en attestent les profils diurnes présentés en **Figure IV.1.49**. On y distingue très clairement une production secondaire dans l'après-midi, avec un maxima autour de 13 UTC. Les concentrations augmentent à nouveau dans la soirée, probablement dû à des émissions directes dans une couche limite plus basse. En revanche, on ne distingue pas de pic trafic le matin.

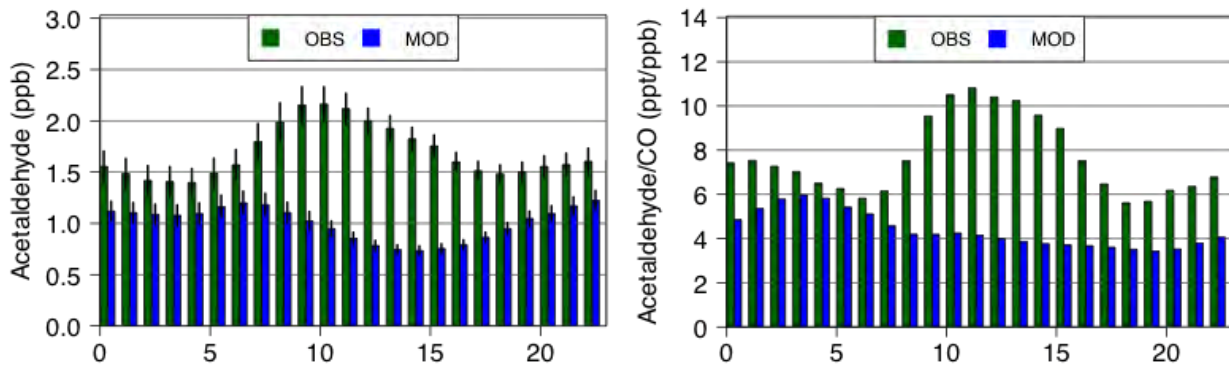


Figure IV.1.49b: Variation diurne de l'acétaldéhyde à Paris (à gauche), et normalisé par le CO (à droite).

Le modèle échoue à reproduire ce profil, notamment la production en milieu de journée, et présente plutôt le profil d'une espèce essentiellement advectée. Les cartes mensuelles le confirment, avec un fond régional dans lequel se retrouve la distribution des émissions biogéniques (dans le domaine INF), sans empreinte notable pour l'agglomération parisienne. Son court temps de vie limite l'advection à moyenne et longue distance.

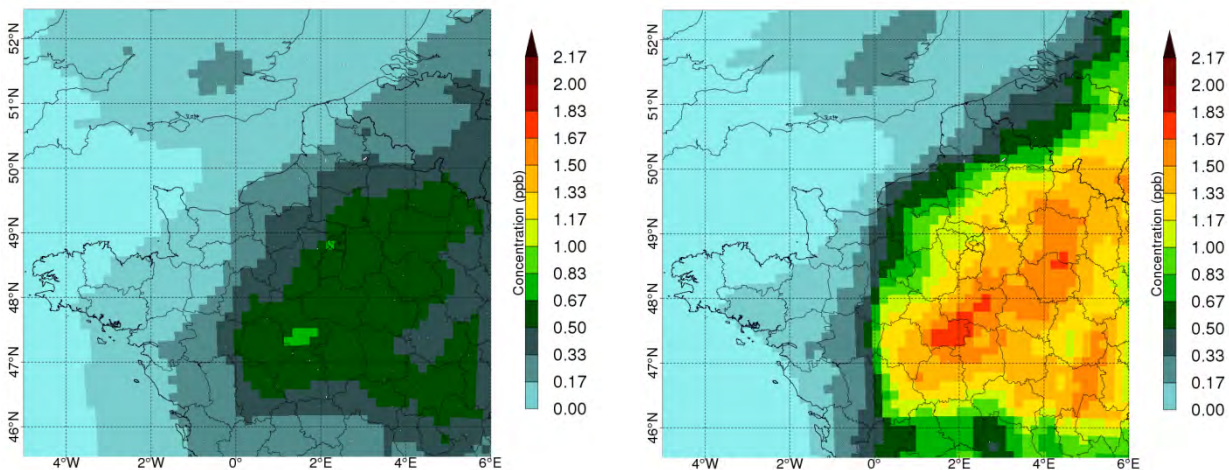


Figure IV.1.50: Moyenne mensuelle de l'acétaldéhyde en Avril (à gauche) et en Juillet (à droite).

IV.1.3 Apport continental versus émissions locales

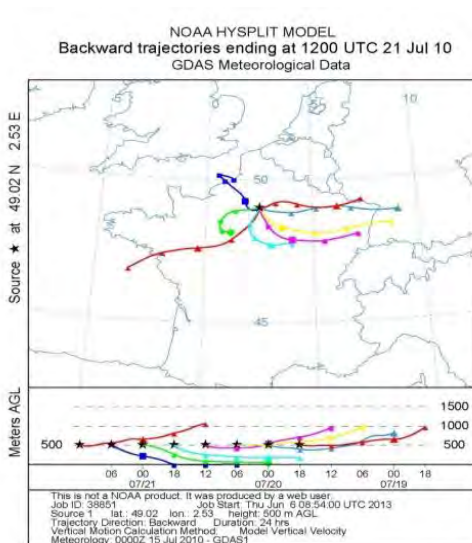
Etude d'épisodes

Les mesures de COV effectuées à Crouy sur Ourcq ont été réalisées dans l'objectif de pouvoir discriminer sur le site principal du LHVP (Paris centre) la contribution importée de celle liée aux émissions parisiennes. En particulier, on souhaitait confirmer ou non les résultats d'une campagne précédente (mai-juin 2007) qui avait montré qu'en situation de vent de nord-est, les niveaux de fond d'acétone et autres composés oxygénés étaient significativement augmentés. (Gros et al. 2011). Cette source avait été nommée « source industrielle lointaine » (Gaimoz et al. 2011) mais de nombreuses incertitudes restaient quant à l'identification et l'origine de cette source.

En raison des difficultés logistiques (on rappelle que la station de Crouy était située à plus de 3h aller-retour du LSCE et que le matériel était installé dans une armoire dans le jardin d'une maison de retraite), il a seulement été possible pour les COV de mesurer les composés aromatiques via des prélèvements sur cartouches. Ces prélèvements étaient mis en place et déclenchés sur alerte AIRPARIF en cas de vent-nord-est (alerte 48h avant l'épisode). Une alerte (correspondant à une série de 12 prélèvements, chacun intégrés sur 4h, soit une série de mesures sur 48h) a été effectuée en moyenne par mois entre mars et novembre 2010. Le tableau en **Annexe 15** donne la synthèse des prélèvements effectués ainsi que l'origine des masses d'air correspondantes et les valeurs comparées de benzène et toluène à Crouy et au LHVP. Sur les 9 séries échantillonnées, 5 ont montré une origine prédominante du nord/est et 2 ont montré une influence partielle de ce secteur de vent ; confirmant que la procédure d'alerte utilisée était satisfaisante.

Nous présentons ici 4 épisodes qui permettent d'analyser les principaux cas de figure rencontrés. La structure généralement présentée sera la suivante : brève description des masses d'air et de la météorologie associée à l'épisode, présentation des mesures obtenues au LHVP (et à Crouy si disponible) et présentation des résultats de modélisation. Nous commençons par un épisode observé en milieu d'année (juillet) car il permet d'avancer des premiers éléments d'interprétation qui seront ensuite repris dans l'analyse des autres épisodes.

Episode du 19 au 21 juillet 2010



Le premier épisode présenté (19-21 juillet) était associé à des masses d'air provenant de différents secteurs, tournants du secteur ouest au secteur sud-ouest en passant par l'est. La période étudiée commence le 17, avec des vents d'ouest modéré (3 m/s) ; du 18 au 20, on assiste à des conditions anticycloniques, avec des températures maximales dépassant les 25°C, plus de 10 heures d'insolation par jour, caractérisées également le 18 par des vents très faibles (autour de 1 m/s), le 19, par des vents de Nord-Est faibles également (ne dépassant pas 2 m/s), le 20 par des vents de sud qui commencent à forcer (de 2 à 4 m/s). A partir du 21 juillet, on repasse en flux de sud-ouest, avec des vents modérés à forts. Les températures maximales observées ne dépassent pas 23°C les 18 et 22 juillet. Les températures atteignent 30°C le 20 juillet.

Les niveaux de fond d'acétone montrent une augmentation très significative entre le 18 et 20 juillet (de 1 ppb à plus de 3 ppb) tandis que ceux du benzène restent similaires (**Figure IV.1.51.**). Cette augmentation des niveaux de fond est également observée pour les autres composés oxygénés mesurés, à savoir le méthanol et l'acétaldéhyde et également pour le HNO_3 , composé principalement secondaire (voir discussion dans la section suivante avec le modèle). La variabilité à plus courte échelle de temps (journalière) est, elle, contrôlée par la source trafic qui montre des pics associant composés aromatiques et oxygénés. L'origine parisienne de cette source trafic est confirmée par le fait que les données de benzène à Crouy, qui montrent des valeurs similaires pour les niveaux de fond et qui est sous la même influence de masses d'air continentales, ne présentent pas ces pics. On note que ce bruit de fond régional donné par le rapport Crouy/LHVP est très significatif (près de 40% ici) pour un composé à longue durée de vie comme le benzène.

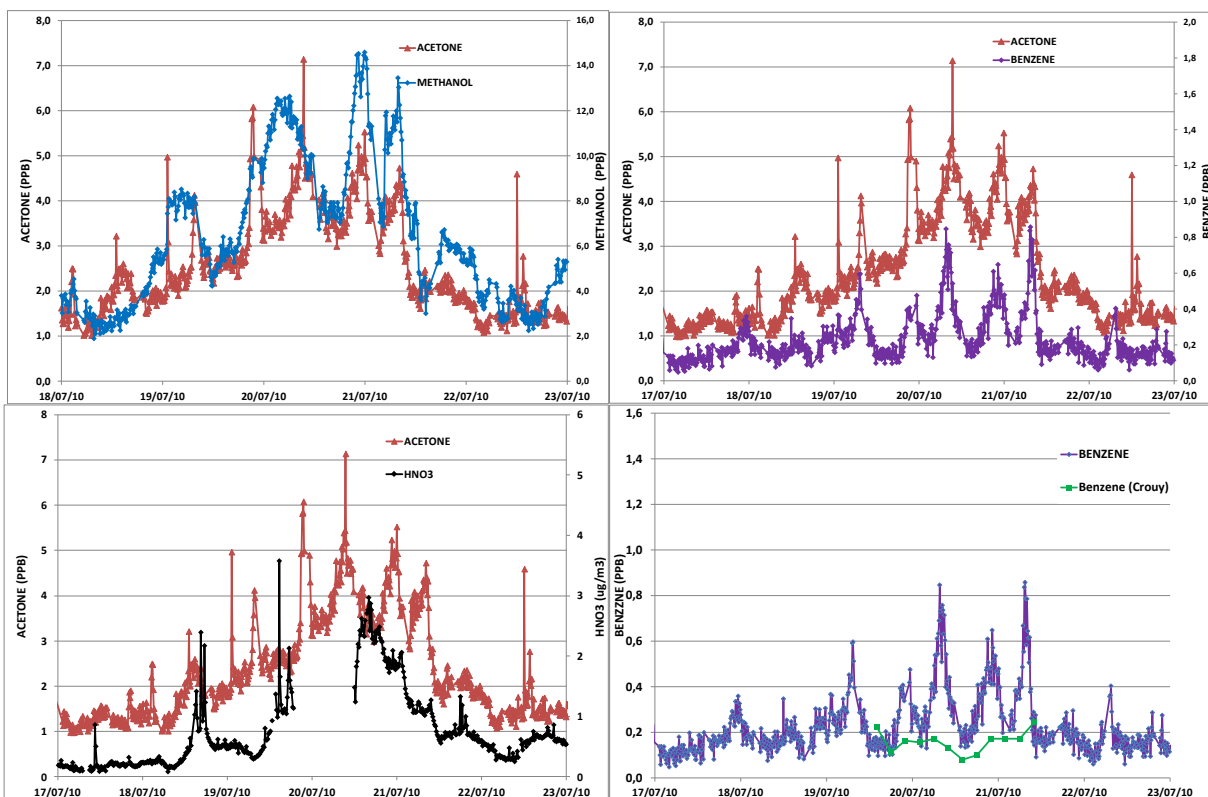


Figure IV.1.51 : Acétone, méthanol, benzène, HNO_3 au LHVP. En vert, benzène à Crouy.

Sur Paris, le modèle reproduit bien cette élévation des concentrations en composés oxygénés (acétone, acétaldéhyde) sur cette période, accompagnée de niveaux relativement stables en benzène (le modèle voit une très légère augmentation de l'enveloppe benzène du 19 au 21 juillet).

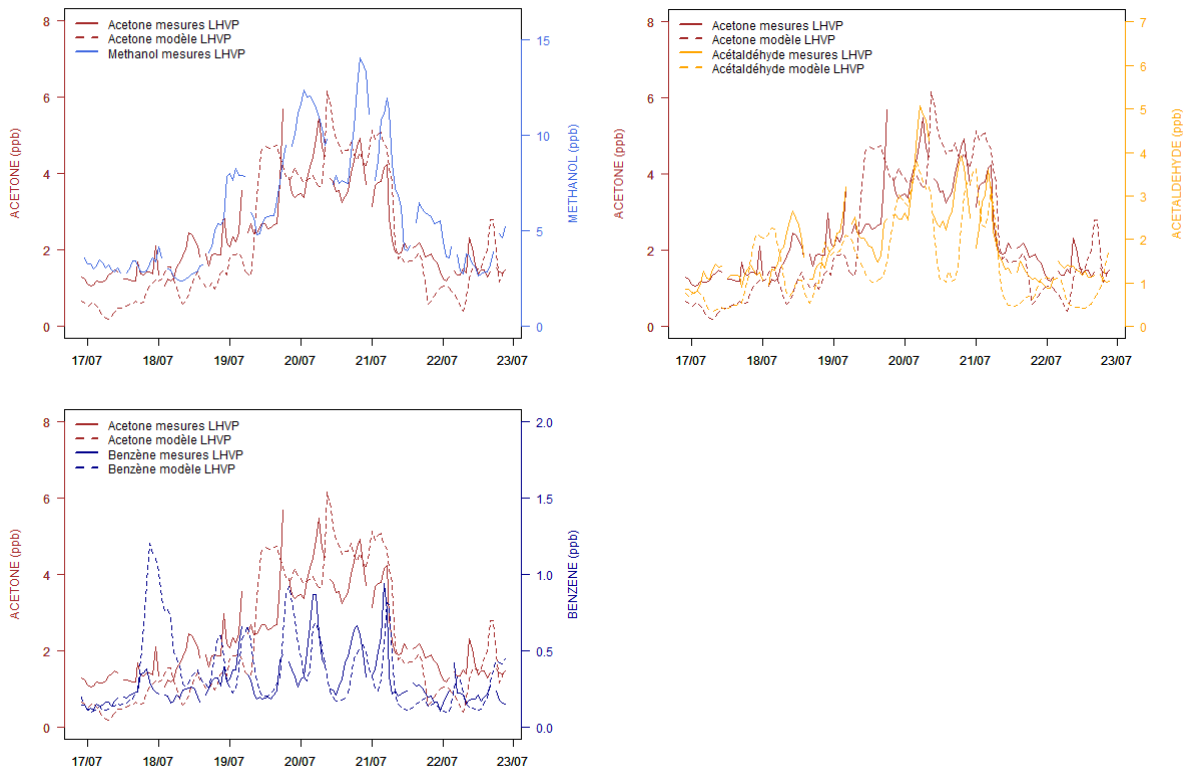
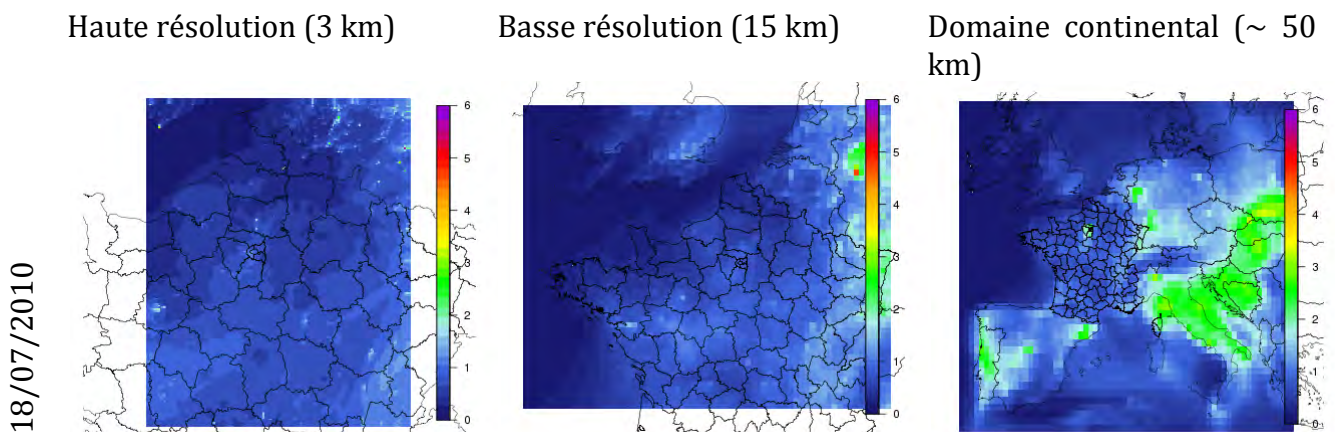


Figure IV.1.52: Acétone, benzène, méthanol et acétaldéhyde au LHVP pendant l'épisode de juillet.

A l'aide du modèle, il est possible d'évaluer le comportement des différents polluants à plus large échelle. La **Figure IV.1.52** présente l'évolution des concentrations moyennes journalières de l'acétone sur la période étudiée. L'augmentation en composés oxygénés est bien visible sur l'ensemble du domaine haute résolution entre le 19 et le 21 juillet, en lien avec les directions de vent observées (flux de Nord-est le 19, et passage en flux de sud-ouest à partir du 21 juillet). Sur les cartographies (**Figure IV.1.53**), on voit que Paris est néanmoins soumise à une contribution locale importante (attribuée à la source solvant dans la partie précédente), qui se superpose à ces concentrations régionales plus élevées. A une échelle encore plus large, on voit que l'augmentation des concentrations d'acétone touche également une grande partie de l'Europe de l'Ouest, en particulier la zone Benelux, l'ouest de l'Allemagne ou l'Italie, avec des concentrations maximales également observées autour du 20 juillet. Trois sources sont possibles pour l'acétone sur ces 3 jours : une origine primaire anthropique, une origine primaire biogénique et une origine secondaire.



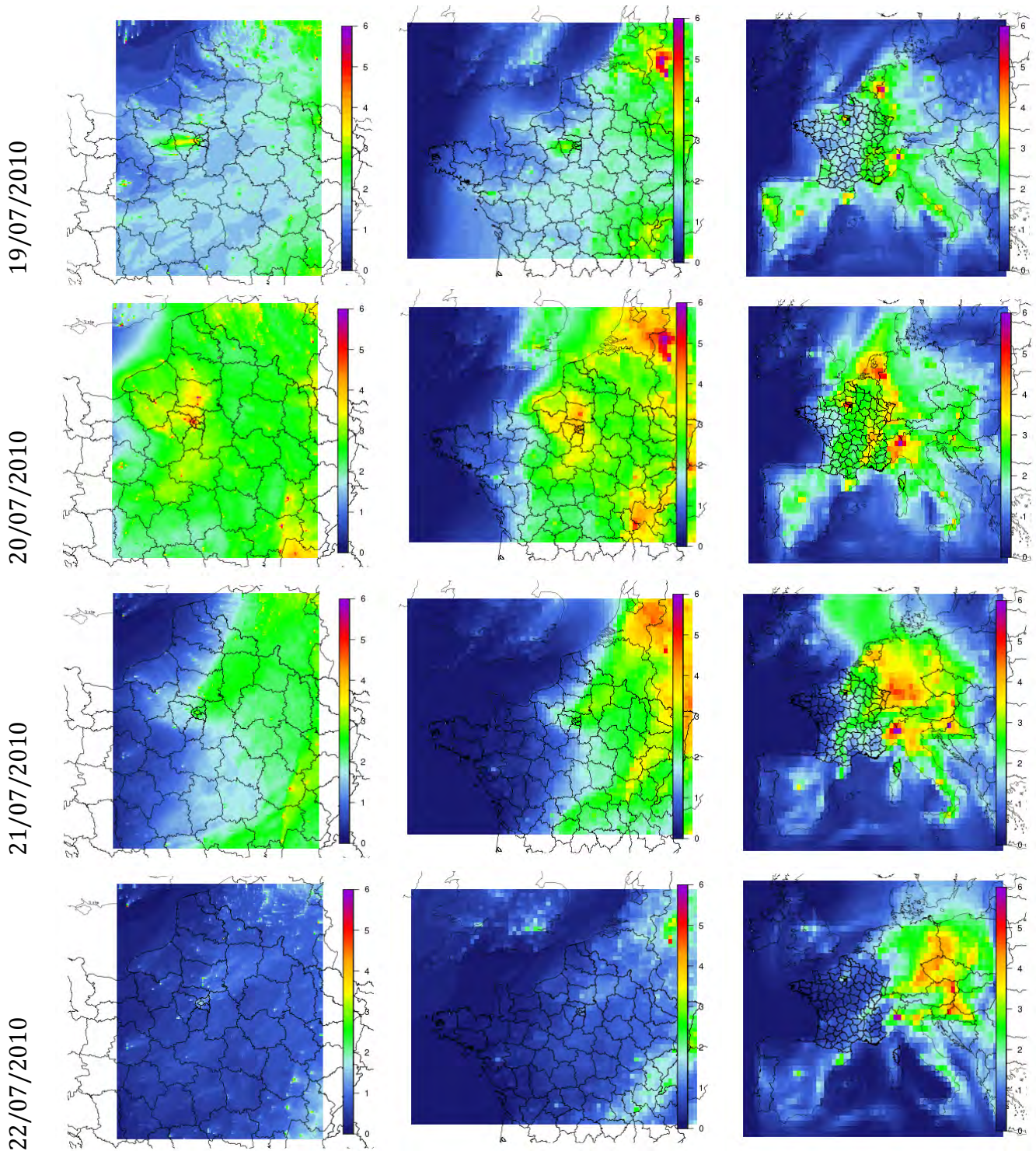


Figure IV.1.53 : Cartographie des concentrations moyennes journalières de l'acétone (en ppb)

La **Figure IV.1.54** présente les émissions d'acétone anthropiques primaires entrées dans le modèle pour le mois de juillet. Les milieux densément peuplés sont responsables d'émissions importantes (grandes agglomérations telles que Paris, Londres, Barcelone, Madrid, la vallée du Pô, la Ruhr...) ; les émissions sur la zone Benelux et en Allemagne sont également significatives. Les zones de fortes émissions sont également les zones où les concentrations les plus fortes sont observées. On ne peut pas exclure qu'une fraction de l'acétone importée sur l'Ile-de-France ait, comme suggéré par Gaimoz et al. (2011) une origine industrielle « lointaine », issue de ces forts

centres d'émissions. Néanmoins, l'analyse de l'évolution spatiale et temporelle des concentrations moyennes journalières de benzène (**Figure IV.1.55**) montre que les concentrations « régionales » de benzène ne varient pas beaucoup régionalement. Les augmentations de benzène locales sont liées aux très faibles conditions dispersives. En outre, il semble que l'impact de l'agglomération parisienne, par flux de sud-ouest le 21 juillet, en aval de Paris soit beaucoup plus marqué que l'impact de la zone nord-est sur les concentrations de benzène en Ile-de-France du 18 au 20 juillet. La source primaire anthropique est donc probablement minoritaire pour l'acétone.

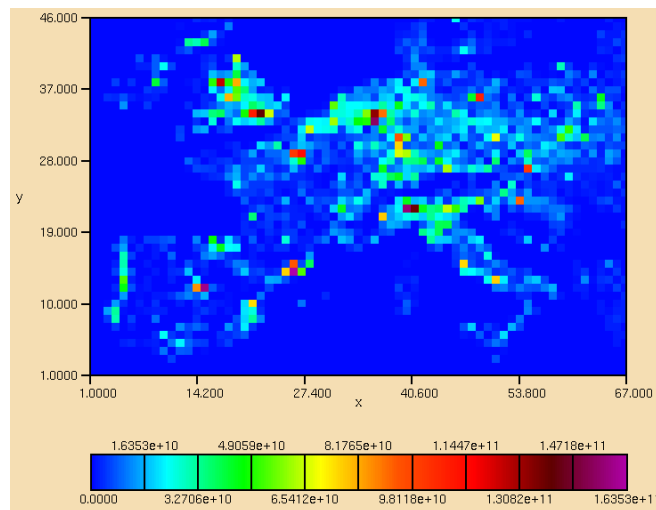


Figure IV.1.54: Emissions primaires d'acétone sur le domaine continental (en molécules/cm²/s)

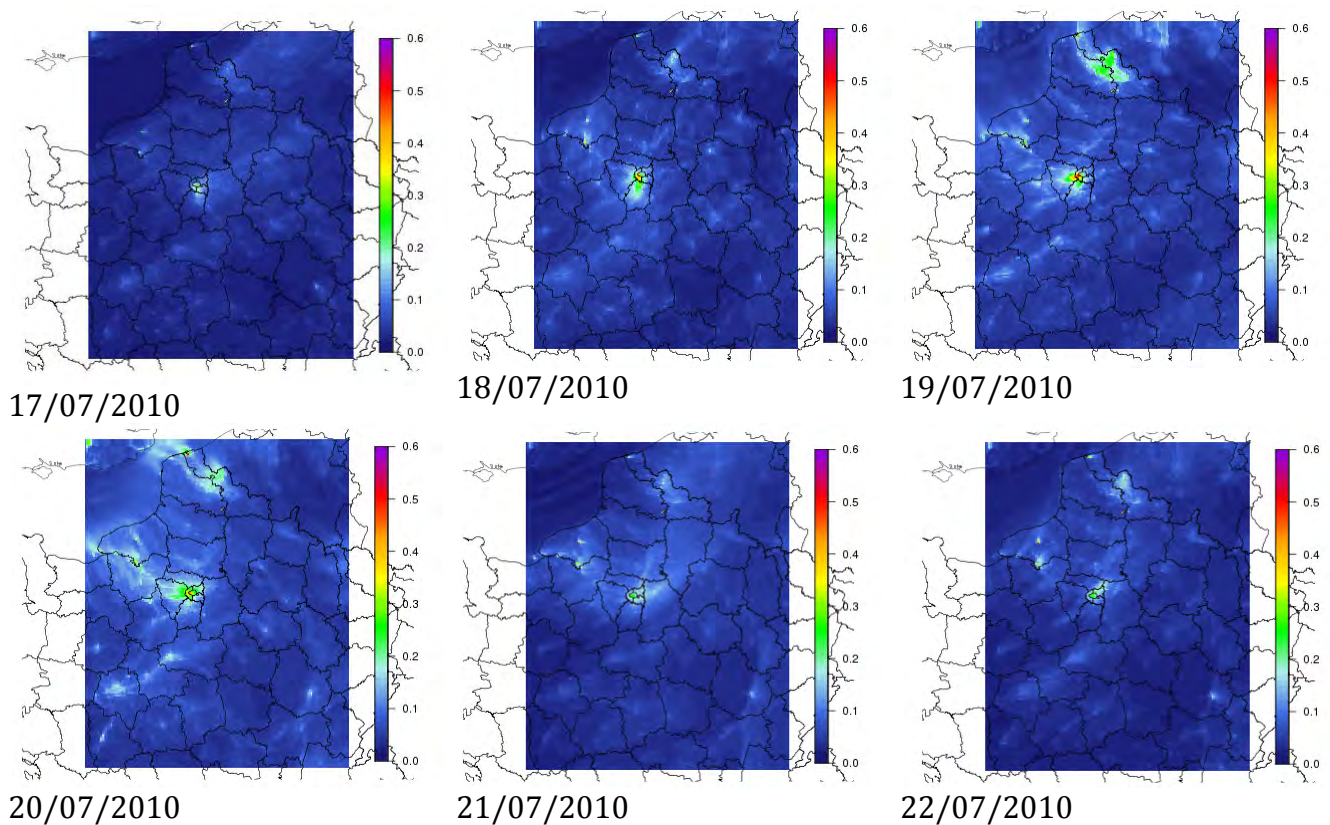


Figure IV.1.55: Cartographie des concentrations moyennes journalières de benzène (en ppb)

Les émissions biogéniques d'acétone ne sont prises en compte dans le modèle que sur une partie de la zone ESMERALDA. L'import d'acétone les 19 et 20 juillet par flux de nord-est n'ont donc pas une origine biogénique dans le modèle. La même période a été re-simulée en supprimant les émissions biogéniques afin de discriminer la fraction d'acétone produite par les sources biogéniques sur le domaine haute résolution ; le méthanol a également été rajouté en sortie de modèle. Le méthanol a une origine essentiellement biogénique dans le modèle. On voit, conformément aux observations, une augmentation des concentrations de méthanol jusqu'au 20 juillet sur la zone couverte par les émissions biogéniques, pouvant atteindre environ 15 ppb le 20 juillet (**Figure IV.1.56**). Sur la zone ESMERALDA, la source biogénique a été évaluée comme contribuant au maximum à 10% des concentrations d'acétone sur la région. L'acétone modélisée a majoritairement une origine secondaire, qui permet d'expliquer une augmentation de l'acétone à l'échelle régionale, y compris là où les sources sont peu importantes, en particulier sur la région est de la France. Cette origine secondaire peut être mise en évidence si on étudie l'évolution temporelle de l'acide nitrique sur le nord de la France ou sur l'ozone.

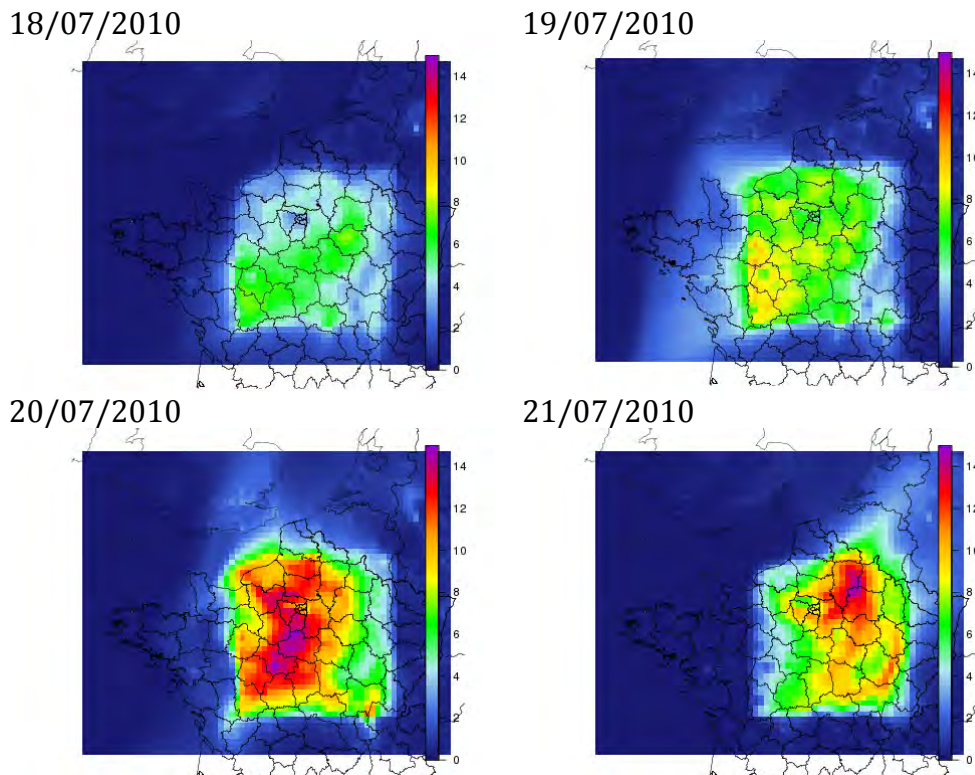
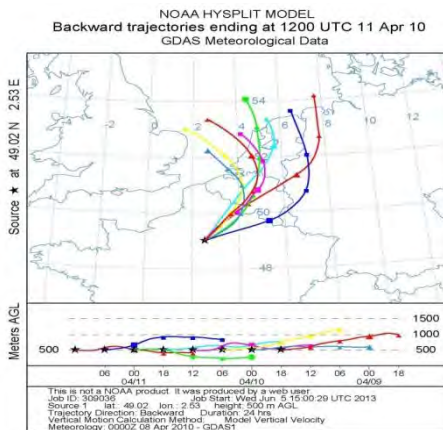


Figure IV.1.56: Cartographie des concentrations moyennes journalières de méthanol en ppb

Pour conclure, lors de cet épisode, les augmentations des concentrations d'acétone et de méthanol observées sur l'Ile-de-France, vues également avec le modèle, suggèrent un import issu du Nord-Est de la France, qui est bien vu par le modèle. La coupure des émissions d'acétone biogénique dans le modèle a permis de mettre en évidence une origine minoritaire mais significative de la source biogénique (< 10%) lors de cet épisode, et une origine secondaire majoritaire (> 90%), bien vue à l'échelle de l'Europe de l'ouest.

Il convient de noter que « l'espèce » exploitée en sortie du modèle CHIMERE représente la famille des cétones dont la réactivité « modèle » est nettement plus importante que celle de l'acétone prise en tant qu'espèce vraie.



Episode du 9 au 11 avril 2010

Le deuxième épisode sélectionné (9-11 Avril 2010) correspondait à une période de masses d'air en provenance uniquement du secteur de nord à nord-est, vent modéré à fort (moins de 2 m/s de vent le 9 avril et plus de 5 m/s les 8, 10 et 11 avril à Montsouris). On observe effectivement une légère croissance des niveaux de fond d'acétone pendant cette période (1.5 ppb au lieu de 1 ppb) tandis que les niveaux de fond du benzène restent stables. Le benzène mesuré à Crouy montre des niveaux de fond similaires à ceux du LHVP mais une variabilité des concentrations différente (**Figure IV.1.57**). La

variabilité corrélée des concentrations des composés aromatiques mesurés à Crouy (toluène, xylènes et tri-méthyl benzène) montre une origine locale de ces composés, ne permettant pas de réaliser de comparaison entre Crouy et le LHVP. Il est à noter que les mesures d'aérosols effectuées à Crouy dans le cadre du programme PARTICULES ont montré que cette station était quelques fois impactée par des émissions locales, souvent liées chauffage de bois.

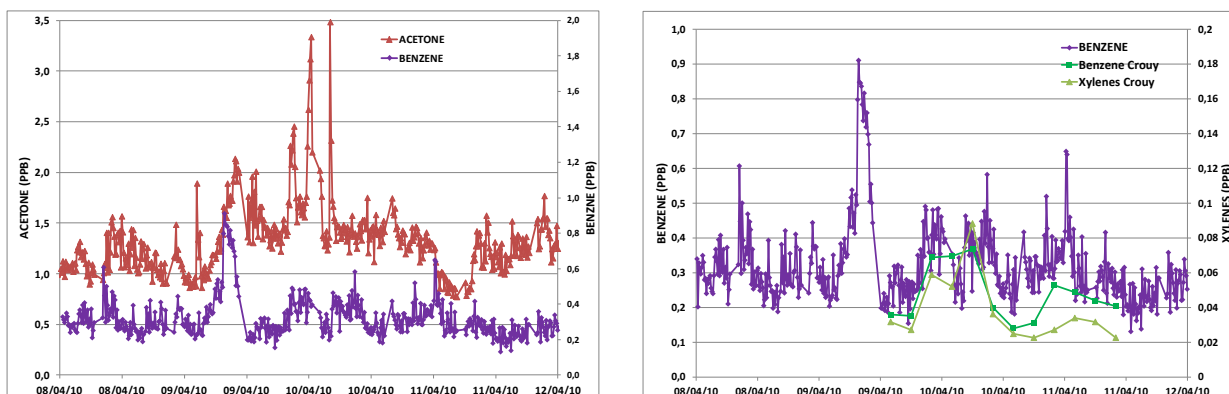


Figure IV.1.57: Acétone et benzène au LHVP ; Benzène au LHVP et Benzène et xylènes à Crouy pour l'épisode d'avril

La **Figure IV.1.58** présente les concentrations moyennes journalières d'acétone modélisée sur ces 4 jours et confirme l'origine essentiellement locale de cet épisode, particulièrement sur l'Île-de-France. Le modèle voit une légère montée des niveaux les 8 et 9 avril et une chute à partir du 10 avril.

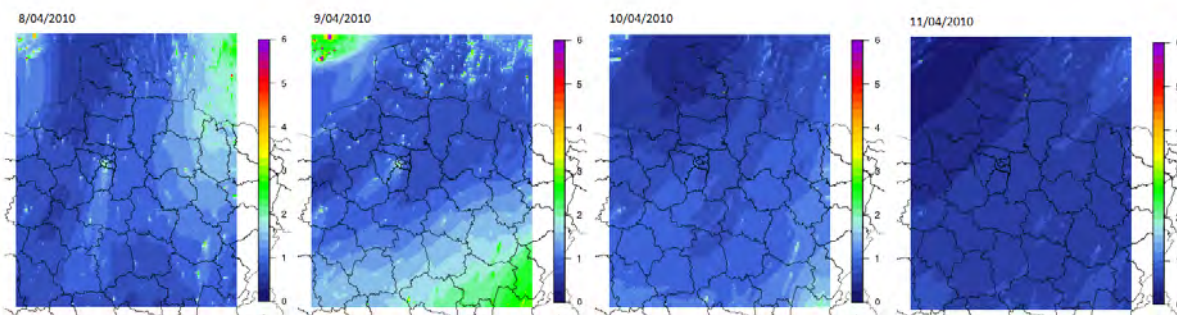
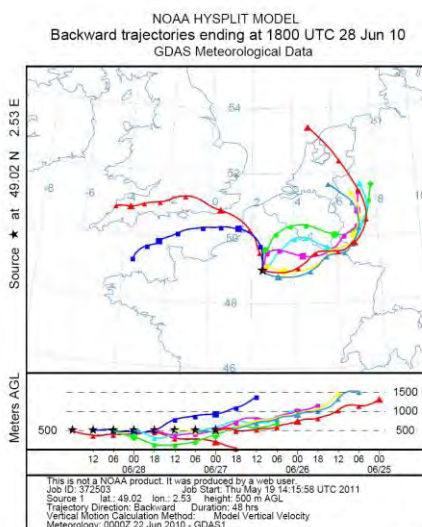


Figure IV.1.58: Cartographie des concentrations moyennes journalières de l'acétone du 8 au 11 avril 2010

Episode du 25 juin au 29 juin 2010



Le troisième épisode se caractérise par de fortes conditions anticycloniques, avec des vents calmes à modérés (de 0 à 4 m/s), de nord à nord-est en début de période (jusqu'au 28 juin), de nord-ouest le 29 juin. Les températures oscillent autour de 30°C et 8 à 14 heures d'ensoleillement ont été observées sur Paris sur la période. Le modèle météorologique MM5 voit des vents de nord à Nord-est jusqu'au 27, de nord-ouest les 28 et 29 juin, avant de basculer sur des vents de sud-ouest.

Les concentrations en acétone sont assez élevées, en comparaison des deux épisodes précédents, supérieures à 4 ppb en moyenne journalière (**Figure IV.1.59**). Ces fortes valeurs d'acétone sont associées également avec de fortes concentrations en acétaldéhyde, méthanol, isoprène et

HNO₃. En particulier, l'isoprène et HNO₃ montrent des cycles diurnes marqués avec de fortes amplitudes, résultant des fortes températures et rayonnements observés à cette période, ce qui augmente la source biogénique et les sources secondaires liées à la photochimie. Les concentrations en benzène varient autour des 0.5 ppb et leur variabilité semble principalement contrôlée par la source trafic. A noter qu'il n'y a pas eu de prélèvements à Crouy pendant cet épisode.

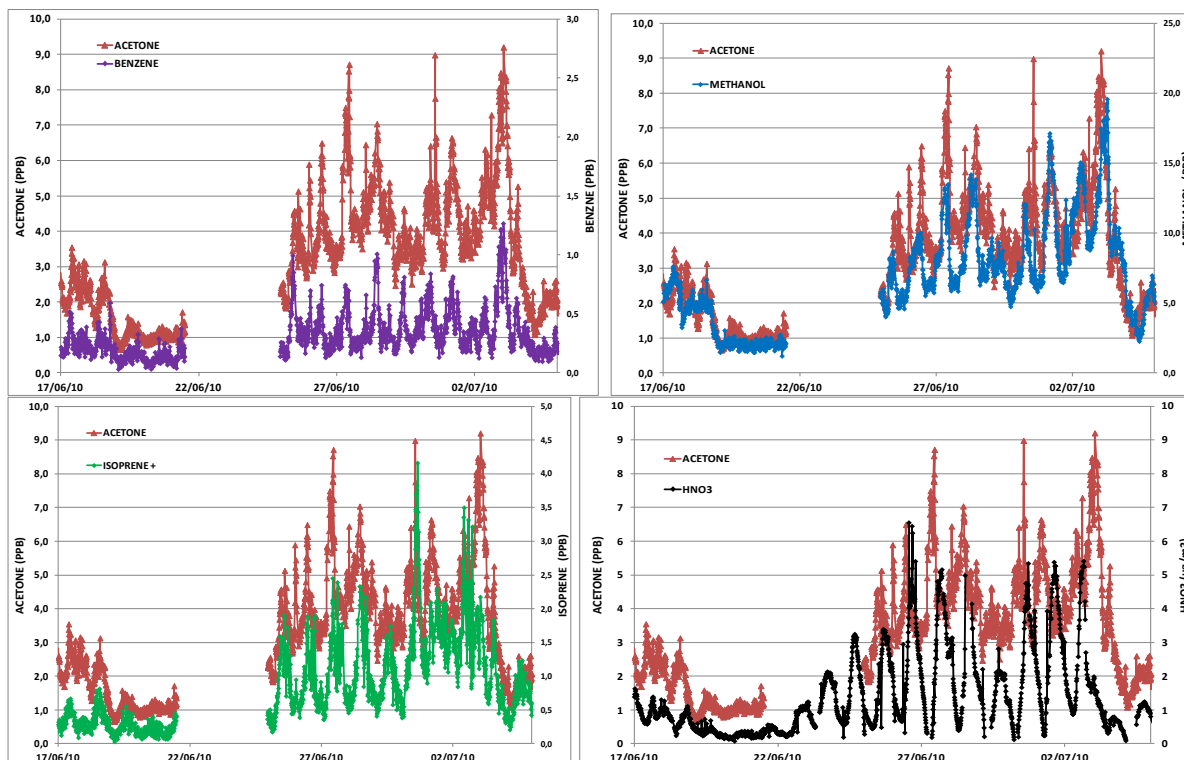


Figure IV.1.59 : Acétone, benzène, méthanol ; isoprène et HNO₃ au LHVP

Sur cet épisode, si le modèle n'est pas capable de reproduire la variabilité journalière de l'acétone sur Paris, en revanche, l'ordre de grandeur des concentrations modélisées est relativement bon, autour de 3 ppb (**Figure IV.1.60**). On notera également que les cartographies mettent en évidence des gradients spatiaux relativement importants en sortie du modèle haute résolution. En particulier, la journée du 28 juin, Paris se trouve clairement en bordure de la zone présentant de forts niveaux d'acétone expliquant sans doute la trop forte chute observée au niveau des séries temporelles.

Le comportement est similaire concernant les concentrations en acétaldéhyde : le modèle échoue à reproduire la variabilité journalière des concentrations observées. Les niveaux moyens d'acétaldéhydes sont quant à eux sous-estimés par le modèle.

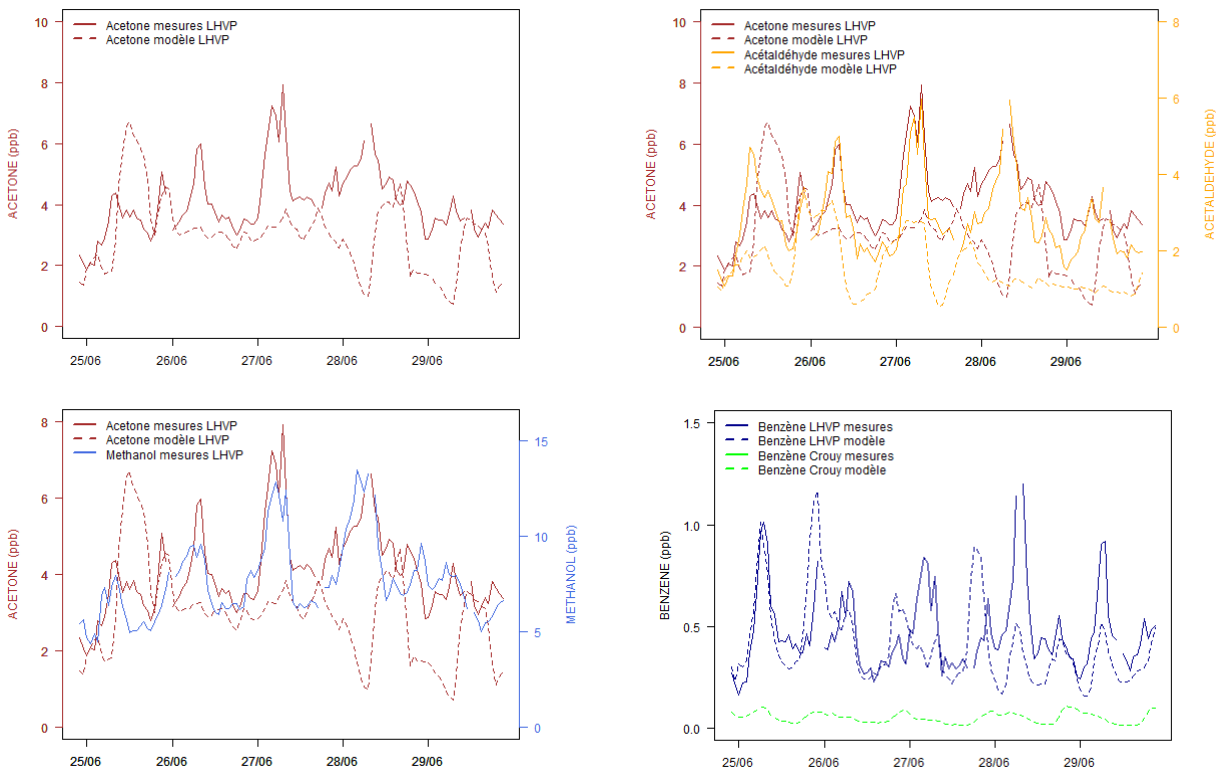


Figure IV.1.60 : Acétone, acétaldéhyde, méthanol et benzène sur le site du LHVP entre le 25/06/2010 et le 2/07/2010

D'après le modèle, les niveaux d'acétone augmentent sur une large partie de la France au cours des 4 jours, et se trouvent « balayés » par de l'air océanique poussé par des vents de nord-ouest le 28.

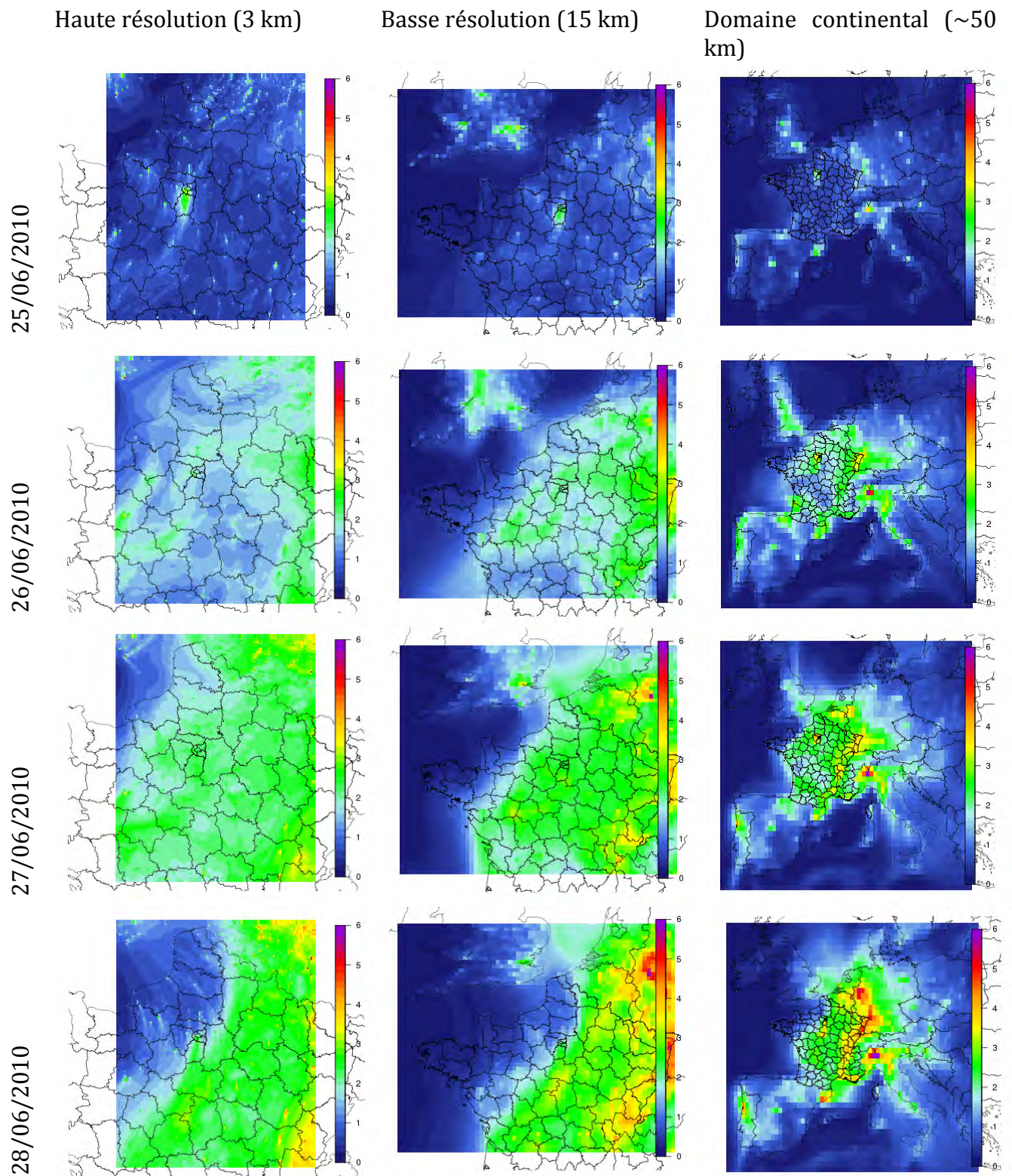
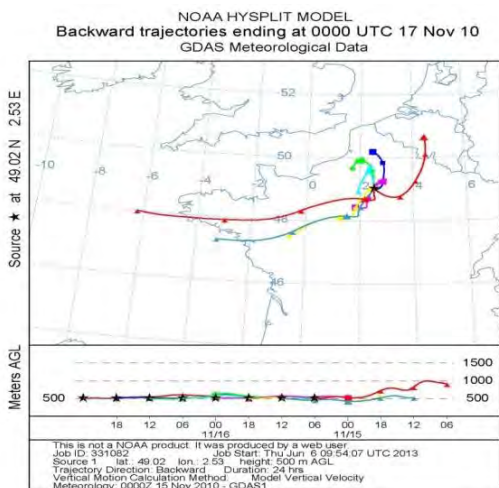


Figure IV.1.61 : Cartographie des concentrations moyennes journalières de l'acétone du 25 au 28 juin 2010

Episode du 11 au 19 novembre 2010

L'épisode de novembre est différent. Tout d'abord, l'épisode a commencé avec des vents d'ouest qui ont progressivement tourné nord puis nord-est. Ce changement d'origine des masses d'air explique une variabilité assez marquée des concentrations des COV mesurés. Cette fois-ci le changement des niveaux de fond de l'acétone (de 0.5 ppb à 1.5 ppb) est également accompagné d'un changement pour le benzène (de 200 ppt à 600 ppt) ; **Figure IV.1.62**. De plus le benzène



mesuré à Crouy montre pendant une partie de l'épisode (journée du 15 novembre) des niveaux et une variabilité très similaires à ceux enregistrés au LHVP tandis que sur la 2^{ème} partie (journée du 16 novembre), les niveaux de Crouy diminuent alors que les valeurs enregistrées au LHVP restent élevées et associées à une grande variabilité. La même observation est faite pour le toluène. Le 15 novembre, Crouy se trouve sous le panache parisien (flux de sud-ouest), ce qui explique que la variabilité et les niveaux des concentrations en benzène soient similaires sur les sites de Crouy et à Paris. Le 16 novembre, les vents qui tournent au nord-est, Crouy se situe en amont de Paris expliquent la chute des concentrations de benzène à Crouy. Sur les mesures du LHVP on note que le pic observé le soir du 16 novembre

(entre 19h et 1h du matin) est plus long que le pic habituel associé au trafic automobile. L'association d'un pic prononcé d'acétonitrile à ce pic suggère qu'il pourrait être lié au chauffage au bois. A noter que dans la nuit du 16 novembre au 17 novembre, les températures ont chuté de manière très importante, atteignant 2°C à Montsouris à 3h du matin le 17, ce qui expliquerait l'utilisation intensive de feux de bois ce soir-là.

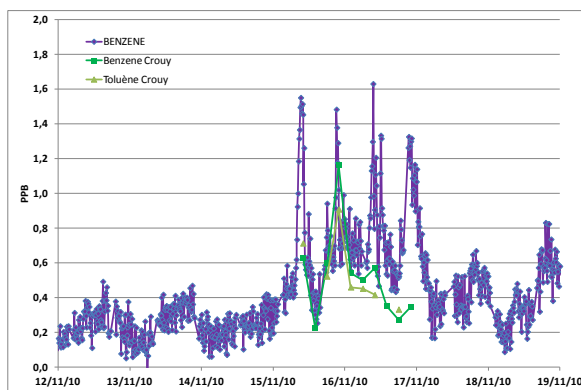
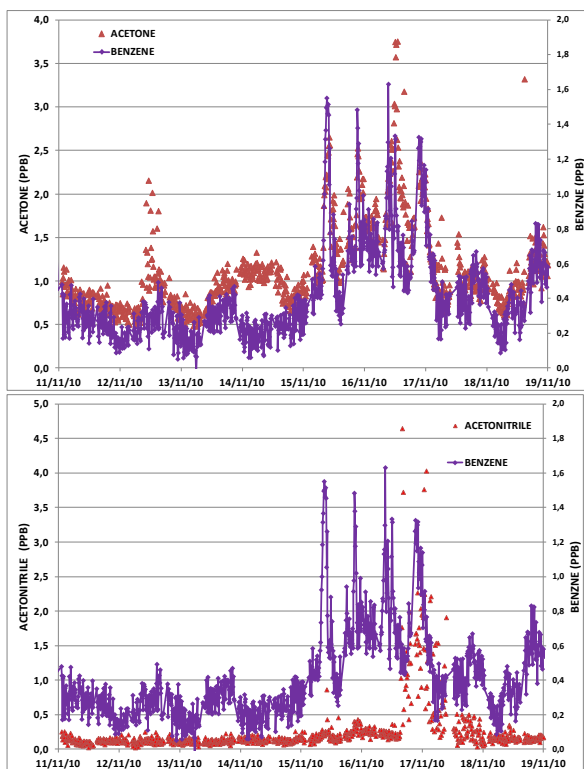


Figure IV.1.62: Acétone, benzène, et acétonitrile au LHVP pendant l'épisode de novembre. En vert, benzène et toluène à Crouy.

La **Figure IV.1.63** présente les séries temporelles comparées de l'acétone et du benzène mesurés et modélisés. Jusqu'au 15 novembre, le niveau de fond de l'acétone modélisée à l'air sous-estimé. Quand on passe en flux de nord à nord-est à partir du 16, la ligne de base de l'acétone suit bien l'évolution des concentrations mesurées, la forte surestimation des niveaux d'acétone les jours ouvrés étant liée à une forte surestimation de la source solvant comme explicité précédemment.

Le modèle ne parvient pas à reproduire la variabilité des niveaux de benzène à Crouy, sous-estimant fortement les concentrations observées. Le panache francilien n'arrive pas à atteindre Crouy, le 15 novembre. Les conditions météorologiques la journée du 16 novembre 2010 sont caractérisées par des vents nuls et des températures faibles symptomatiques de conditions stagnantes favorables à l'accumulation de polluants, en particulier sur l'est de la région Ile de France. Le modèle dans ces conditions « extrêmes » éprouve des difficultés à reproduire les niveaux de benzène à Crouy.

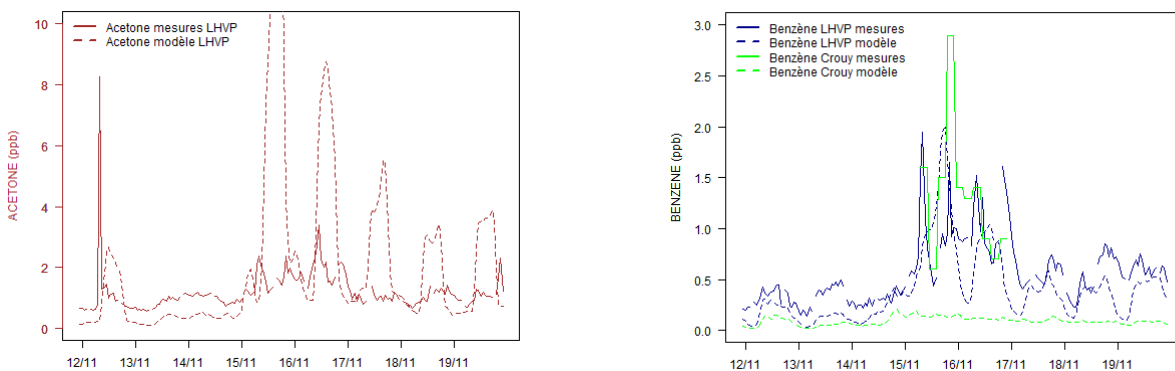


Figure IV.1.63: Acétone et benzène modélisés et mesurés sur le site de LHVP (+Crouy pour le benzène) entre le 12 et le 19 novembre 2010

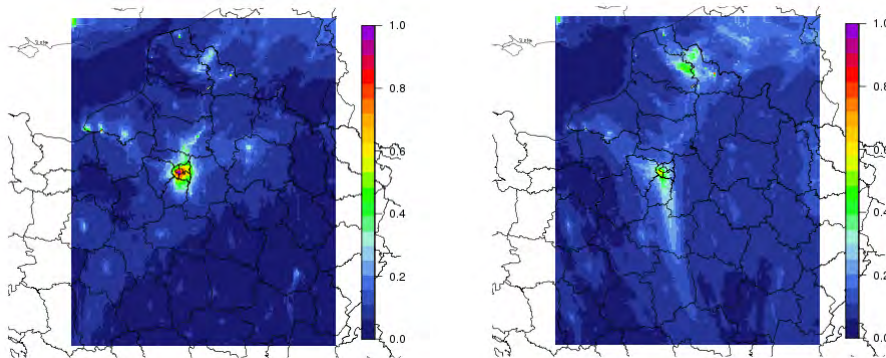


Figure IV.1.64: Cartographie des concentrations moyennes journalières en benzène les 15 et 16 novembre

Conclusion sur les épisodes

Ces épisodes aux masses d'air originaires de différents secteurs nous permettent de conclure sur différents points.

Tout d'abord pour le benzène (et les aromatiques en général), les niveaux de base mesurés à Paris (environ 100 ppt pour le benzène) représentent un niveau de fond régional, similaire à Paris centre (LHVP) et à la station rurale du nord-est de l'île de France (Crouy). A ce niveau de fond s'ajoute les émissions de Paris et sa région qui engendrent une variabilité diurne marquée, pouvant engendrer des pics intenses selon les conditions de dispersion. Ces pics ont lieu pendant les heures de pointe (7h-9h ; 18h-22h) et sont attribués au trafic routier.

Ensuite, en ce qui concerne les composés oxygénés, leur variabilité à l'échelle de la journée est également gouvernée en partie par les émissions liées au trafic puisqu'ils présentent

des pics concomitants à ceux des aromatiques. Par ailleurs, il semble que l'origine de l'augmentation du niveau de fond de ces composés pendant les régimes de vent de nord-est/est ne soit pas due comme initialement suggéré par Gaimoz et al. (2011) à une source « industrielle lointaine » mais à une source biogénique d'origine régionale ou continentale et principalement au transport transfrontalier en tant que polluant secondaire. Cette origine biogénique ou secondaire est cohérente avec l'observation d'épisodes d'import beaucoup plus importants en juin-juillet qu'en avril, en accord avec la variabilité saisonnière de la source biogénique, mais également avec une capacité oxydante de l'atmosphère beaucoup plus importante en été, favorisant la production d'espèces secondaires.

Contributions locales et continentales

On se penche dans cette section sur les contributions locales et advectées des COV à longue durée de vie, le benzène et l'acétone. Afin d'évaluer l'homogénéité du fond régional, on considère, en plus du site à Paris, trois stations rurales au nord-est (RNE), sud (RUS) et nord-ouest (RNO) de l'agglomération. L'estimation des parts importées vers Paris est réalisée en choisissant parmi ces trois stations celle au vent de Paris (sur la base des directions de vent la ville).

Les **Figure IV.1.65** et **Figure IV.1.66** présentent les variations journalières et mensuelles du benzène simulées par CHIMERE au LHVP et sur les trois stations rurales. La variabilité du benzène sur Paris apparaît essentiellement contrainte par les émissions locales. Le fond rural en benzène est relativement homogène, et montrent des niveaux légèrement plus important l'hiver que l'été (plus fortes émissions liées à la combustion résidentielle). La part advectée est calculée en considérant, à chaque heure, la station rurale au vent de Paris. Elle représente en moyenne 21% du benzène simulé à Paris, et varie entre 15 (Juillet) et 29% (Décembre).

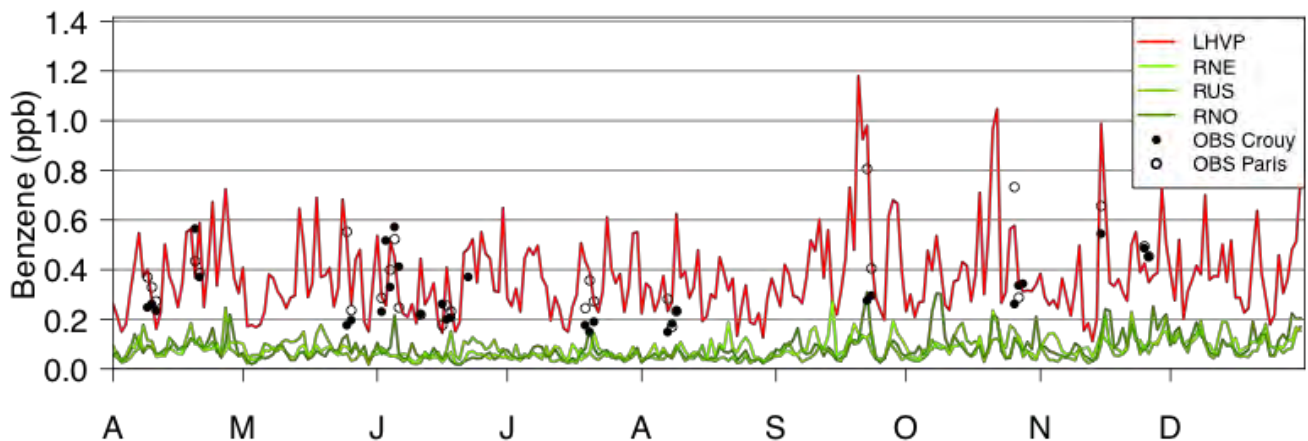


Figure IV.1.65: Variation journalière simulée du benzène au LHVP et sur trois stations rurales (lignes), et concentration observée à Crouy (points pleins) et à Paris (points vides). A noter que, pour la clarté, seules les observations à Paris concomitantes à celles de Crouy sont reportées sur cette figure.

Les mesures sur épisode à Crouy (28 jours au total) s'étalent entre 0.15 et 0.57 ppb, et peuvent ainsi contribuer significativement aux niveaux observés simultanément à Paris, avec cependant de grands écarts d'un épisode à l'autre. Les deux épisodes de Novembre montrent ainsi des contributions entre 83 et 100%, contre 34% le 22 Septembre (un des épisodes les plus forts de la période à Paris). Il est à noter que, compte tenu des émissions

diffuses de benzène (trafic, chauffage résidentiel), ces mesures sur Crouy peuvent ne pas être représentatives du fond rural moyen sur une maille de 3x3 km.

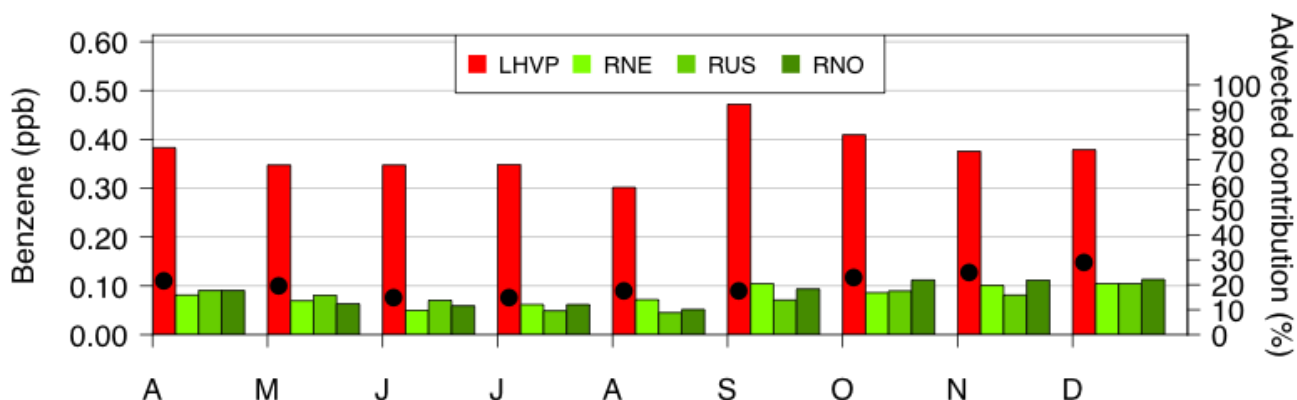


Figure IV.1.66 :: Variation mensuelle simulée (barres) du benzène au LHVP et sur trois stations rurales, et contributions advectées (points).

Le modèle présente donc, au moins sur certains épisodes, une compensation d'erreur entre concentrations advectées sous-estimées et une production locale surestimée, les deux se compensant pour donner des résultats satisfaisants sur le benzène dans Paris. Il est à noter que le dioxyde d'azote présente de façon similaire une sous-estimation en dehors de l'agglomération.

La **Figure IV.1.67** montre les fonds urbain et ruraux de l'acétone simulé par CHIMERE (incluant toutes les cétones). En dehors de quelques épisodes en Octobre et Novembre, le fond régional conditionne très clairement la variabilité des niveaux simulés sur Paris, en particulier l'été.

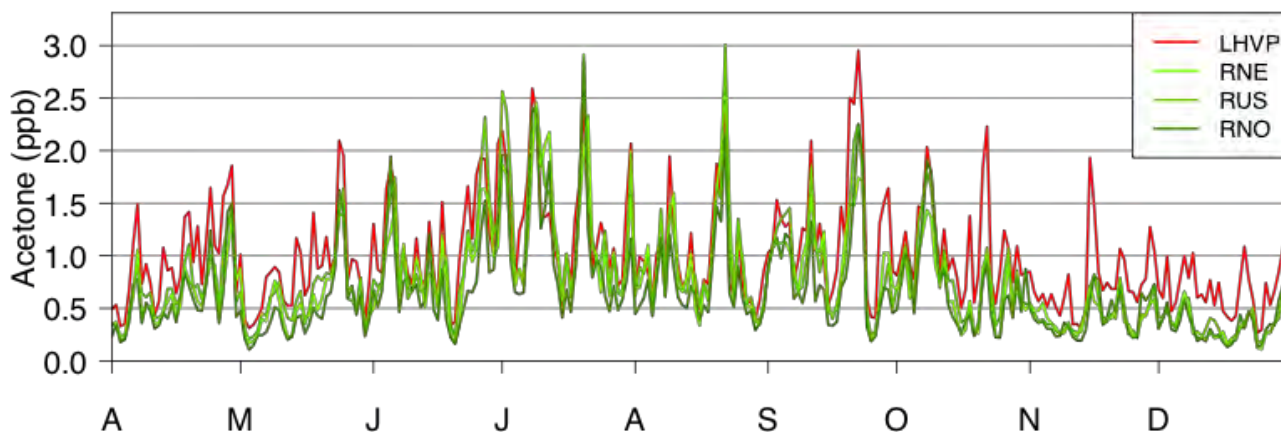


Figure IV.1.67: Variation journalière simulée de l'acétone au LHVP et sur trois stations rurales.

Comme pour le benzène, CHIMERE simule un fond relativement homogène, avec néanmoins des concentrations plus faibles au nord-ouest de Paris durant l'été (**Figure IV.1.68**), du fait d'émissions biogéniques moins intenses (voir **Figure IV.1.38** dans section IV.1.2).

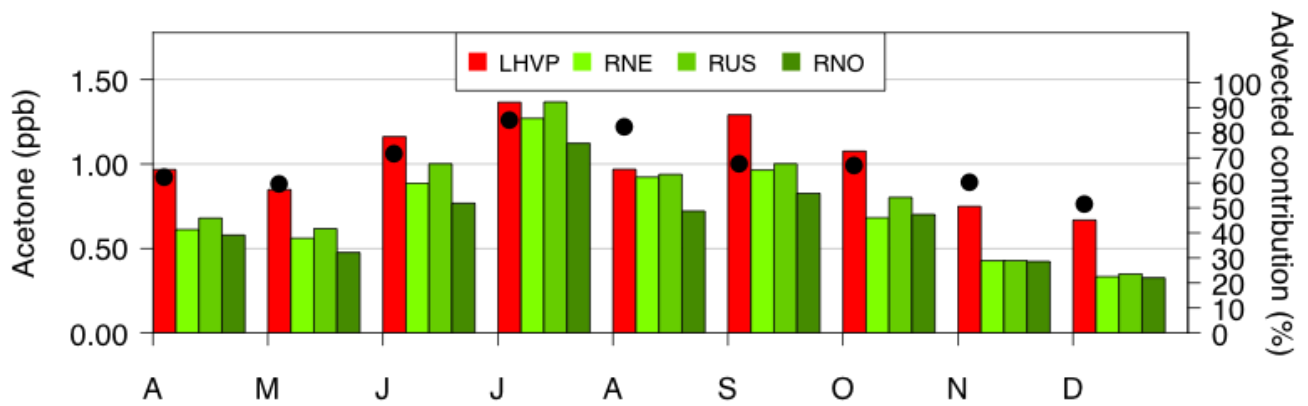


Figure IV.1.68: Variation mensuelle simulée (barres) de l'acétone au LHVP et sur trois stations rurales, et contributions advectées (points).

La contribution advectée suit une variabilité saisonnière marquée, entre 51% en Décembre et 85% en Juillet. Ces résultats constituent une borne minimale des imports puisque les émissions biogéniques ne sont incluses que sur le domaine INF et que l'acétone a un temps de vie très important.

IV.1.4. Conclusions et perspectives sur le système ESMERALDA

Plusieurs éléments ressortent de cette analyse et laissent entrevoir différentes perspectives.

- Au niveau de l'inventaire anthropique

La principale conclusion de cette analyse est la surestimation des émissions de COV par les sources liées à l'utilisation de solvants (SNAP 6), comme le montre notamment l'analyse des aromatiques hors benzène. Selon l'inventaire AIRPARIF, cette source contribue aux émissions anthropiques totales de COVNM à hauteur 48%, contre seulement 19% pour le transport routier (SNAP 7). Il apparaît donc qu'une telle prédominance de la source solvant ne soit pas justifiée. Ce résultat s'accorde avec de récents travaux sur Paris montrant une source trafic dominante par rapport à cette dernière (Borbon et al., 2013). Cependant, les observations ne montrent pas un profil trafic très marqué. Un travail ultérieur, notamment sur les facteurs d'abattement de ces émissions, s'impose donc pour mieux caractériser cette source.

L'étude du cycle diurne de l'isoprène et son pic « nocturne », trop tardif pour être imputable au trafic, a également soulevé des possibles problèmes de temporalisation de certains secteurs d'activité, en particulier le secteur des procédés de fabrication, qui mériteraient d'être étudiés.

Enfin, l'analyse des aromatiques a pointé des surestimations des concentrations les mois d'hiver ; cette surestimation pourrait être liée à une distribution verticale des émissions du secteur résidentiel-tertiaire binaire sur la zone ESMERALDA.

- Au niveau de l'inventaire biogénique

Une probable sous-estimation des émissions biogéniques a été mise en évidence lors de l'étude des monoterpènes et de l'isoprène. Les émissions biogéniques de monoterpènes sur le domaine INF pourrait être en cause, de sorte que les concentrations simulées sur Paris sont essentiellement contraintes par les émissions anthropiques locales (surestimées, car issues du secteur SNAP 6). Une telle sous-estimation pourrait s'avérer préjudiciable en termes de production d'AOS biogéniques, dont les monoterpènes sont un précurseur essentiel. Les émissions biogéniques restent entâchées d'une forte incertitude, et continuent de faire l'objet de nombreux travaux dans la communauté scientifique. Une perspective importante serait la mise à jour de l'inventaire biogénique utilisé sur une partie de la zone ESMERALDA, et l'élargissement de ce cadastre à l'échelle de l'Europe.

- Au niveau de la chimie du modèle

Toutes ces incertitudes relevées au niveau des inventaires doivent être nuancées par les incertitudes significatives liées à la chimie rapide dans CHIMERE (une chimie trop rapide dans le modèle génère une forte variabilité spatiale dans les concentrations et augmente la variabilité de l'erreur) et à la présence éventuelle d'émissions biogéniques locales (parc de Choisy ou jardin des Halles à proximité des mesures COV réalisées).

IV.2. Espèces gazeuses Inorganiques (SO₂, NH₃, HNO₃)

Dans cette partie les précurseurs gazeux d'inorganiques secondaires - dioxyde de soufre, ammoniac, acide nitrique - sont analysés en s'intéressant notamment à la variabilité temporelle aux différentes échelles de temps (saisonniers, journaliers, diurnes), aux contributions des sources et finalement aux espèces gazeuses limitantes à la formation de leur produits d'oxydation en phase particulaire (NH₄NO₃). Les observations serviront par ailleurs à évaluer l'aptitude du modèle CHIMERE à simuler ces différentes espèces, et à minima le bon régime chimique.

IV.2.1 Dioxyde de soufre (SO₂)

Le dioxyde de soufre (SO₂) est un composé principalement émis par les processus de combustion impliquant des combustibles fossiles soufrés. En Ile-de-France, il est majoritairement émis par la combustion dans l'industrie de l'énergie (64%) et dans le résidentiel et tertiaire (24%).

Comparaison avec les données SO₂ du réseau AIRPARIF / Contribution locale vs import.

La **Figure IV.2.1** ci-dessous montre que les mesures obtenues par WAD-IC au LHVP sont très cohérentes (en variabilité à court terme et en concentrations absolues) avec les concentrations de fond de SO₂ dans l'agglomération.

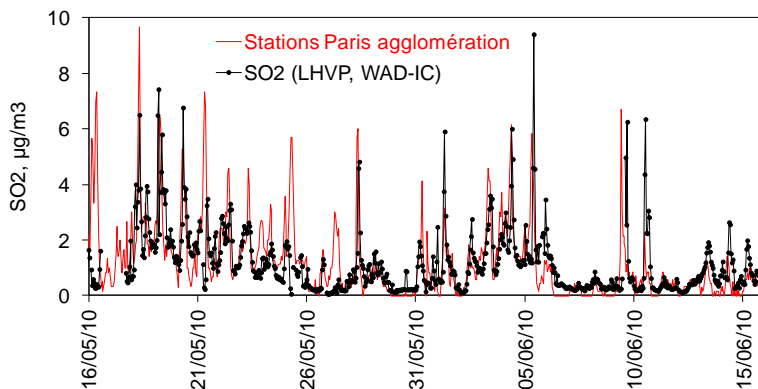


Figure IV.2.1 : Comparaison sur 1 mois des données horaires de SO₂ obtenues au LHVP (WAD-IC) et celles moyennées sur l'ensemble des stations urbaines parisiennes)

La **Figure IV.2.2** ci-dessous présente les données mensuelles de SO₂ obtenues sur le réseau AIRPARIF sur la durée du programme FRANCIPOL. On retrouve ici la variabilité saisonnière liée à la temporalité des sources. Les données SO₂ du LHVP sont cohérentes avec celles obtenues sur le réseau (i.e. bonne représentativité de nos mesures par rapport au reste de l'agglomération).

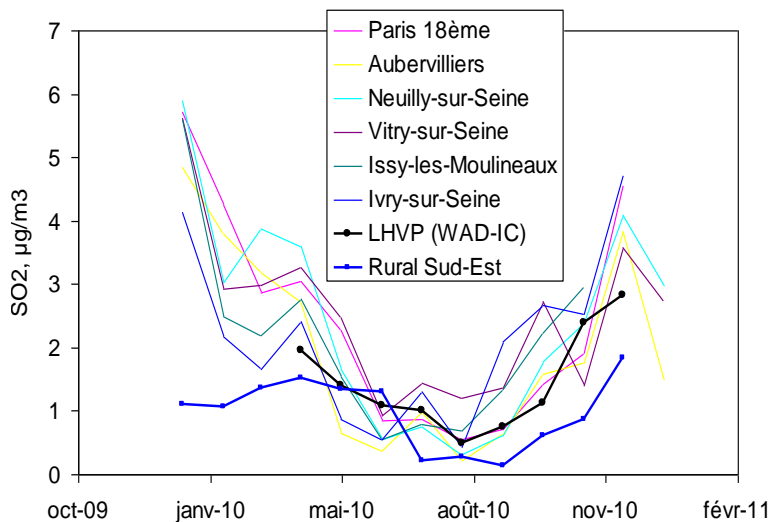


Figure IV.2.2. : Concentrations mensuelles de SO₂ obtenues sur le réseau AIRPARIF (décembre 2009 – décembre 2010).

En noir les données SO₂ (WAD-IC) obtenues au LHVP. En bleu (station rural sud-est), les seules données de SO₂ du réseau obtenu en fond régional

Grâce aux mesures réalisées en fond régional et à l'approche dite de Lenschow, on peut estimer les contributions régionales/locales de SO₂ sur l'agglomération parisienne à respectivement 2.27µg/m³ (70%) et 0.97µg/m³ (30%).

Comparaison mesures/modèle

La **Figure IV.2.3** présente les variations mensuelles de SO₂ sur Paris.

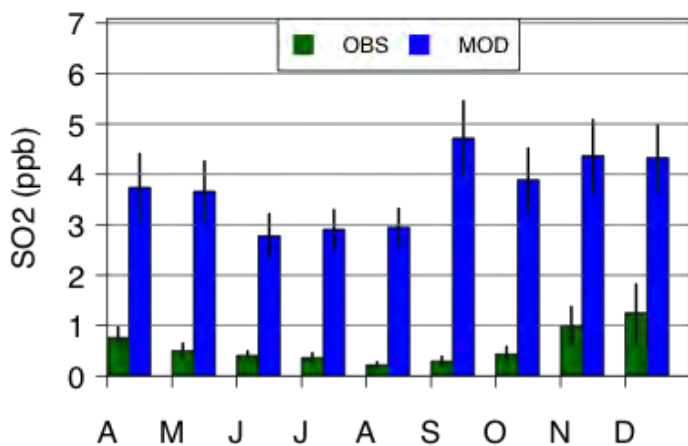


Figure IV.2.3 : Variations mensuelles de SO₂ à Paris (moyennes).

Les observations montrent une variation saisonnière importante, avec des concentrations accrues en période hivernale (facteur 4-5 par rapport à l'été), du fait d'émissions plus intenses liées aux besoins en chauffage (utilisation de fioul domestique et production d'électricité). Les résultats statistiques des simulations CHIMERE sont reportés dans le **Tableau IV.2.1**. A l'exception du mois de Septembre où la concentration mensuelle est la plus forte, le modèle CHIMERE reproduit une variation saisonnière similaire mais moins marquée (moins d'un facteur entre hiver et été). En revanche, le modèle surestime très significativement le SO₂, de près d'un facteur 6 en moyenne, avec une NRMSE du même ordre.

	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R horaire (journalier)	N (%)
NH ₃	-2.09	-51.68	3.15	77.80	0.45 (0.60)	59
HNO ₃	+0.43	+182.07	0.63	267.65	0.55 (0.64)	87
SO ₂	+3.22	+585.99	3.64	662.56	0.20 (0.33)	88
F _{NHX}	-0.12	-54.48	0.16	68.58	- (0.61)	33
S _{ratio}	+0.65	+281.75	0.66	287.69	- (0.11)	49
G _{ratio}	-8.64	-68.37	11.66	92.25	- (0.48)	32
Ammonium	+0.24	+18.04	0.91	68.03	- (0.79)	57
Nitrates	+0.90	+35.66	2.40	95.23	- (0.84)	57
Sulfates	-0.15	-7.46	1.22	61.87	- (0.44)	57

Tableau IV.2.1 : Résultats statistiques des simulations de précurseurs et d'inorganiques secondaires par CHIMERE.

En outre, la série temporelle (**Figure IV.2.4**) montre les difficultés du modèle à reproduire la variabilité journalière du SO₂, en atteste la faible corrélation (0.33).

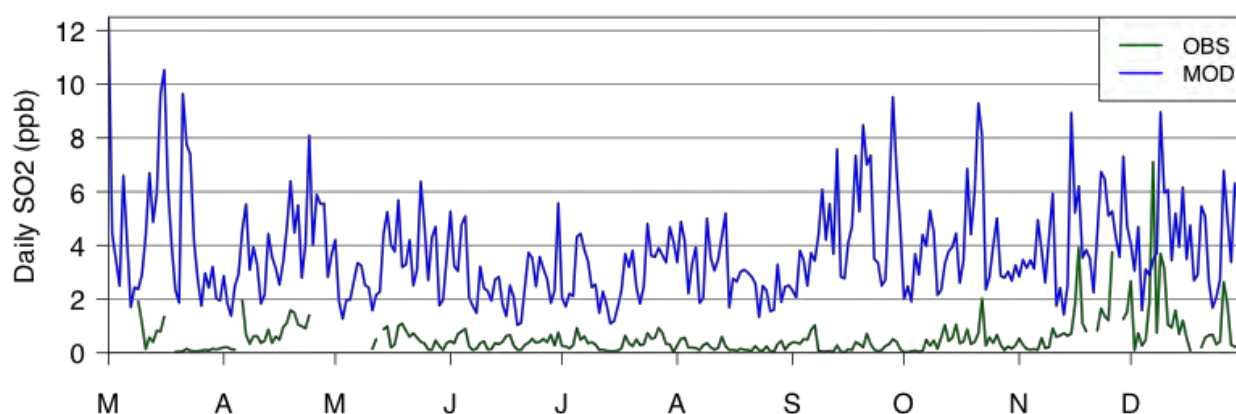


Figure IV.2.4 : Variations journalières de SO₂ à Paris. En abscisse mois de l'année 2010

Le profil diurne observé (**Figure IV.2.5**) est issu des données de SO₂ du LHVP. Il présente une augmentation en début de matinée, autour de 0700-0800 UTC. Le modèle simule un premier pic en milieu de matinée, en accord avec les profils d'émission des secteurs SNAP 1 et 2, et un second plus intense en fin de journée, à nouveau probablement en partie dû à des erreurs de hauteur de couche limite alors que les profils d'émission donnent un maximum autour de 1800-2000 UTC.

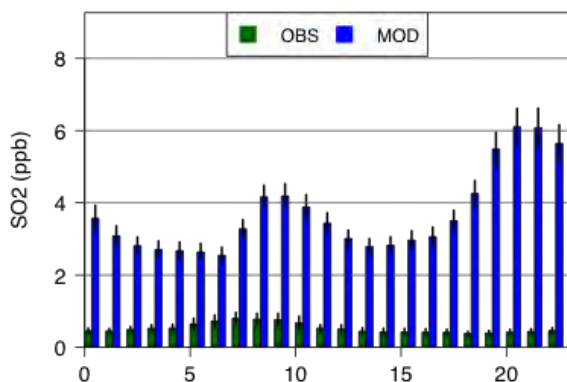


Figure IV.2.5 : Profil diurne de SO₂ à Paris (les données d'observation sont celles mesurées issues des mesures WAD-IC au LHVP. En abscisse données horaires (UTC))

Les émissions de SO₂ sont considérées comme relativement bien estimées, car plus facilement quantifiables, soit qu'elles proviennent de points sources (usines, centrales thermiques), dont les émissions en sortie de cheminée sont contrôlées par la réglementation et mesurées en temps réel, soit que le contenu en soufre des combustibles utilisés est relativement bien déterminé. Ces émissions sont en moyenne bien contraintes ; une telle surestimation peut peut-être s'expliquer par des erreurs sur la distribution verticale, donnant des émissions trop fortes dans la première couche du modèle. En effet, alors que les émissions de SO₂ par le chauffage résidentiel sont concentrées sur la première couche dans ESMEALDA, elles sont réparties sur les trois premières dans le modèle EMEP : 22, 28 et 50% sur les couches d'altitude 40, 92 et 184 m respectivement.

Contribution du SO₂ au soufre total

Cette contribution est traduite par l'indicateur S_{ratio} défini par la formule suivante (Hass et al., 2003) :

$$S_{ratio} = [SO_2] / ([SO_2] + [SO_4^{2-}])$$

La formation de sulfate se déroule pendant le transport du soufre, principalement via des processus hétérogènes dans les nuages. Un S_{ratio} proche de 1 (il est par construction toujours inférieur à 1) indique que le soufre a été fraîchement émis, et n'a pas encore été converti en sulfate. Des mesures journalières sur filtre de sulfate issues de la campagne PARTICULES sont disponibles jusque début Septembre 2010 à la station PAR (4^{ème} arrondissement de Paris, à quelques kilomètres au nord-est du LHVP). Comme démontré au cours de ce projet, les concentrations de sulfate sont représentatives du fond urbain sur Paris, et peuvent être considérées comme identiques à la station du LHVP. On peut donc calculer les valeurs journalières de S_{ratio}, présentées en **Figure IV.2.6**. Alors que les observations donnent un S_{ratio} relativement faible (0.23 en moyenne), le modèle CHIMERE surestime significativement cet indicateur tout au long de la période, avec un biais positif de +0.65 (moyenne à 0.88). Ainsi, dans les simulations, le soufre fraîchement émis domine significativement alors que la part des sulfates dans les observations est plus importante.

Outre des erreurs probables sur la distribution verticale des émissions, un déficit de production de sulfate au cours du transport longue-distance du SO₂ émis dans d'autres régions d'Europe peut également expliquer pour une part cette surestimation. Les sulfates présentent en effet un biais négatif, mais relativement faible sur la période (-7%).

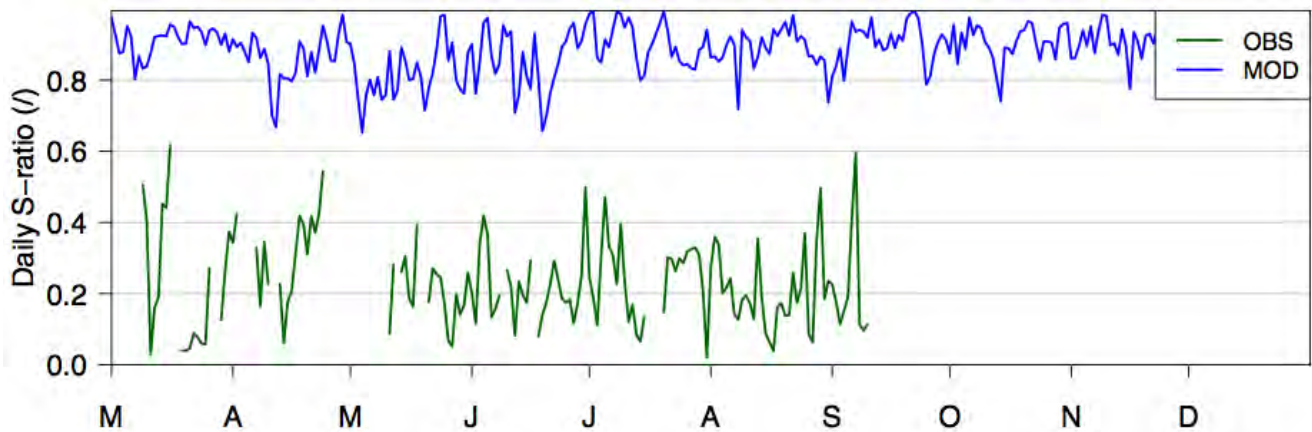


Figure IV.2.6 : Variations journalières de S_{ratio} à Paris. En abscisse mois de l'année 2010

Cette surestimation du S_{ratio} est en accord avec les résultats de plusieurs modèles en Europe. Pay et al. (2012) obtient en effet des valeurs similaires avec le système CALIOPE. Dans une intercomparaison de modèles (dont CHIMERE), Stern et al (2008) montre que tous les modèles surestiment S_{ratio} avec des valeurs entre 0.5-0.9 (contre 0.3-0.6 côté observations selon la station) sur la période Janvier-Avril.

IV.2.2. Ammoniac (NH_3)

Sources et résultats des observations

En Europe, l'ammoniac (NH_3) est essentiellement émis par l'agriculture, avec quelques autres sources minoritaires comme le trafic routier (2%) ou l'industrie manufacturière (1%). A titre d'illustration, l'inventaire des émissions CITEPA des émissions françaises de l'ammoniac est rapporté ci-dessous (**Figure IV.2.7**).

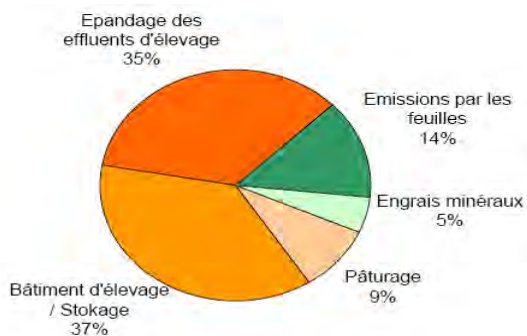


Figure IV.2.7: Contribution des différentes sources agricoles aux émissions d'ammoniac (CITEPA, 2003)

Près d'un tiers des émissions concerne les épandages d'effluent d'élevage qui présentent naturellement une forte saisonnalité.

Afin de pallier au manque de données printanière de NH_3 observées sur FRANCIPOL les données de NH_3 obtenues sur 2012 et enregistrées au SIRTA (20km au sud-ouest de Paris) sont rapportées en **Figure IV.2.8** avec celles obtenues sur FRANCIPOL. Des concentrations plus fortes sont attendues sur le site du SIRTA, à cause d'une plus grande proximité des émissions agricoles, par rapport au site du LHVP. A l'échelle européenne, les émissions de NH_3 apparaissent faiblement variables en comparaison des autres composés, avec une baisse de -10% sur la période 2001-2010 (contre -15 à -54% pour SO_2 , NO_x et PM) (EEA, 2012). La variabilité des émissions de NH_3 apparaît donc comme peu probable pour expliquer une possible variabilité interannuelle, probablement plus sujettes aux conditions météorologiques

plus ou moins favorables en fonction des années. La comparaison des cycles saisonniers entre les 2 sites reste malgré tout cohérente avec un maximum printanier en lien avec les activités agricoles.

Finalement peu d'études sont rapportées dans la littérature présentant des observations saisonnières de NH₃. Les niveaux moyens mesurés sur Paris sont près d'un facteur 2 inférieur à ceux rapportés par *Schaap et al.* (2011) pour la station néerlandaise de Cabauw. Cette différence peut en partie s'expliquer par la présence de sources agricoles à proximité de Cabauw. On retrouve malgré tout pour ces 2 séries d'observation un maximum printanier.

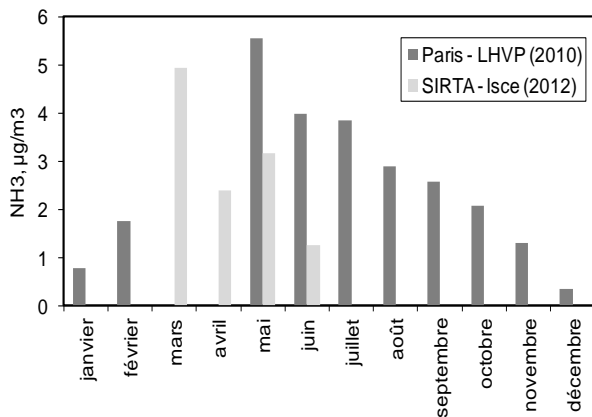


Figure IV.2.8 : Variations mensuelles d'ammoniac à Paris sur le site du LHVP (année 2010) et sur le site du SIRTA (année 2012).

Une étude approfondie des variations fines de NH₃ au LHVP a montré un bon accord avec les données de black carbon, comme illustré ci-dessous en **Figure IV.2.9** sur une période d'une dizaine de jours. On retrouve ici, dans des mêmes proportions, des variations fortes (+2 à +4 µg/m³) qui sont liées au trafic et qui se surimposent à un niveau de fond stable de NH₃ de l'ordre de 3-5µg/m³.

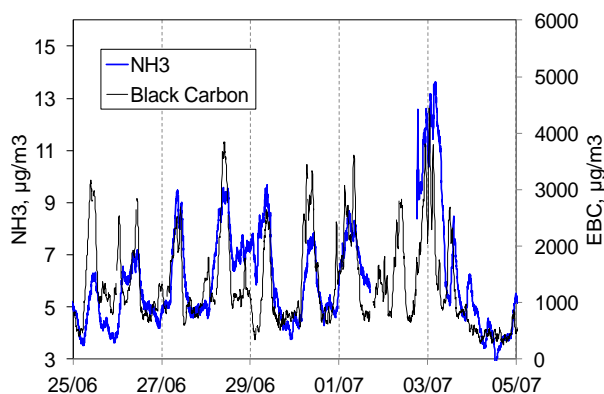


Figure IV.2.9 : Données à 5 min des concentrations de Carbone Suie et d'ammoniac à la station du LHVP (25/06-05/07/2010).

Cette source additionnelle de NH₃ est imputable aux réactions catalytiques au niveau des filtres à particules des véhicules diesel. Les rapports moyens EC/NH₃ sur les pics de trafic sont de l'ordre de ~0.5 (une fois soustrait le fond régional). Les résultats obtenus ici sont également très cohérents avec ceux rapportés dans la littérature pour des mesures en proximité trafic (voir par exemple *Perrino et al.*, 2002, *Pandolfi et al.*, 2012). Un calcul rapide montre que cette source additionnelle de NH₃ liée au trafic représenterait près d'un tiers des concentrations de NH₃ en fond urbain à l'échelle de l'année. Ce résultat a des implications importantes dans la

disponibilité de NH₃ surtout en hiver où les émissions agricoles sont réduites et où la formation de NH₄NO₃ est favorable.

Un travail d'évaluation de ce rapport BC/NH₃ à l'émission est actuellement réalisé dans le cadre du programme PRIMEQUAL ZAPA « PREQUALIF » à partir de mesures réalisées en tunnel (région parisienne, A86, tunnel G. Mocquet).

Comparaison mesures/modèle

Cette comparaison est rapportée ci-dessous pour les moyennes mensuelles et pour les données journalières.

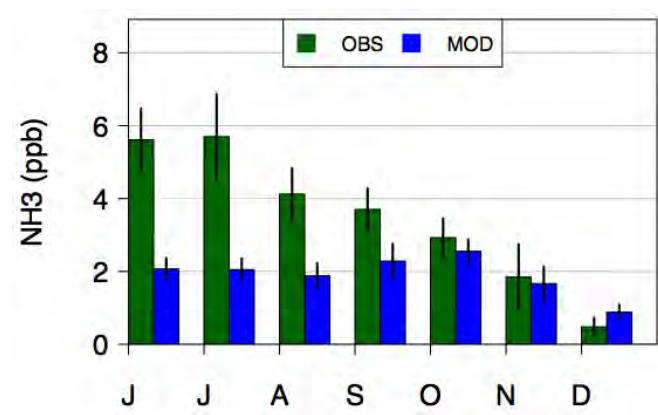


Figure IV.2.10 : Variations mensuelles d'ammoniac à Paris sur le site du LHVP (moyennes).

L'ammoniac observé (**Figure IV.2.10**) présente une série d'épisodes intenses entre la fin du printemps et le début de l'été, suivie d'une baisse des niveaux jusqu'à l'hiver (**Figure IV.2.11**). On retrouve une variation saisonnière typique de l'ammoniac, liée aux épandages agricoles autour du printemps. Les concentrations maximales fin Juin coïncident avec une vague de chaleur observée sur toute la région, et peut donc s'expliquer par des émissions accrues par une volatilisation de l'ammoniac piégé dans le sol. Le modèle CHIMERE sous-estime largement les concentrations de NH₃ observées à Paris, avec un biais moyen de -52%. La sous-estimation des valeurs journalières peut atteindre un facteur quatre sur certains épisodes (entre Mai et Juillet).

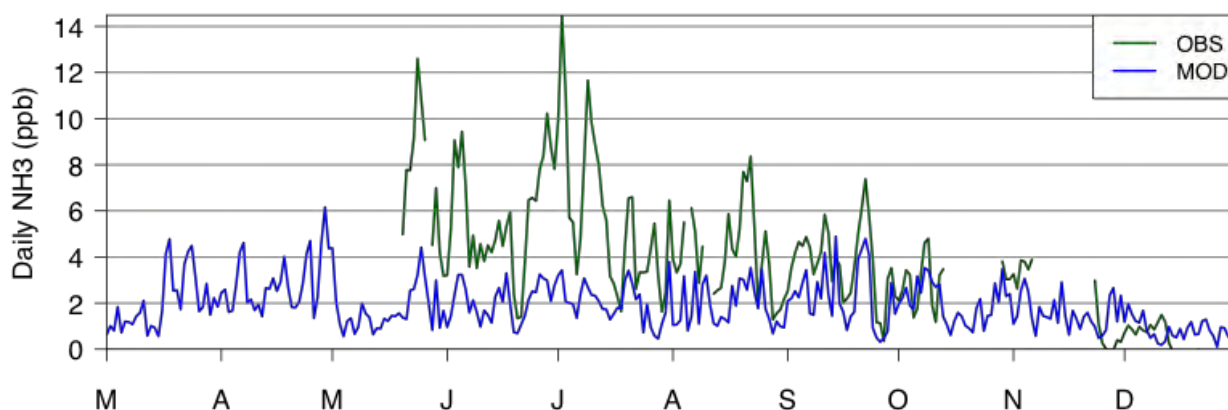


Figure IV.2.11. Variations journalières de l'ammoniac à Paris.

Au-delà de ce biais négatif, le modèle échoue à reproduire la saisonnalité, en dépit de facteurs mensuels à l'émission donnant une augmentation autour du printemps. Cette sous-estimation peut s'expliquer par des erreurs sur la temporalisation et/ou la spatialisation des émissions d'ammoniac. Les mécanismes de volatilisation de l'ammoniac s'avèrent en effet particulièrement complexes comparés au simple profil mensuel utilisé dans le modèle. De récents travaux (*Laguel-Hamaoui, 2012*) sur les émissions d'ammoniac agricole en France ont été menés sur la période d'épandage de Février-Mai 2007 en comparant différentes approches : utilisation de l'inventaire EMEP, de l'inventaire national spatialisé (INS) et du modèle mécaniste VOLT'AIR développé par l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA).

Ils ont notamment permis de montrer que la variabilité spatiale des émissions est principalement liée au pH du sol et aux pratiques culturales déterminant les types et taux de fertilisation, tandis que leur variabilité temporelle est davantage reliée aux conditions et variables météorologiques (température du sol, vent, pression de vapeur d'eau dans l'air), aux dates de fertilisation. L'intercomparaison des trois approches montre en outre des émissions plus fortes en Bretagne et plus faibles dans le quart nord-est de la France pour l'inventaire EMEP comparé aux deux autres méthodes.

On constate en effet dans la simulation des concentrations en NH₃ très localisées sur certaines zones relativement éloignées de la région parisienne (Bretagne, Ouest de la Belgique, Sud-Est des Pays-Bas), comme indiqué en **Figure IV.2.12**. Or le temps de vie de l'ammoniac dans les simulations s'avère trop court pour permettre des imports significatifs depuis ces régions sources vers Paris. Ces cartes mensuelles montrent en effet que l'ammoniac reste localisé près de ses sources. A titre d'illustration, les plus fortes concentrations simulées par CHIMERE, fin Avril, résultent d'un import en provenance de Bretagne, pendant le mois d'émissions maximales et avec un vent fort (jusque 7 m/s en moyenne horaire). De tels évènements restent rares, et les imports depuis la Bretagne ne contribuent au final pas notablement aux concentrations simulées à Paris dans le modèle.

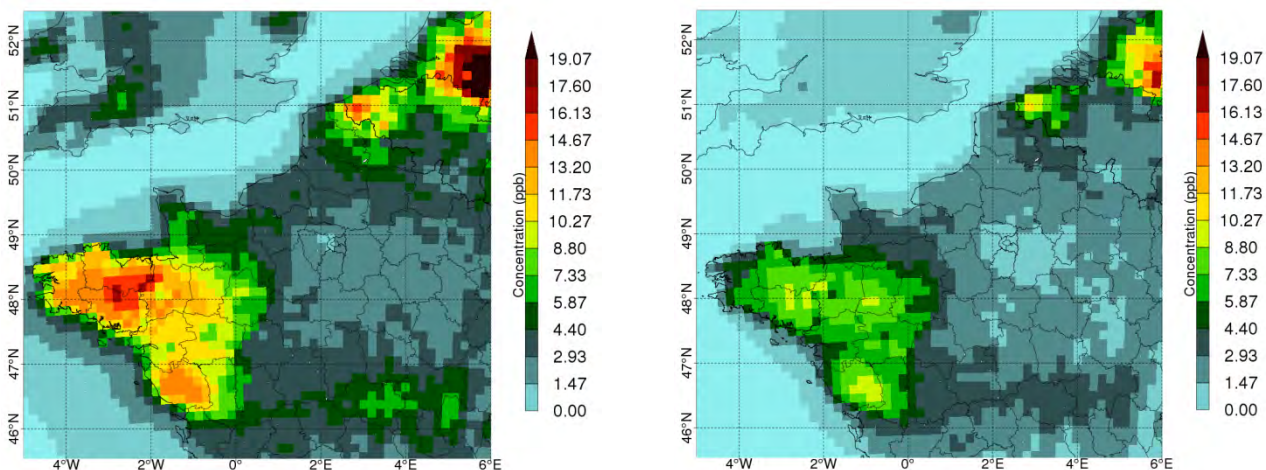


Figure IV.2.12 : Moyenne mensuelle d'ammoniac en Avril (à gauche) et en Mai (à droite).

Au niveau du profil diurne (**Figure IV.2.13.**), les observations montrent des niveaux de fond supérieurs à 3 ppb, avec un maximum en milieu de matinée, puis une baisse sur toute l'après-midi. *Saylor et al. (2010)* recensent dans leur étude les différentes observations de profil diurne de NH₃ dans la littérature, et proposent comme déterminants principaux la hauteur de couche limite, le dépôt sec et la présence ou l'absence d'émissions locales. Loin des sources, les

profils tendent à donner un minimum durant la nuit du fait du dépôt sec, et un maxima en milieu de journée alors que le NH₃ encore présent dans la couche limite résiduelle vient alimenter la couche limite convective à mesure qu'elle se développe. A contrario, au plus proche des sources, des émissions nocturnes alors que la hauteur de couche limite est faible entraîne un maxima, alors que les concentrations baissent pendant la journée par dilution dans un plus grand volume d'air et par mélange avec une couche résiduelle dans ce cas moins chargée en NH₃.

A ce titre, s'il se rapproche plutôt de la seconde catégorie de sites (i.e. relativement proche des sources), le profil diurne observé à Paris ne rentre pas clairement dans cette classification, du fait d'un pic en milieu de matinée. Il est à noter que la rose de pollution du NH₃ n'indique pas une origine géographique claire (concentrations légèrement plus fortes sur l'axe nord-sud). Le profil diurne modélisé est quant à lui plus proche du cycle diurne d'une espèce homogène spatialement sur la région avec une décroissance en cours de journée liée à la dilution provoquée par le développement de la couche limite.

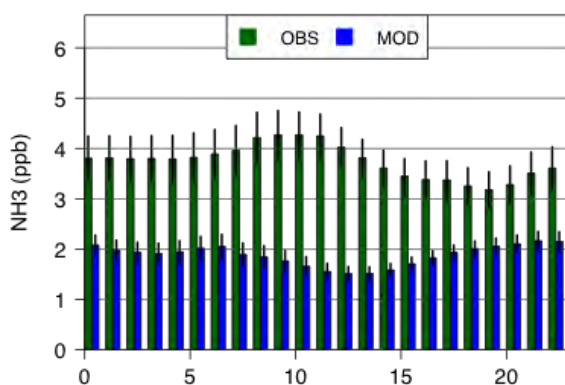


Figure IV.2.13 : Profil diurne d'ammoniac à Paris.

En réalité, les trois facteurs considérés par (*Saylor et al., 2010*) apparaissent insuffisants pour rendre compte précisément des variations observées. La libération d'ammoniac condensé dans l'eau en surface par évaporation au lever du soleil ou la volatilisation de l'ammonium particulaire peuvent également jouer un rôle dans ces variations diurnes (*Ellis et al., 2011*). Les observations rapportées précédemment entre NH₃ et BC montrent que la source trafic peut expliquer ce profil diurne qui ne peut être reproduit par le modèle qui n'intègre pas les émissions de NH₃ liées au trafic.

Indicateur d'ammoniac libre

Un tel indicateur permet de rendre compte de l'ammoniac encore disponible, après neutralisation des ions sulfates, pour former du nitrate d'ammonium. L'indicateur d'ammoniac libre, F_{NHx} , défini par la relation suivante :

$$F_{NHx} = (NH_3) + (NH_4^+) - 2(SO_4^{2-})$$

Il permet de rendre compte de l'ammoniac encore disponible, après neutralisation des ions sulfates, pour former du nitrate d'ammonium. En d'autres termes, si F_{NHx} est positif, la quantité d'ammoniac est suffisante pour permettre la formation de NH₄NO₃. La **Figure IV.2.14** montre les variations de cet indicateur sur la période. Pour les observations, on utilise les mesures (journalières) sur filtre d'ions inorganiques du projet PARTICULES disponibles jusque début Septembre 2010. Les valeurs restent positives sur toute la période. Les observations montrent une quantité plus importante d'ammoniac libre au printemps, pendant la période de plus fortes émissions. Du fait de la sous-estimation de l'ammoniac, le modèle sous-estime également F_{NHx} , mais donne des valeurs qui restent positives. La quantité d'ammoniac libre s'avère la plus forte

au printemps et dans une moindre mesure à l'automne. Le modèle, comme les mesures, montre donc que l'ammoniac n'est à aucun moment l'espèce limitante dans la formation de NH_4NO_3 .

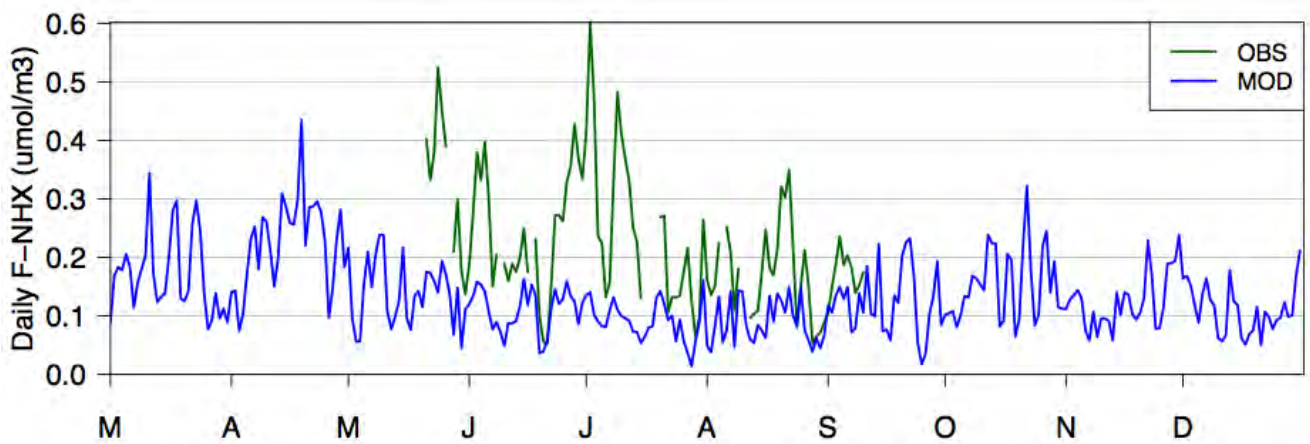


Figure IV.2.14 : Variations journalières de F_{NH_x} pour les données d'observation et de modélisation

Dans la mesure où la formation de NH_4NO_3 est particulièrement dynamique (fonction de conditions thermodynamiques parfois très variables), nous avons souhaité savoir si ces conclusions sur l'excès de NH_3 étaient valides pour des temps plus court de quelques heures. Nous avons utilisé pour cela les mesures temps réel d e NH_3 (AiRRmonia) et NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} fournies par l'instrument ACSM au SIRTA sur le printemps 2012 (**Figure IV.2.15**).

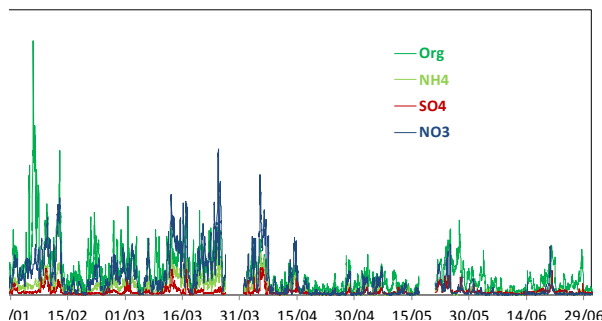


Figure IV.2.15 : Données bi-horaires de concentration des espèces chimiques majeures des PM_{10} au SIRTA sur les 6 premiers mois de l'année 2012

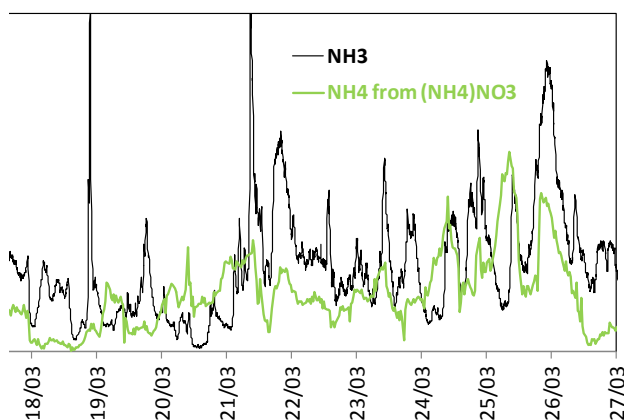


Figure IV.2.16 : Données à 5 min de NH_3 et bi-horaires de NH_4^+ issu du NH_4NO_3 (cad disponible avec soustraction du NH_4^+ ayant neutralisé le SO_4^{2-})

Nous avons choisi une période où les concentrations de NH_4NO_3 étaient parmi les plus fortes de l'année et nous avons tracé en **Figure IV.2.16** la temporalité des concentrations de NH_3

et NH_4^+ issus du NH_4NO_3 . Les périodes où le NH_4^+ (issu du NH_4NO_3) est faible correspondent rarement un niveau bas de NH_3 . Ce manque de correspondance entre les variabilités des NH_4^+ et NH_3 confirment que l'ammoniac n'apparaît pas comme l'espèce limitante ici sur les pics printaniers de NH_4NO_3 .

IV.2.3. Acide nitrique (HNO_3)

L'acide nitrique (HNO_3) est formé par deux principales voies : oxydation en phase gaz du dioxyde d'azote le jour, et réactions hétérogènes impliquant le pentoxyde d'azote N_2O_5 plutôt la nuit (voir détails en *Annexe 1*). La production photochimique de HNO_3 à partir du NO_2 est particulièrement claire sur les périodes de forte insolation (*Figure IV.2.17*) qui montrent des variabilités diurnes de HNO_3 particulièrement prononcées.

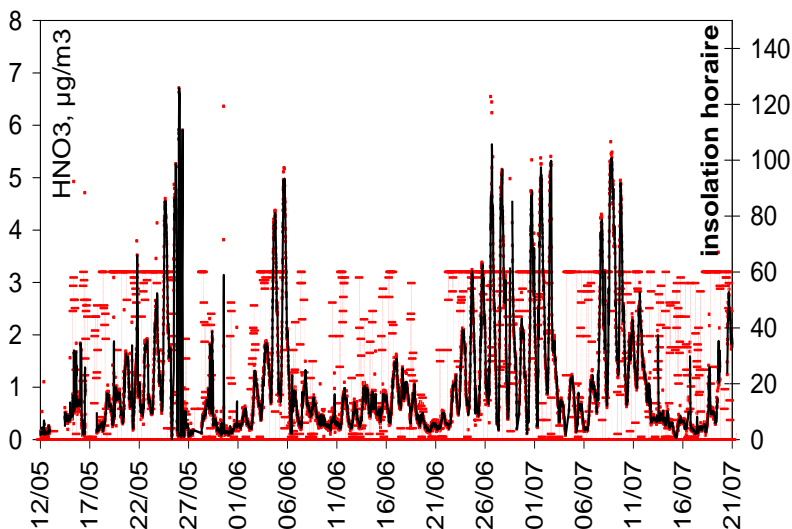


Figure IV.2.17: Données à 15min des concentrations de HNO_3 au LHVP sur la période mai-juin-juillet 2010. En traits rouges les taux d'insolation au LHVP.

Comparaison mesures/modèle

Les moyennes mensuelles observées (*Figure IV.2.18*) montrent des concentrations maximales au printemps et en début d'été. Le modèle CHIMERE situe clairement ce maxima sur le mois de Juin. Il surestime très significativement HNO_3 , avec un biais moyen de +182% et une erreur RMS de 268%.

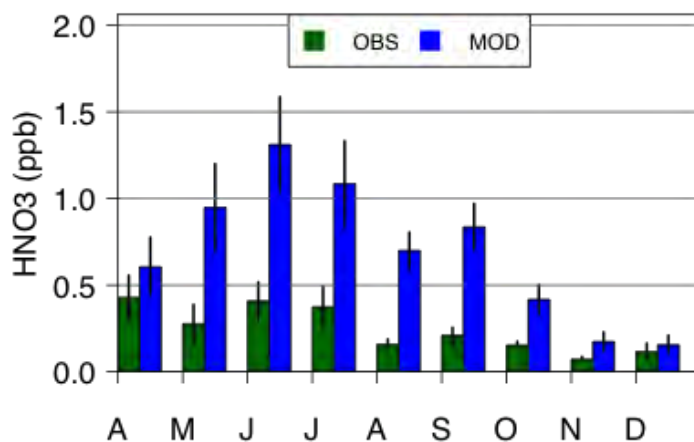


Figure IV.2.18 : Variations mensuelles d'acide nitrique à Paris (moyennes).

La dépendance des voies de formation du HNO_3 à la météorologie (photochimie), sur laquelle les incertitudes sont plus faibles, semble expliquer la corrélation correcte (0.64) entre modèle et observations en données journalières.

On observe clairement des épisodes de HNO_3 concomitants de fortes températures/photochimie de Mai à Juillet, ce qui semble indiquer une forte contribution de la première voie de formation (oxydation par OH).

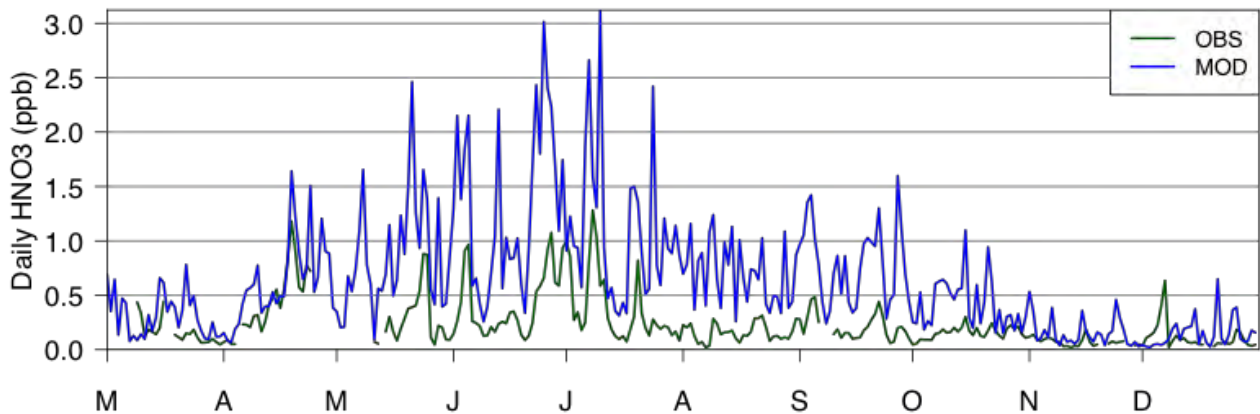


Figure IV.2.19 : Variations journalières d'acide nitrique à Paris.

Le profil diurne en **Figure IV.2.20**, avec son maxima entre 13-15 UTC, confirme l'importance de la voie d'oxydation par OH. La surestimation des niveaux d'acide nitrique par CHIMERE intervient principalement en milieu de journée. Les incertitudes sur les émissions de NO_x à Paris n'étant pas d'un tel ordre, les erreurs pourraient provenir d'une trop forte capacité oxydante dans le modèle.

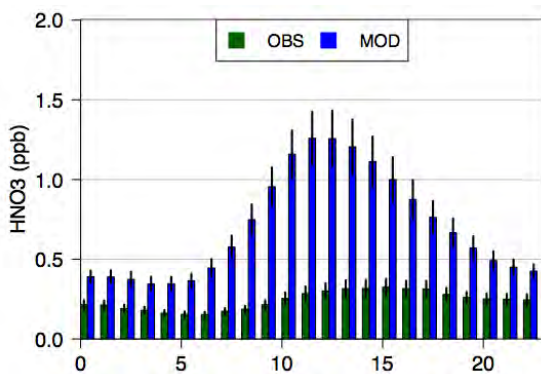


Figure IV.2.20 : Profil diurne d'acide nitrique

IV.2.4 Conclusions générales et implications sur le régime chimique à Paris

Variabilités spatiales et temporelles :

+ Nous avons montré que les données de SO_2 obtenues à notre station de fond urbain du LHVP étaient très cohérentes avec celles du réseau AIRPARIF sur l'agglomération avec un cycle saisonnier marqué par une augmentation hivernale liée notamment au chauffage domestique (fuel fossile). Un rapide calcul montre que l'agglomération parisienne contribue pour près de 70% aux niveaux de SO_2 mesurés en fond urbain.

+ Les observations réalisées sur l'ammoniac montrent un cycle saisonnier en phase avec un accroissement des activités agricoles au printemps (épandage). Elles mettent également en évidence la présence d'une source significative liée au trafic routier (véhicules diesel) qui pourrait contribuer jusqu'à 1/3 des concentrations d'ammoniac à l'échelle annuelle. Les régions

géographiques fortement émettrices d'ammoniac (Bretagne, Benelux) influencent peu ou pas les niveaux de NH₃ sur l'agglomération parisienne ; NH₃ qui a donc une origine plutôt régionale.

+ La variabilité saisonnière d'acide nitrique est fortement gouvernée par la voie de production photochimique à partir des NO_x. La forte contribution de l'activité photochimique aux niveaux de HNO₃ sur Paris associée à un niveau de fond faible souligne l'origine essentiellement local de l'acide nitrique à Paris.

Comparaison mesures/modèle

Le dioxyde de soufre et l'acide nitrique apparaissent fortement surestimés sur toute la période, tandis que l'ammoniac présente une sous-estimation importante. Ces analyses fournissent quelques voies d'amélioration possibles, notamment la distribution verticale des émissions de SO₂ et la temporalisation/spatialisation des émissions de NH₃. Ces erreurs sur les précurseurs d'inorganiques secondaires s'avèrent cependant peu préjudiciable pour la simulation des nitrates, sulfates et ammonium particulaires sur Paris du fait qu'ils sont essentiellement advectés depuis l'extérieur de l'agglomération (nord-est particulièrement), comme a pu le montrer le projet PARTICULES. Le temps de formation de ces composés étant relativement important (en particulier pour les sulfates), ils vont plutôt avoir tendance à se former dans le panache parisien, en dehors de certaines situations particulières forte stagnation des masses d'air sur l'agglomération, ou épisodes de brouillard permettant une formation par voie hétérogène très rapide, comme observé sur Paris à l'hiver 2010 (Healy et al., 2012).

Afin d'évaluer l'aptitude du modèle à former des inorganiques secondaires dans ce type de conditions, il s'avère intéressant d'analyser les régimes chimiques observés et simulés sur Paris. L'indicateur G_{ratio} est couramment utilisé pour déterminer l'espèce limitante, parmi l'ammoniac et l'acide nitrique, pour former des nitrates (Ansari et Pandis, 1998; Pinder, 2008). Il est défini par la relation :

$$G_{ratio} = ([NH_3] + [NH_4^+] - 2[SO_4^{2-}]) / ([HNO_3] + [NO_3^-])$$

A des valeurs supérieures à 1 correspond un régime limité par l'acide nitrique. En dessous de 1, l'ammoniac est limitant (G_{ratio} entre 0 et 1), voire sévèrement limitant (G_{ratio} inférieur à 1).

La **Figure IV.2.21** montre les valeurs de G_{ratio} observées et simulées sur Paris. Avec des valeurs journalières entre 3 et 50, la formation de nitrate apparaît fortement limitée par l'acide nitrique. La sous-estimation de l'ammoniac et la surestimation de l'acide nitrique par CHIMERE conduisent à une sous-estimation significative du G_{ratio}. Cependant, les valeurs restent au-dessus de 1, et le modèle restitue donc correctement le régime chimique observé, malgré la nette sous-estimation des niveaux d'ammoniac et la surestimation de l'acide nitrique. A l'échelle horaire (non disponible pour les observations), ce régime limité par l'acide nitrique perdure la plupart du temps.

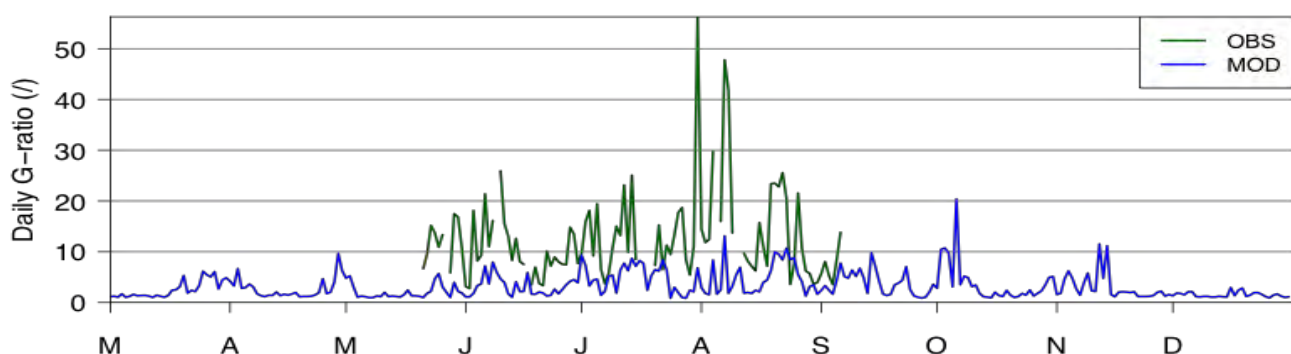


Figure IV.2.21: Variations journalières du G_{ratio}.

V. Liens FRANCIPOL-PARTICULES

V.1. Evaluation d'Esmeralda

L'objectif de cette section est de tester les performances du modèle ESMERALDA non pas au niveau de la mesure PM au niveau de la spéciation chimique de ce PM sur la base des données obtenues sur les programme FRANCIPOL et PARTICULES.

V.1.1. Comportement connu des PM mais quid de leur spéciation ?

La plate-forme ESMERALDA fait l'objet d'évaluations annuelles portant sur les principaux polluants réglementés PM₁₀, NO₂ et O₃. Les critères statistiques utilisés pour la valider correspondent à des paramètres usuels d'évaluation des systèmes de modélisation, à savoir le biais (BIAS), l'écart type (SD), l'erreur quadratique moyenne (RMSE), la corrélation (COR) ou le facteur d'excès (FOEX).

Certains comportements du système de modélisation sont ainsi bien connus pour les PM₁₀ et pour les PM_{2.5} (les scores sont établis à partir des mesures du réseau obtenues avec des TEOM-FDMS, voir **Annexe 16**). Les biais horaires et moyens journaliers sur l'Ile-de-France en PM₁₀ sont compris chaque année entre 0 et -8 µg/m³ depuis 2008, les RMSE entre 5 et 10 µg/m³. Le modèle reproduit assez bien la variabilité temporelle des concentrations au cours du temps, avec quelques épisodes manqués ou manquant fortement d'intensité, en lien avec des corrélations (R²) supérieures à 0.7. Les biais horaires et moyens journaliers en PM_{2.5} sont compris entre -3 et 3 µg/m³ avec une RMSE autour de 10 µg/m³. Les corrélations (R²) sont également supérieures à 0.7.

Les mises à jour des inventaires peuvent avoir un impact sur les scores d'une année à l'autre. Il existe néanmoins une variabilité interannuelle sur ces scores, dépendant en particulier de conditions météorologiques annuelles particulières (épisodes de PM persistants plus ou moins longs au printemps et en hiver). Les performances du modèle ne sont pas homogènes à l'échelle de la zone ESMERALDA : des biais et des erreurs plus importants sont observés en particulier sur les régions du Nord-Pas-de-Calais et en Ile-de-France.

Ainsi, alors que le modèle reproduit assez bien en moyenne la variabilité temporelle des concentrations en PM₁₀ et PM_{2.5}, des sous-estimations systématiques ou ponctuellement fortes sur certains épisodes, souvent d'importants, sur l'ensemble de la zone ESMERALDA sont observées. **La campagne FRANCIPOL a permis d'évaluer également le comportement du modèle pour les principaux composants des particules, et ainsi d'exploiter les mesures issues des campagnes FRANCIPOL mais aussi PARTICULES.** Les résultats qui suivent concernent moyennes journalières des PM_{2.5}.

Dans la suite, on s'intéressera aux principaux constituants des PM_{2.5}, à savoir le carbone élémentaire (EC), la matière organique particulaire (POM), les nitrates (notés NO₃⁻), les sulfates (notés SO₄²⁻) et l'ammonium (noté NH₄⁺). Ces composés ont été extraits du modèle sur les 8 classes granulométriques (moins de 1% de la masse de ces composés appartient à la fraction grossière des particules dans le modèle), et sont comparés aux mesures de ces composés, réalisées sur filtre (prog. PARTICULES). Il est à noter que ces mesures peuvent présenter par rapport aux concentrations par TEOM-FDMS des biais négatifs (voir **Annexe 17**).

V.1.2. Composition chimique des PM_{2.5} modélisée

La **Figure V.1.1** montre la composition chimique moyenne pour les PM_{2.5} échantillonnées sur les différentes typologies de sites de mesure du programme PARTICULES du 11 septembre 2009 au 10 septembre 2010 (à gauche) et celle des PM_{2.5} modélisées sur la même période (à droite). PAR correspond à la station urbaine de PARIS (située sur le toit de la DRIRE dans le 4^{ème} arrondissement) et les concentrations moyennes de REG correspondent à une moyenne des concentrations obtenues aux stations rurales situées quotidiennement au vent de Paris.

Sur les sites régionaux au vent de Paris, les concentrations modélisées sont en moyenne 20% inférieures aux concentrations mesurées. Un biais important sur les concentrations de PM_{2.5} sur les stations rurales d'Ile-de-France est retrouvé. Les contributions relatives en ammonium, sulfate et carbone élémentaire sont assez bien représentées, en revanche, la fraction modélisée de nitrate est surestimée et celle de POM largement sous-estimée : 0.8 µg/m³ (soit 10%) de POM modélisée pour 4 µg/m³ (40%) mesurés sur les sites ruraux soit une sous-estimation de plus de 3 µg/m³ en POM ; 3.3 µg/m³ (40%) de nitrates modélisés pour 2.2 µg/m³ (22%) mesurés, soit une surestimation de 1 µg/m³.

Sur le site urbain de Paris, la moyenne annuelle des concentrations ainsi que les parts relatives en ions inorganiques sont plutôt bien représentées. Dans les échantillons mesurés comme dans les sorties de modélisation, la fraction inorganique (additionnée des sels de mer et des autres ions mineurs) atteint respectivement 45% et 50%, avec une proportion relative de nitrate, ammonium et sulfate similaire entre mesure et modèle. Les concentrations modélisées en composés inorganiques sont 0 à 10% supérieures sur le site urbain que sur le site rural, comme dans la mesure. La formation de nitrate d'ammonium ou de sulfate d'ammonium dans le modèle est réduite sur les 50 km en moyenne qui séparent les sites ruraux du site urbain au centre de Paris. En ce qui concerne les concentrations de composés carbonés, le modèle semble surestimer largement la part de EC et par contre sous-estime fortement la part de POM (28% au lieu de 39% dans la mesure). On assiste ici probablement à un double effet : un effet de surestimation des concentrations liées aux émissions locales (en particulier des composés primaires tels que la fraction carbonée liée au trafic) en lien avec une mauvaise représentation de la dynamique de couche limite déjà explicitée plus haut dans le document, non compensée, pour la matière organique, par une forte sous-estimation des concentrations importées sur la région.

Un détail des scores par composés chimiques et par saison est fourni en **Annexe 18**. Cette annexe présente également les compositions chimiques moyennées sur le site de Paris en fonction des directions de vent (Nord-est, Sud-est et flux océanique d'ouest). Par flux d'ouest (vents de secteur Sud à Nord-Ouest), le modèle se comporte en moyenne bien, la légère sous-estimation de POM est compensée par la légère surestimation des autres composés. Une sous-estimation est observée par flux de Nord-Est, mais surtout par flux de Sud-Est (secteur peu représenté en nombre de jours, souvent associés à des phénomènes de recirculation) où en moyenne, le modèle sous-estime les concentrations moyennes en PM_{2.5} de plus de 3 µg/m³ (sous-estimation de 15%), fortement attribuable à la sous-estimation de la POM, et dans une moindre mesure des sulfates.

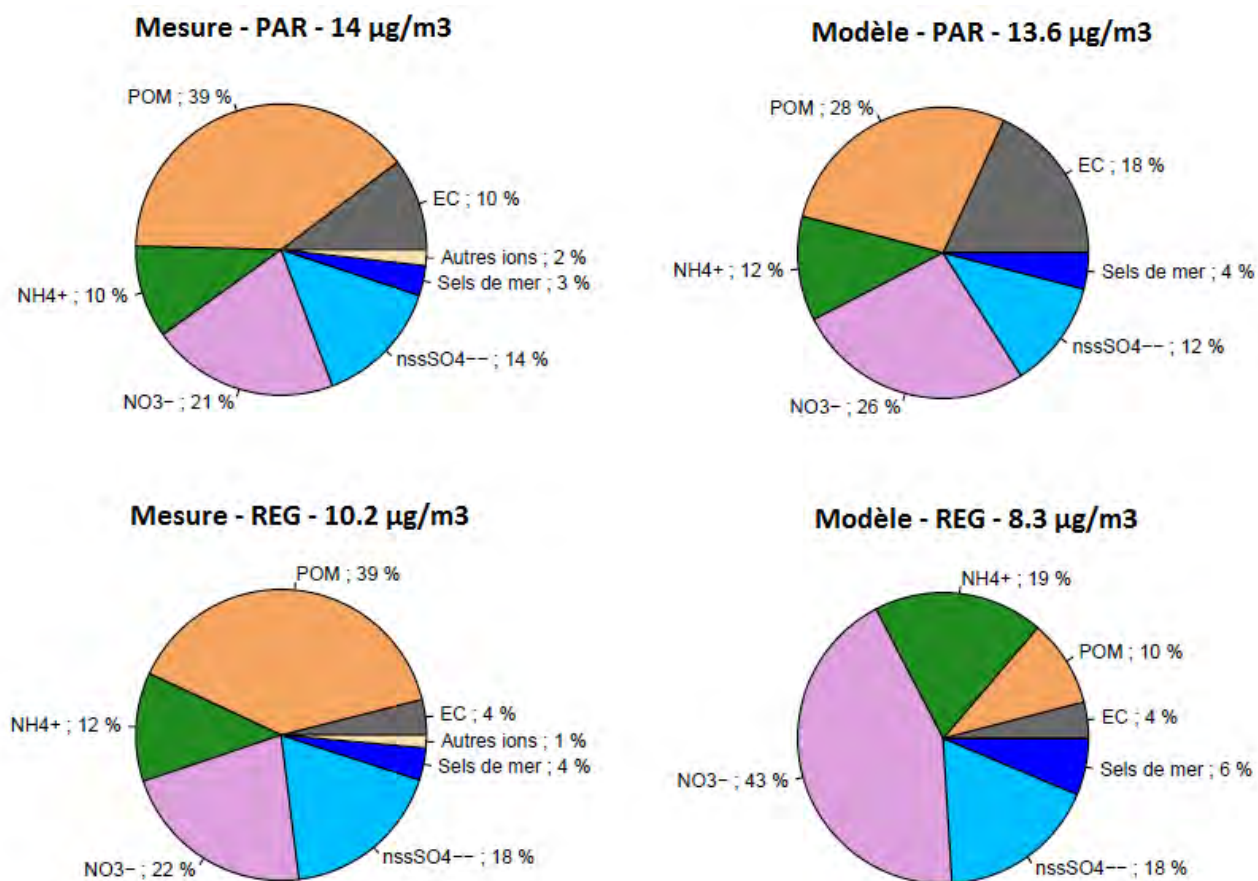


Figure V.1.1 : Composition chimique moyenne annuelle (11/09/2009-10/09/2010) des PM_{2.5} mesurée et modélisée sur les sites urbain de PARIS (PAR) et ruraux au vent de Paris (REG)

Selon la méthodologie de Lenschow, il est possible de distinguer la contribution urbaine de la contribution importée sur le site urbain. Quelle que soit la saison, la contribution de l'import (i.e. contribution régionale) est majoritaire, et assez homogène au cours de l'année, variant entre 60 et 70% pour le modèle en fonction des saisons et entre 60 et 80% pour les mesures. L'import contrôle en grande partie les concentrations de PM_{2.5} observées dans le cœur de Paris (*Annexe 20*).

La **figure V.1.2** permet de montrer la variabilité temporelle des contributions de l'import et de la part locale (agglomération) pour chaque saison.

- *Contribution régionale importée sur l'Île-de-France :*

La contribution importée est la plus forte en hiver et au printemps, atteignant en moyenne 13 µg/m³. Elle représente environ 8 µg/m³ à l'automne et 6 µg/m³ en été. La sous-estimation de la contribution importée par le modèle atteint plus de 5 µg/m³ en hiver, est inférieure à 1 µg/m³ au printemps. Le modèle surestime la contribution importée en été et au printemps de 0 à 2 µg/m³. Quelle que soit la saison, la contribution régionale de POM modélisée est sous-estimée d'une manière constante de 80%. La contribution régionale en POM modélisée ne dépasse pas 1 µg/m³ quel que soit la saison (0.9 µg/m³ en moyenne en printemps et en hiver, et 0.6 µg/m³ en été), alors qu'elle oscille entre 2.8 µg/m³ (en été) et 5.3 µg/m³ (en hiver).

En été et au printemps, le modèle tend à surestimer la somme des inorganiques de l'ordre de 20%. Cette surestimation aide à compenser le manque de POM. A l'automne, le modèle

surestime d'un facteur 2 la somme des inorganiques. A 5% près, les inorganiques sont bien représentés par le modèle en hiver.

Une part trop importante de poussières minérales (Dust) contribue à la masse des PM_{2.5} dans le modèle en été et à l'automne. Une analyse de la prise en compte des processus de remise en suspension et érosion constitue une perspective future de travail pour contraindre cette fraction « dust » dans le modèle.

La baisse des contributions importées, en été particulièrement, est principalement due à une diminution des concentrations en composés carbonés, en particulier la matière organique (POM) liée à la baisse des émissions du chauffage, générant une grande part de la matière organique, absentes en été. Cela s'explique également par une quantité moins importante en nitrates et en ammonium, associées en été pour former du nitrate d'ammonium, souvent à l'état gazeux en été.

Les contributions régionales liées à l'import sont proches quantitativement en hiver et au printemps. Les concentrations en POM plus faibles au printemps (moins de source, chauffage en particulier) sont compensées par une quantité plus importante de nitrates, rendant les contributions régionales moyennes proches en hiver et au printemps.

- *Contribution locale de l'Ile-de-France :*

La contribution locale de l'Ile-de-France aux concentrations mesurées des PM_{2.5} sur le site urbain de Paris varie entre 3.5 et 6.5 µg/m³. Cette contribution est la plus forte en hiver (plus de sources liées au secteur résidentiel et tertiaire) et dans une moindre mesure en automne ; elle est la plus faible en été ou au printemps.

La contribution locale de la fraction carbonée est surestimée par le modèle : facteur 2 en moyenne pour le EC (2.25 en hiver) et facteur compris entre 1.5 et 2 pour la POM. En revanche, la production d'inorganiques est sous-estimée : 20% en été, 40% au printemps, 60% à l'automne et 70% en hiver. Finalement, après compensation des erreurs entre fraction inorganique et fraction carbonée, le modèle arrive à reproduire assez correctement la contribution locale de l'Ile-de-France en hiver, et tend à la surestimer le reste de l'année.

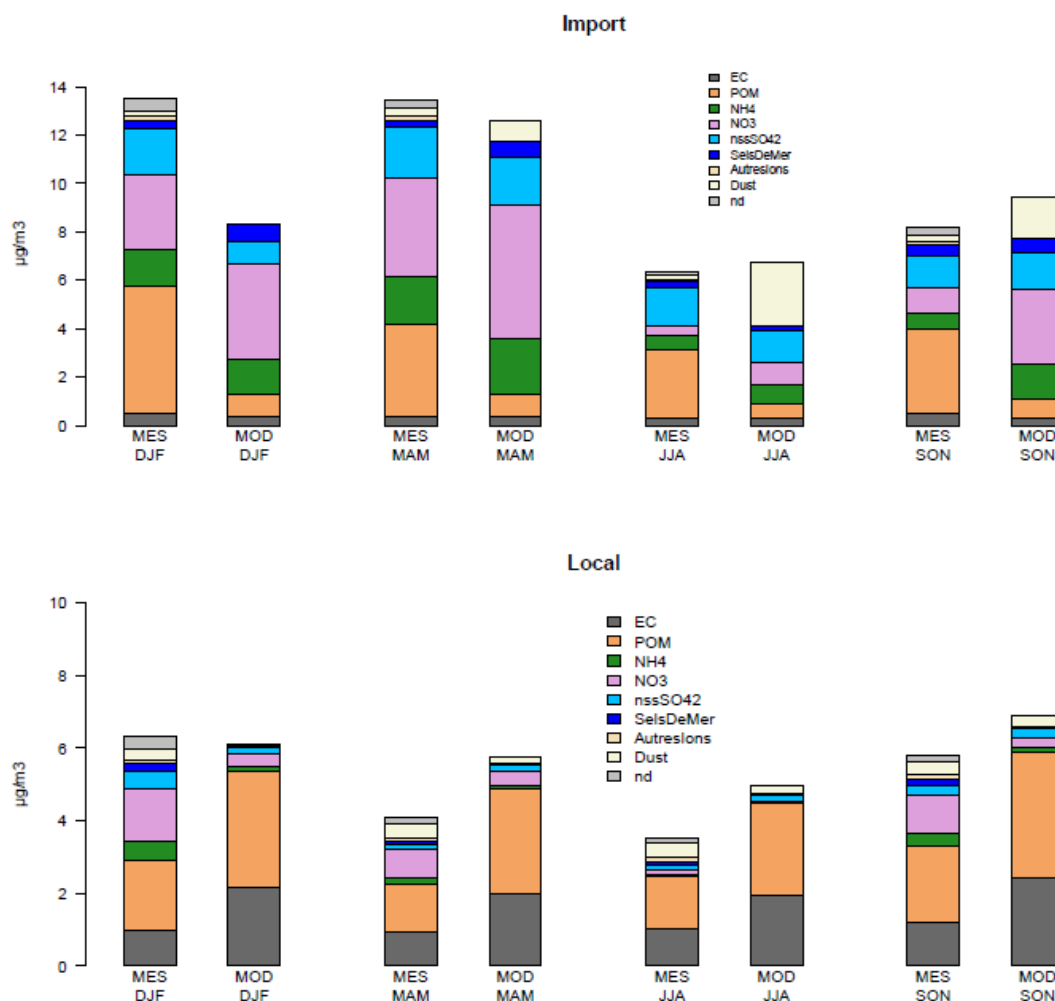


Figure V.1.2 : Composition chimique des contributions importées (en haut) et locales (en bas) par saison (Hiver = DJF, Printemps = MAM, Été = JJA et Automne = SON), mesurées et modélisées (resp. MES et MOD).

V.1.3. Importance des compensations d'erreur

En moyenne sur l'année, les scores corrects sur les différentes stations franciliennes sur les $PM_{2.5}$ cachent des compensations d'erreur entre les différents composés formant les $PM_{2.5}$. Ceci est illustré sur la **Figure V.1.3**. En moyenne, quelle que soit la typologie des sites considérée, les nitrates sont surestimés par le modèle. L'ammonium est légèrement surestimé par le modèle sur les sites ruraux et le carbone élémentaire est surestimé dans l'agglomération. A contrario, la matière organique est sous-estimée sur tous les sites, ainsi que dans une moindre mesure les sulfates, induisant un biais global sur les $PM_{2.5}$ plutôt négatif. Il s'agit d'une moyenne sur l'année ; le comportement de ces composés est variable selon les mois de l'année.

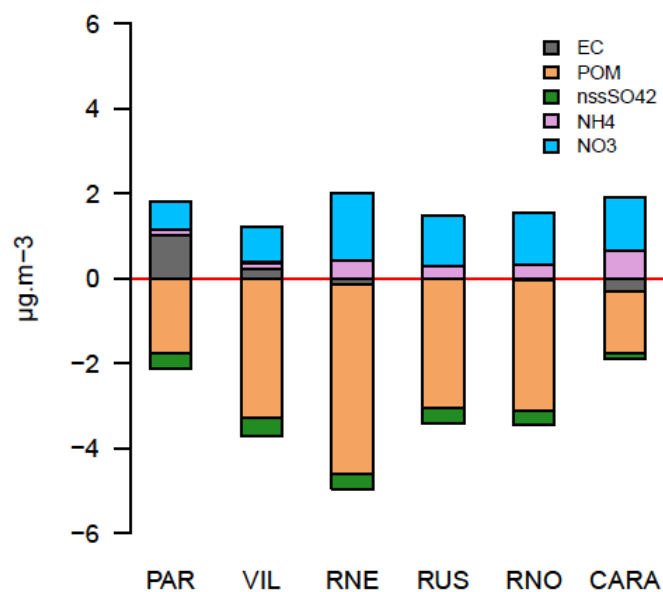


Figure V.1.3 : Compensations d’erreur (biais) sur les PM2.5 sur les sites de PAR (Paris), Villemomble (VIL), RNE, RUS, RNO (sites ruraux Nord-Est, Sud et Nord-Ouest respectivement) et sur le site rural CARA de Rouen.

V.1.4. Conclusion et apport des facteurs environnementaux

Ces analyses ont mis en évidence :

- des concentrations en matière organique sous-estimées à l’année, avec un import sur l’Île-de-France systématiquement sous-estimé (biais constant), particulièrement en hiver, avec une sous-estimation qui peut atteindre sur certains épisodes hivernaux près de 20 µg/m³.
- Des pics hivernaux de sulfates, également issus de l’import à la région, non détectés par le modèle.

Comme précisé dans le paragraphe III.4.1, les émissions sont traitées mensuellement dans CHIMERE. Quelle que soit la température journalière et horaire, les émissions mensuelles des différents secteurs, et en particulier le secteur résidentiel-tertiaire ne dépendent que du mois, du jour de la semaine et de l’heure. Un traitement a été réalisé par AIRPARIF dans le module des émissions de CHIMERE afin de pouvoir pondérer les émissions du résidentiel en fonction de la température, à l’échelle régionale mais également à l’échelle continentale (en opérationnel, CHIMERE est alimenté par PREVAIR ; en mode épisode tel que le système a tourné pour la campagne FRANCIPOL, on utilise un domaine continental, utilisant des climatologies, qui peut bénéficier du traitement des émissions prenant en compte cette temporalisation dépendant de la température prévue). Les mois de janvier et d’avril ont été re-simulés avec ces modifications.

La **Figure V.1.4** montre les séries temporelles des PM₁₀ sur le mois de janvier sans et avec prise en compte des températures horaires dans le calcul des émissions du résidentiel-tertiaire sur le site de Paris 18^{ème}.

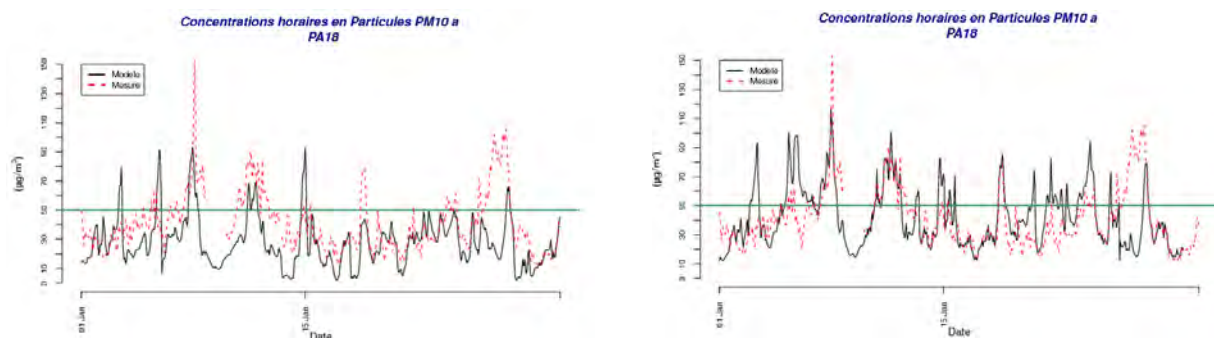


Figure V.1.4 : Série temporelle des concentrations moyennes horaires des PM₁₀ sur le site de Paris 18^{ème}, sans prise en compte de la température dans le calcul des émissions du secteur résidentiel (à gauche) et avec (à droite).

Les modifications dans la prise en compte de ces émissions ont un impact positif sur les scores pour le mois de janvier. Sur l'ensemble des stations mesurant les PM₁₀ sur la zone ESMERALDA en janvier 2010, les biais sur les concentrations moyennes journalières en PM₁₀ sont passés de -18 µg/m³ à moins de -10 µg/m³. Les RMSE sont passées sous les 20 µg/m³. Toutes les stations ont vu leur biais et la RMSE baisser. L'augmentation des PM est essentiellement imputable à la modélisation d'une fraction accrue en POM. Certaines périodes, en particulier celle du 1 au 15 janvier, ont été bien corrigées et présentent désormais une bonne corrélation entre modèle et observations (voir **Annexe 21**). Autour du 20 janvier, le modèle tend même à surestimer un peu les concentrations en PM₁₀.

Néanmoins, des problèmes persistent :

- L'origine géographique des PM n'est pas mieux prise en compte sur certains épisodes tels que les 13 et 14 janvier 2010 (**Annexe 21**) : le modèle arrive à bien reproduire les concentrations en PM ces journées-là, or, il sous-estime encore très fortement la part importée par rapport à la part produite localement (20 à 30% d'origine importée modélisée pour 43% mesurée le 13 janvier ; 30% d'origine importée modélisée le 14 au lieu de 65% mesurée). Le modèle compense donc un manque d'import par une production locale plus importante. D'autre part, sur cet exemple encore, si les facteurs environnementaux ne changent pas significativement les contributions relatives des différentes espèces composant les PM (fraction carbonée et inorganique) sur la fraction importée, ils les changent fortement dans la fraction urbaine où la fraction des composés carbonés augmente significativement, en particulier le 13 janvier.
- des épisodes (26-27 janvier), ne sont toujours pas bien vus par le modèle.

V.1.5. Estimation de la contribution des sources aux concentrations de PM_{2.5} à partir des sorties du modèle

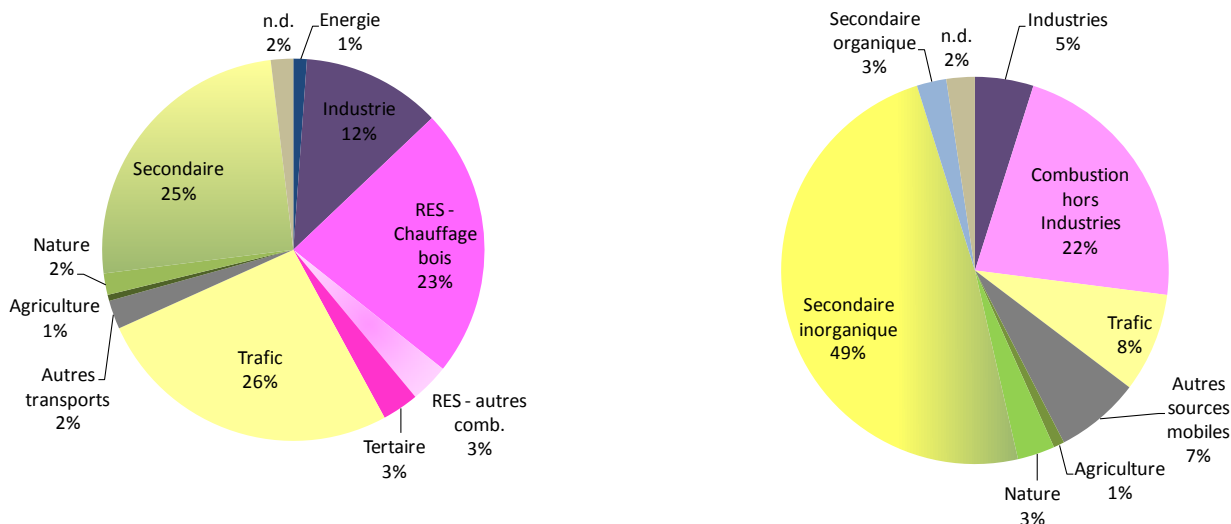
L'objectif de ce paragraphe est de déterminer les sources de PM_{2.5} mesurées sur le site urbain ainsi que les contributions de ces sources à chaque secteur géographique (secteur urbain et import). Pour ce faire, les résultats d'analyse chimique ont été couplés à l'inventaire des émissions régional AIRPARIF pour le fond urbain et à l'inventaire européen EMEP / CORINAIR pour déterminer les sources extérieures à la région. Le détail des spécificités des inventaires utilisés sont étudiés dans le rapport AIRPARIF, 2011.

La **Figure V.1.5** représente la contribution des sources aux contributions urbaine et importée des PM_{2.5} modélisées et mesurées sur le site urbain de Paris.

Quatre sources principales équi-réparties (25% chacune en moyenne) de la contribution urbaine des PM_{2.5} avaient été identifiées lors de l'étude PARTICULES : le secteur résidentiel-tertiaire, le transport (au sens large, composé à plus de 90% par le trafic routier), la fraction inorganique (multiple sources) et une dernière partie incluant l'industrie. Compte-tenu de la surestimation importante de la fraction carbonée dans la contribution urbaine (plus de EC et de POM), on s'attend à ce que les secteurs dont les facteurs d'émission en EC et POM sont majoritaires ressortent de manière importante dans l'estimation des sources via le modèle. C'est effectivement ce qui peut être observé : les responsabilités du transport (tout confondu) et du secteur résidentiel-tertiaire atteignent l'un et l'autre presque 40%, ce qui représente respectivement 10% et 7% de plus par rapport à la mesure.

Les composés inorganiques secondaires sont principalement présents dans les PM_{2.5} qui sont importées sur la région, ce que le modèle arrive assez bien à reproduire. L'analyse des compositions chimiques des différents sites ruraux et urbains, ainsi que celle des contributions urbaines et régionales mesurées ou modélisées sur le site de Paris avaient mis en évidence une sous-estimation nette de la POM en import sur la région Ile-de-France. Ces éléments se retrouvent sur l'estimation des sources responsables des niveaux de fond importés sur la région : la proportion de sources secondaires est largement surestimée par le modèle par rapport aux résultats de l'étude PARTICULES. En revanche, la responsabilité du secteur résidentiel-tertiaire et du trafic est beaucoup moins forte que celle estimée lors de l'étude PARTICULES.

Etude PARTICULES



MODELE

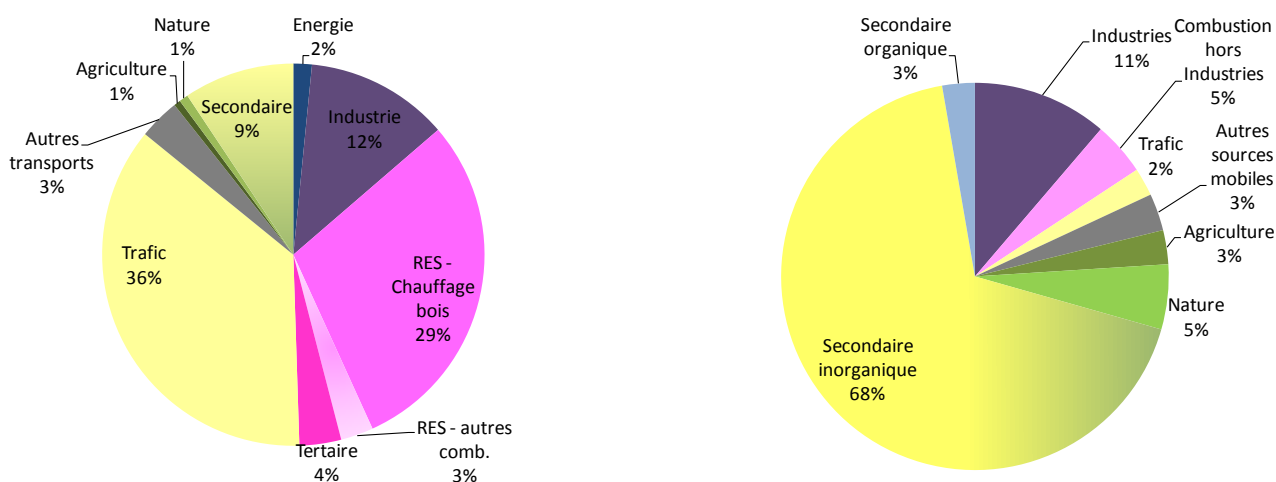


Figure V.1.5 : Sources des contributions urbaines (à gauche) et importées (à droite) des $PM_{2.5}$ estimées lors de l'étude PARTICULES (en haut) et estimées avec les données modélisées (en bas) sur l'année.

La méthodologie utilisée ici pour remonter aux sources (couplage de la composition chimique des particules avec un inventaire des émissions) ne permet pas de remonter aux sources des inorganiques secondaires. En effet, l'ammoniac émis par l'agriculture participe significativement aux concentrations de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium présents sous forme particulaire. Les nitrates sont principalement issus des zones urbaines et plus particulièrement du trafic tandis que les sulfates sont émis par l'industrie. Néanmoins, l'impact de ces sources sur la part inorganique secondaire des $PM_{2.5}$ ne peut pas être évalué quantitativement car les processus de formation de ces composés sont non linéaires.

V.2. Estimation des sources et de l'origine géographique du « Black Carbon » à partir des données d'observation du programme FRANCIPOL

Ce travail est basé sur l'utilisation des données Aéthalomètre de CROUY (BC_{CROUY}) pour évaluer le fond régional de BC (BC_{RURAL}) et les données Aéthalomètre du LHVP (BC_{LHVP}) pour évaluer la part des émissions de l'agglomération parisienne (BC_{PARIS}) suivant l'équation :

$$[BC_{PARIS}] = [BC_{LHVP}] - [BC_{RURAL}] \text{ avec l'hypothèse } [BC_{RURAL}] = [BC_{CROUY}].$$

Cette démarche suppose un fond régional de BC qui est homogène (et comparable à celui mesuré à CROUY). Elle suppose la bonne représentativité des mesures de BC faites au LHVP pour l'évaluation du fond urbain parisien. Elle suppose enfin l'additivité des fonds ruraux et urbains suivant l'approche dite de Lenschow (*Lenschow et al., 2001*). L'hypothèse d'un fond rural homogène de BC n'est complètement exact en regard de l'absence de corrélation relevé entre les mesures journalières de EC faites sur une année aux 3 stations rurales du programme PARTICULES (*Bressi et al., 2012*). Même si ce fond régional n'est pas homogène, il présente des niveaux d'EC sur les 3 stations (dont CROUY) qui sont assez proches (en regard des concentrations mesurées en zone urbaine (*Sciare et al., 2013*)). Nous avons donc considéré que les concentrations de BC à CROUY comme représentatives des niveaux de BC en fond rural. La

représentativité des données de BC du LHVP a été validé tout récemment (*Sciare et al., 2013*) à partir du réseau de BC établi dans le cadre du programme PRIMEQUAL ZAPA 'PREQUALIF'.

Les concentrations horaires d'EBC des 2 stations sont présentées ci-dessous

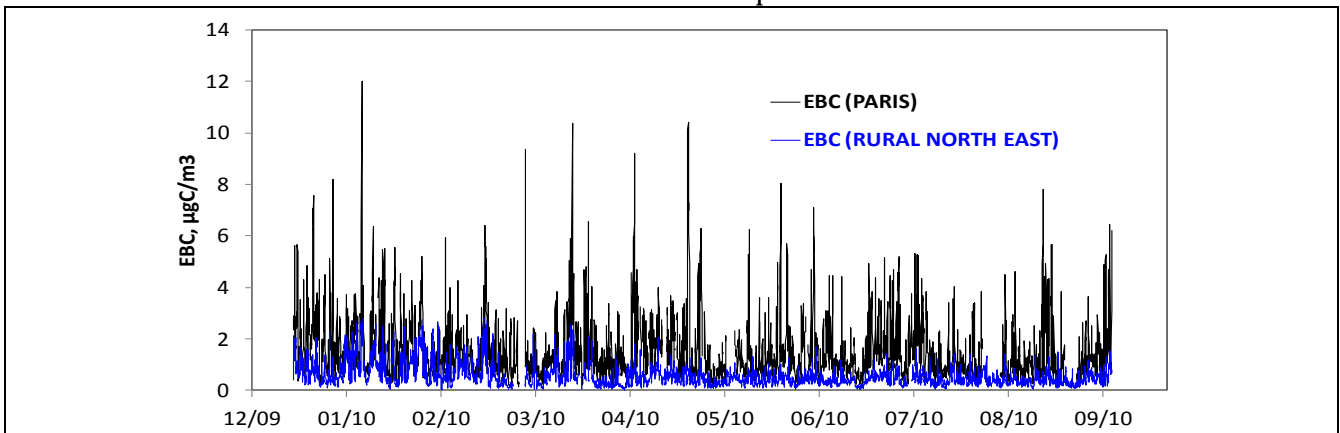


Figure V.2.1 : Concentrations horaires d'EBC à Paris (LHVP) et à CROUY (station « rurale nord-est » du programme PARTICULES) sur 10 mois (entre mi-décembre 2009 et mi-septembre 2010)

Comme attendu, nous n’observons à aucun moment de l’année des concentrations en EBC à CROUY supérieures à celles observées à Paris, ce qui souligne bien le caractère rural de fond de cette station. Les concentrations d'EBC sur Paris sont en moyenne sur l’année à 1.67µg/m³ (de 0.13 à 12.11µg/m³ en données horaires). Elles sont supérieures d’un facteur 3 à celles de la station rurale à 0.54 µg/m³ (de 0.11 à 1.77µg/m³ en données horaires). Nous n’observons pas de tendance saisonnière sur ces données.

Les figures ci-dessous présentent d’une part en concentrations horaires et d’autre part en pourcentage les fractions d'EBC sur les 2 fonds (rural et urbain).

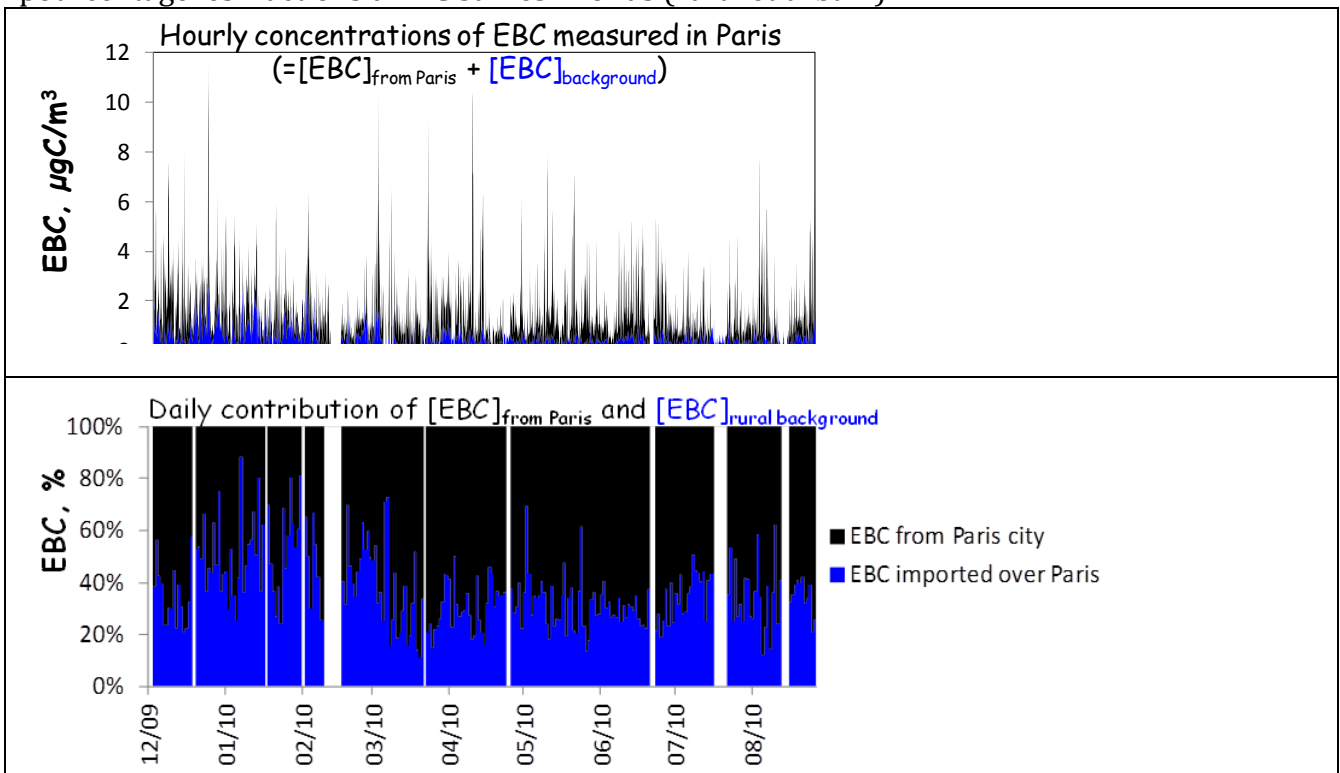
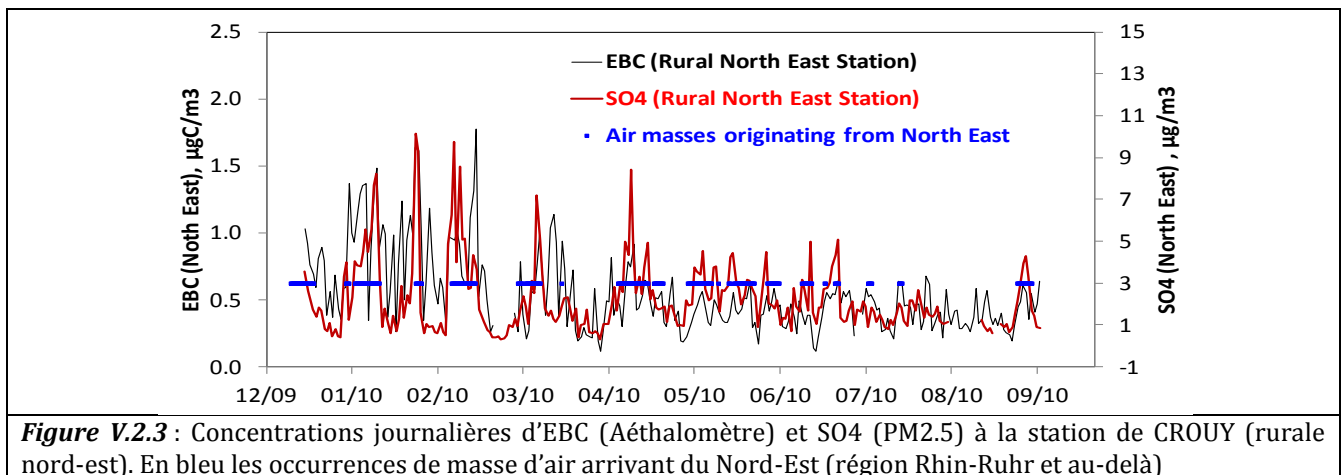


Figure V.2.2 : Contribution des fonds rural/urbain en EBC (en concentration horaires et en pourcentage journalier)

A quelques rares exceptions près, on note que tous les pics intenses d'EBC (typiquement supérieurs à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$) ont une origine locale (urbaine). La contribution journalière du fond rural n'est pourtant pas négligeable puisqu'elle représente près de 35% du EBC mesuré à Paris à l'échelle de l'année. On remarque également que la part de ce fond rural est très variable d'un jour à un autre avec une contribution de 10 à 80% environ des niveaux mesurés à Paris (toujours en donnée journalière). Une approche similaire est conduite sur le programme PRIMEQUAL ZAPA 'PREQUALIF' à partir de mesures d'EBC réalisées à la station rurale sud et viendra renforcer les conclusions émises ici sur l'importance d'une mesure de fond rural d'EBC pour correctement évaluer la contribution des émissions de l'agglomération parisienne.

En condition de flux de Nord-Est, la station de CROUY est située au vent de Paris et sous le vent de la région Rhin-Ruhr qui est connue pour constituer un des « hot spots » de la pollution PM en Europe avec la vallée du Po. Un zoom sur les concentrations d'EBC à la station de CROUY est rapporté ci-dessous avec les concentrations de SO₄ (mesurées dans le programme PARTICULES) et les masses d'air arrivant du nord-est.

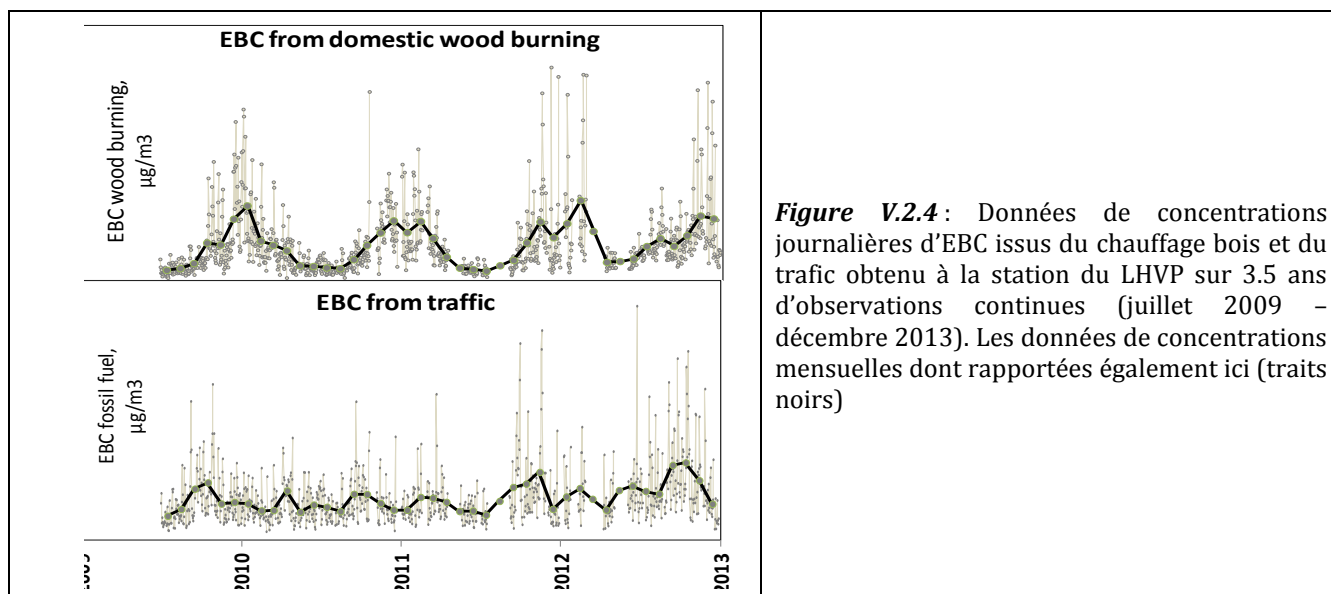


On note sur cette figure que la plupart des pics de concentration d'EBC sur CROUY sont observés dans des conditions de flux de nord-est et sont concomitants avec les pics de SO₄ qui sont caractéristiques d'une pollution PM transportée (*Sciare et al., 2010 ; Bressi et al., 2012*). Sur la base de ces résultats, on peut donc raisonnablement penser que le fond rural francilien en EBC est significativement influencé par des phénomènes de transport de pollution (issues notamment de la région Rhin-Ruhr).

L'ensemble de ces résultats montre que les niveaux de Black Carbon mesurés à Paris n'ont pas une origine exclusivement locale/régionale et que les phénomènes de transport de pollution peuvent ponctuellement (et significativement) contribuer aux niveaux d'EBC sur Paris. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par *Healy et al. (2011)* sur le programme EU-FP7-ANR 'MEGAPOLI' qui montrent que la présence de niveaux importants d'EBC âgés sur Paris lors d'épisodes de masse d'air du Nord-Est.

L'information spectrale des mesures d'absorption délivrées par l'Aéthalomètre du LHVP permet d'aller plus loin dans notre connaissance des sources de carbone suie à Paris et de proposer une première évaluation des contributions respectives du fuel fossile (trafic) et du biofuel (chauffage au bois). Le modèle « Aéthalomètre » (*Sandradewi et al., 2008*) permettant de faire cette distinction (trafic/chauffage bois) a été appliqué à l'instrument du LHVP qui a été laissé sur site après la campagne d'1 an du programme FRANCIPOL.

C'est donc au total près de 3 ans et demi d'observations continues du BC au LHVP (juillet 2009 à décembre 2013) qui sont présentées ci-dessous et déconvoluées dans leur fraction 'trafic' et 'chauffage au bois'.



A notre connaissance, c'est la première fois qu'est rapporté un suivi sur une aussi longue période des concentrations de suie 'trafic'/'chauffage au bois' sur un site urbain. On retrouve ici une saisonnalité marquée des concentrations d'EBC lié au chauffage au bois avec des émissions qui s'échelonnent d'Octobre à Avril. Des différences marquées sont observées d'une année sur une autre au niveau de la date de survenue des maxima (mensuels) qui sont en phase avec les conditions climatiques rencontrées. Le rôle des émissions liées au chauffage est très variable avec une contribution (aux niveaux totaux de BC) allant de 5% (en juillet) jusqu'à 25% en janvier. Ces observations, initiées sur FRANCIPOL, sont aujourd'hui (mi 2013) maintenues grâce au support des programmes PRIMEQUAL ZAPA 'PREQUALIF' et ADEME 'REBECCA' et permettront de voir sur plusieurs années si une tendance se dégage pour chacune des 2 sources de BC.

En conclusion. Les observations de BC initiées sur FRANCIPOL (à CROUY et au LHVP) ont permis d'apporter des informations pertinentes sur la nature (trafic/chauffage bois) et l'origine (proche et lointaine) du carbone suie sur Paris. Même si elles n'ont pas de lien direct avec les observations 'gaz' menées sur 1 an au LHVP, ces informations sont pertinentes sur la problématique de la pollution longue distance en région parisienne et viennent compléter les conclusions issues des programmes FRANCIPOL et PARTICULES. Elles contribuent également aux données d'observation sur le long terme de BC qui sont mises en place actuellement sur la région francilienne (prog. PREQUALIF et REBECCA) en partenariat avec AIRPARIF.

Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation et transfert pour les politiques publiques

De nombreuses voies d'amélioration du système ont été identifiées, tant au niveau des inventaires anthropiques et biogéniques qu'au niveau de la chimie du modèle. Les perspectives à AIRPARIF portent principalement sur les inventaires, puisque les évolutions du modèle CHIMERE utilisé dans la plate-forme ESMERALDA sont assurées par l'IPSL et l'INERIS :

- Au niveau de l'inventaire anthropique, FRANCIPOL a été l'occasion d'évaluer d'une manière plus approfondie l'apport des développements réalisés récemment pour moduler les émissions du secteur résidentiel et tertiaire en fonction de la température journalière. Des travaux en cours portent sur l'amélioration de la prise en compte des émissions de NH_3 par l'agriculture. Des travaux complémentaires ont été identifiés pour améliorer la modélisation : recherche de facteurs d'abattement des émissions plus pertinents des COV émis par la source liée à l'utilisation des solvants, temporalisation des émissions du secteur des procédés de production, distribution verticale des émissions du secteur résidentiel-tertiaire.

- Au niveau de l'inventaire biogénique, une perspective importante est la mise à jour de l'inventaire biogénique utilisé sur une partie de la zone ESMERALDA, et l'élargissement de ce cadastre à l'échelle de l'Europe. Une probable sous-estimation des émissions biogéniques a été mise en évidence lors de l'étude des monoterpènes, l'isoprène étant au contraire plutôt surestimé. Or ces sous-estimation ou surestimation pourraient s'avérer préjudiciable en termes de production d'aérosols organiques secondaires biogéniques, dont les monoterpènes sont un précurseur essentiel.

L'identification des forces et des faiblesses de la plate-forme ESMERALDA permettra de contribuer à l'amélioration de la modélisation opérationnelle réalisée à AIRPARIF et participe à une meilleure connaissance des particules et de leurs sources. Ces connaissances sur la chimie des particules et sur le comportement du modèle faciliteront le travail du prévisionniste, qui connaît ainsi mieux les situations dans lesquelles il peut s'appuyer sur les résultats des prévisions modélisées quotidiennement. Les connaissances sur le comportement de la spéciation des particules ainsi que sur le comportement du modèle permettront d'améliorer l'appui aux politiques publiques d'AIRPARIF en fournissant un degré de confiance sur les résultats prospectifs produits régulièrement pour l'évaluation de l'efficacité des différents plans d'action régionaux ou locaux (Plan de Protection de l'Atmosphère sur la qualité de l'air, faisabilité d'une Zone d'Actions Prioritaires pour l'Air (ZAPA) en Ile-de-France...) en précisant les limites de l'exercice sur certaines sources ou certaines espèces chimiques.

Partenariats mis en place, projetés, envisagés

Ce projet s'insère dans un vaste ensemble d'étude et caractérisation de la pollution en Ile de France avec différents programmes conduits conjointement par AIRPARIF et par le LSCE. Par exemple, un travail d'évaluation de ce rapport BC/ NH_3 à l'émission est actuellement réalisé dans le cadre du programme PRIMEQUAL ZAPA « PREQUALIF » à partir de mesures réalisées en tunnel (région parisienne, A86, tunnel G. Mocquet). D'autre part ces mesures en tunnel serviront aussi à évaluer la pertinence des profils de source de COV déterminés par modélisation dans FRANCIPOL.

Les mesures de carbone suie initiées par FRANCIPOL dans deux stations ont aussi une prolongation à travers le programme ADEME-REBECCA (réseau de BC à travers toute l'Ile de France) et le suivi pluriannuel des sources 'trafic' et 'chauffage bois' à Paris.

Références

- Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Beermann, M., Afif, C., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Siour, G., Zapft, P., Doussin, J.-F., Lopez, M., Gros, V., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Batlensperger, U., Locoge, N. : I/VOC in sub-urban Paris : variability, origin and importance in SOA formation (in preparation).
- Ansari, A. S. and Pandis, S. N. : Response of Inorganic PM to Precursor Concentrations, *Environmental Science & Technology*, 32, 2706–2714, 1998.
- Atkinson, R. and Arey, J. : Atmospheric degradation of volatile organic compounds., *Chemical reviews*, 103, 4605–38, 2003.
- Bessagnet, B., Menut, L., Curci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Liousse, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C., and Schulz, M. : Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe, focus on secondary organic aerosols, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 61, 175–202, 2009.
- Blake, R. S., P. S. Monks, A. M. Ellis, Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chem.Rev.*2009, 109, 861. doi:10.1021/CR800364Q
- Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J., and Guillermo, R. : An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmospheric Environment*, 35, 3749–3760, 2001.
- Borrás, E. and Tortajada-Genaro, L. A. : Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene, *Atmospheric Environment*, 47, 154–163, 2012.
- Bressi M., J. Sciare, V. Ghersi, N. Bonnaire, J.B. Nicolas ; J.-E. Petit, S. Moukhtar, A. Rosso, N. Mihalopoulos, A. Feron, A one-year comprehensive chemical characterization of fine aerosol (PM_{2.5}) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), , *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 12, 29391-29442, 2012.
- Chin, M., Rood, R. B., Lin, S.-J., Müller, J.-F., and Thompson, A. M. : Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART : Model description and global properties, *Journal of Geophysical Research*, 105, 24 671, 2000.
- Dudhia, J.: A Nonhydrostatic Version of the Penn State, ÆNCAR Mesoscale Model : Validation Tests and Simulation of an Atlantic Cyclone and Cold Front, *Monthly Weather Review*, 121, 1493–1513, 1993.
- EEA : CLC2006 technical guidelines, Tech. Rep. 17, EEA technical report, 2007.
- EEA : Air quality in Europe - 2012 report, Tech. Rep. 4, doi:10.2800/55823, EEA, 2012.
- Ehhalt, D. and Prather, M.: Atmospheric chemistry and greenhouses gases, in: *Climate Change 2011: The Scientific Basis*, edited by: Houghton, J. T., Ding, Y., Driggs, D. J., Noguera, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C. A., Cambridge Univ. Press, New York, 2011.
- Erismann, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejans, P., van den Bulk, P., Khlystov, A., ... & Slanina, S. (2001). Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmospheric Environment*, 35(11), 1913-1922.
- Ellis, R. a., Murphy, J. G., Markovic, M. Z., VandenBoer, T. C., Makar, P. a., Brook, J., and Mihele, C. : The influence of gas-particle partitioning and surface-atmosphere exchange on ammonia during BAQS-Met, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 133–145, 2011.
- Favez, O., H. Cachier, J. Sciare, R. Sarda-Esteve, L. Martinon, Evidence for a significant contribution of wood-burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmos. Environ.* 43, 3640. doi:10.1016/J.ATMOSENV.2009.04.035, 2009.

- Filella, I. and Peñuelas, J. : Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, *Atmospheric Environment*, 40, 7752–7769, 2006.
- Folberth, G. A., Hauglustaine, D. A., Lathièrre, J., and Brocheton, F. : Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : model description and impact analysis of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2273–2319, 2006.
- Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Berk Knighton, W., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Molina, L., and André, M. : Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 467–481, 2009.
- Fu, T.-M., Jacob, D. J., Wittrock, F., Burrows, J. P., Vrekoussis, M., and Henze, D. K. : Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 113, D15 303, 2008.
- Gaimoz C., Sauvage S., Gros V., Herrmann F., Williams J., Locoge N., Perrussel O., Bonsang B., d'Argouges O., Sarda-Estève 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 ; 2011.
- Gros, V. , J. Sciare and H. Tong, Air Quality Measurements in Megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing, *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences, Geosciences, Special Issue of Climate Change on Air Quality*, doi:10.1016/j.crte.2007.08.007, 2007.
- Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., D'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J. : Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I : qualitative analysis, *Environmental Chemistry*, 8, 74, 2011.
- Guenther, a., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C. : Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181–3210, 2006.
- Harrison, D., Hunter, M., a.C Lewis, Seakins, P., Nunes, T., and Pio, C. : Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis*, implications for regional air chemistry in Greece, *Atmospheric Environment*, 35, 4687–4698, 2001.
- Hass, H. M. van Loon, C. Kessler, R. Stern, J. Matthijsen, F. Sauter, Z. Zlatev, J. Langner, V. Foltescu, M. Schaap, Aerosol Modeling: Results and Intercomparison from European Regional-scale Modeling Systems, EUTROTRAC-2, <http://www.trumf.fu-berlin.de/veranstaltungen/events/gloream>
- Healy, R. M., Sciare, J., Poulain, L., Kamili, K., Merkel, M., Müller, T., Wiedensohler, a., Eckhardt, S., Stohl, a., Sarda-Estève, R., McGillicuddy, E., O'Connor, I. P., Sodeau, J. R., and Wenger, J. C. : Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity : Paris, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1681–1700, 2012.
- Henze, D. K. and Seinfeld, J. H. : Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, *Geophysical Research Letters*, 33, L09 812, 2006.
- Keuken, M. P., Schoonebeeek, C. A. M., van Wensveen-Louter, A., and Slanina, J.: Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂, and H₂O₂ in ambient air by wet annular denuder system, *Atmos. Environ.*, 22, 2541–2548, 1988.
- Khlystov, A., Wyers G. P., and Slanina, J.: The steam jet aerosol collector, *Atmos. Environ.*, 29, 2229–2234, 1995.
- Kroll, J. H. : Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions, *Geophysical Research Letters*, 32, L18 808, 2005.

- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. : Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environmental science & technology*, 40, 1869–77, 2006.
- Laguel-Hamaoui, L. : Les émissions d’ammoniac par les activités agricoles – Impacts sur la qualité de l’air (in french), 2012.
- Langford, B., Davison, B., Nemitz, E., and Hewitt, C. N.: Mix-ing ratios and eddy covariance flux measurements of volatile or-ganic compounds from an urban canopy (Manchester, UK), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1971–1987, doi:10.5194/acp-9-1971-2009, 2009.
- Langford, B., Nemitz, E., House, E., Phillips, G. J., Famulari, D., Davison, B., Hopkins, J. R., Lewis, A. C., and Hewitt, C. N.: Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 627–645, doi:10.5194/acp-10-627-2010, 2010.
- Lee, A., Goldstein, A. H., Keywood, M. D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N. L., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. : Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes, *Journal of Geophysical Research*, 111, D07 302, 2006.
- Lenschow, P., Abraham, H. J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J. D., & Reichenbacher, W. (2001). Some ideas about the sources of PM10. *Atmospheric Environment*, 35, S23-S33.
- Martín-Reviejo, M. and Wirtz, K. : Is benzene a precursor for secondary organic aerosol ?, *Environmental science & technology*, 39, 1045–54, 2005.
- Menuet, L., Bessagnet, B., Colette, A., and Khvorostiyarov, D. : On the impact of the vertical resolution on chemistry-transport modelling, *Atmospheric Environment*, 67, 370–384, 2013.
- Middleton, P., Stockwell, W. R., Carter, W. P. L. : Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling, *Atmospheric environment*, 24, 1107-1133, 1990.
- Nenes, A., Pandis, S., and Pilinis, C. : ISORROPIA : A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols, *Aquatic geochemistry*, 4, 123–152, 1998.
- Neuman, J. A., Huey, L. G., Ryerson, T. B., and Fahey, D. W.: Study of Inlet Materials for Sampling Atmospheric Nitric Acid, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1133–1136, 1999.
- Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, a. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. : Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 4085–4126, 2007.
- Ntziachristos, L. and Samaras, Z. : COPERT IV documentation - Methodology for the calculation of exhaust emissions, Tech. Rep. May, EEA, 2009.
- Paatero P and U. Tapper, Positive Matrix Factorization : a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126.
- Pandolfi, M., F. Amato, C. Reche, A. Alastuey, R. P. Otjes, M. J. Blom, and X. Querol, Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7557–7575, 2012
- Pay, M. T., Jiménez-Guerrero, P., and Baldasano, J. M. : Assessing sensitivity regimes of secondary inorganic aerosol formation in Europe with the CALIOPE-EU modeling system, *Atmospheric Environment*, 51, 146–164, 2012.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., and Allegrini, I.: Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions, *Atmos. Environ.*, 36, 5385–5394, 2002.
- Pinder, R. W., Dennis, R. L., and Bhave, P. V. : Observable indicators of the sensitivity of PM2.5 nitrate to emission reductions, Part I : Derivation of the adjusted gas ratio and applicability at regulatory-relevant time scales, *Atmospheric Environment*, 42, 1275–1286, 2008.
- Possanzini, M., Palo, V. D., and Cecinato, A. : Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, *Atmospheric Environment*, 36, 3195–3201, 2002.

- Sandradewi, J., Prévôt, A. S., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., et al., (2008). Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental science & technology*, 42(9), 3316-3323.
- Saylor, R. D., Edgerton, E. S., Hartsell, B. E., Baumann, K., and Hansen, D. A. : Continuous gaseous and total ammonia measurements from the southeastern aerosol research and characterization (SEARCH) study, *Atmospheric Environment*, 44, 4994–5004, 2010.
- Schaap, M., Otjes, R. P., and Weijers, E. P. : Illustrating the benefit of using hourly monitoring data on secondary inorganic aerosol and its precursors for model evaluation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11 041–11 053, 2011.
- Schade, G. W. and Goldstein, A. H. : Seasonal measurements of acetone and methanol : Abundances and implications for atmospheric budgets, *Global Biogeochemical Cycles*, 20, 2006.
- Schmidt, H. : A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmospheric Environment*, 35, 6277–6297, 2001.
- Sciare, J., O.d'Argouges, R. Sarda-Estève, C. Gaimoz, **V. Gros**, Q. Zhang, M. Beekmann, O. Sanchez, Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: Contribution of regional versus continental emissions, *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1-18, 2010
- Sciare, J., J.-. Petit, R. Sarda-Estève, N. Bonnaire, V. Gros, P. Pernot, V. Ghersi, C. Ampe, C. Songeur, B. Brugge, C. Debert, O. Favez, T. Le Priol, and G. Mocnik, A dense Black Carbon network in the region of Paris, France: Implementation, objectives, and first results, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 15, EGU2013
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, a., Müller, M., and Hansel, a. : Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin : urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4291–4306, 2013.
- Seigneur, C., Pun, B., Lohman, K., and Wu, S.-Y. : Regional modeling of the atmospheric fate and transport of benzene and diesel particles., *Environmental science & technology*, 37, 5236–46, 2003.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : *Atmospheric chemistry and physics*, New York : John Wiley & Sons, 1998.
- Singh, H. B., O'Hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Kanakidou, M., and Crutzen, P. J. : Acetone in the atmosphere : Distribution, sources, and sinks, *Journal of Geophysical Research*, 99, 1805, 1994.
- Sjostedt, S. J., Slowik, J. G., Brook, J. R., Chang, R. Y.-W., Mihele, C., Stroud, C. a., Vlasenko, a., and Abbatt, J. P. D. : Diurnally resolved particulate and VOC measurements at a rural site : indication of significant biogenic secondary organic aerosol formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 5745–5760, 2011.
- Stern, R., Builtjes, P., Schaap, M., Timmermans, R., Vautard, R., Hodzic, a., Memmesheimer, M., Feldmann, H., Renner, E., and Wolke, R. : A model inter-comparison study focussing on episodes with elevated PM10 concentrations, *Atmospheric Environment*, 42, 4567–4588, 2008.
- Theloke, J. and Friedrich, R. : Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe, *Atmospheric Environment*, 41, 4148–4160, 2007.
- Trebs, I., F. X. Meixner, J. Slanina, R. Otjes, P. Jongejan, and M. O. Andreae, Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 967–987, 2004

- Trebs, I., M. O. Andreae, W. Elbert, O. L. Mayol-Bracero, Lydia L. Soto-Garcia, Y. Rudich, A. H. Falkovich, W. Maenhaut, P. Artaxo, R. Otjes, and J. Slanina, Aerosol Inorganic Composition at a Tropical Site: Discrepancies Between Filter-Based Sampling and a Semi-Continuous Method, *Aerosol Science and Technology*, 42:255–269, 2008
- Vestreng, V. : Inventory Review 2007, 6079, 2007.
- von Bobruzki, K., Braban, C. F., Famulari, D., Jones, S. K., Blackall, T., Smith, T. E. L., et al., (2010). Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. *Atmos. Meas. Tech*, 3(1), 91-112
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., & Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1445-1463.
- Wyers, G. P., Otjes, R. P., & Slanina, J. (1993). A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(13), 2085-2090.
- Zhou, Y., Zhang, H., Parikh, H. M., Chen, E. H., Rattanavaraha, W., Rosen, E. P., Wang, W., and Kamens, R. M. : Secondary organic aerosol formation from xylenes and mixtures of toluene and xylenes in an atmospheric urban hydrocarbon mixture : Water and particle seed effects (II), *Atmospheric Environment*, 45, 3882–3890, 2011.

Valorisation

- Liste des opérations de valorisation issues du contrat (articles de valorisation, participation à des colloques, enseignement et formation, communication, expertises...)

ARTICLES (publiés)

Fuller, G., J. Sciare, M. Lutz, S. Moukhtar, S. Wagner, New Directions: Time to tackle urban wood burning?, Atmos. Environ., doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.045, 2012

ARTICLES (en préparation)

A. Baudic, V. Gros, N. Marchand, O. Perrusel, S. Sauvage, R. Sarda-Esteve, C. Kalogridis, H. Petetin A. Rosso, O. Sanchez, N. Bonnaire, B. Bonsang, and J. Sciare, Volatile Organic Compounds variability and source contributions in Paris, en préparation pour soumission à Atmospheric Chemistry and Physics

Sciare, J., H. Petetin, et al., Seasonal variation of inorganic gases (SO₂, HNO₃, HCl, HONO, NH₃) in Paris, France, en préparation pour soumission à Atmospheric Chemistry and Physics

PARTICIPATION A DES COLLOQUES

Communications orales invitées

Gros Valérie, Roland Sarda-Esteve, Cerise Kalogridis, Tiphaine le Priol, Nicolas Bonnaire, Thomas Chaigneau and Jean Sciare, One year of VOC measurements with PTR-MS in downtown Paris: respective impact from local and continental sources, communication orale invitée au workshop Urban Air quality and Traffic” on “Atmospheric composition and processes in contrasting Environments”, Cork, septembre 2011.

Gros V., N. Marchand, S. Sauvage, N. Locoge, O. Perrusel, H. Petetin, R. Sarda, N. Bonnaire, B. Bonsang, VOCs measurements and emission inventories in Paris: The role of traffic, communication orale invitée Workshop on Urban Air Quality – the Role of VOC and NO_x, Istanbul, Octobre 2012.

Gros V., H. Petetin, R. Sarda-Esteve, A. Baudic, A. Rosso, O. Sanchez, C. Kalogridis, N. Bonnaire, B. Bonsang, I. Xueref-Rémy, L. Ammoura, T. le Priol, J.F. Petit, O. Perrusel, J.-E. Petit and J. Sciare., Measurement and modeling approaches. Focus on the traffic and wood burning source, communication orale invitée Workshop on Urban Air Quality – Impacts of traffic, alternative fuels and solvent, Copenhagen, Octobre 2013.

Communications orales

Gros, V., H. Petetin, R. Sarda-Esteve, C. Kalogridis, A. Baudic, N. Bonnaire, B. Bonsang, I. Xueref-Rémy, L. Ammoura, T. le Priol, J. F. Petit, O. Sanchez, A. Rosso, O. Perrusel, J.-E. Petit and J. Sciare, Volatile organic compounds source contributions in Paris: Measurement and modeling approaches. Focus on the traffic source, communication orale présentée à l'European Geophysical Union Conference, Vienne, Avril 2013.

Gros V., A. Baudic, R. Sarda-Esteve, H. Petetin, O. Sanchez, A. Rosso, O. Perrusel, T. le Priol, J. F. Petit, J.-E. Petit, O. Favez, C. Kalogridis, N. Bonnaire, B. Bonsang, I. Xueref-Rémy, L. Ammoura,

and J. Sciare, Volatile organic compounds source apportionment in Paris: Focus on the traffic and wood burning sources , communication orale présentée à the « urban air quality conference », Garmish-Partenkirchen, Mars 2014.

Sciare, J., T. Petäjä, J. Hakala, K. Lehtipalo, E. Herrmann, R. Sarda-Estève, J.B. Nicolas, N. Bonnaire and P.P. Aalto, Seasonal variations of black carbon and number size distribution in Paris (France), EAC Conference, Granada, Spain, September 2012

Communications par poster

V. Gros, J.Sciare, R. Sarda-Estève, C. Kalogridis, M. Bressi, T. le Priol, J.-E. Petit, N. Bonnaire, T. Chaigneau, One year of gas-phase aerosol precursors in downtown Paris: respective impact from local and continental sources, poster présenté à la conférence internationale "Planet under pressure", Londres, Mars 2012.

R. Sarda-Estève, V. Gros, C.Kalogridis and J.Sciare, Role of fossil fuel and wood burning emissions on Volatile Organic Compounds, Carbon monoxide and Black Carbon level and variability as determined from one-year measurements in Paris, présentation poster à l'European Geophysical Union Conference, Vienne, Avril 2012.

A. Baudic, V. Gros, B. Bonsang, R. Sarda-Estève, C. Kalogridis, N. Bonnaire, I. Xueref-Rémy, L. Ammoura, T. Le Priol, J-F Petit, H. Petetin, O. Sanchez, A. Rosso, O. Perrussel, J-E Petit et J. Sciare, Caractérisation des sources de Composés Organiques Volatils (COV) à Paris et en Ile-de-France, présentation poster à la Journée Scientifique du SIRTÀ, Palaiseau, juin 2013.

ENSEIGNEMENT/FORMATION

Etudiant en thèse ayant travaillé sur FRANCIPOL

Hervé Petetin (AIRPARIF-LISA): Aérosol fin dans une mégapole européenne : simulation des sources, soutenue en février 2014, Université Paris-Est Créteil.

Etudiantes en master ayant travaillé sur FRANCIPOL

Tiphaine Le Priol (LSCE), Mise en place de la mesure en continu des Composés Organiques Volatils par PTR-MS à Paris Campagne du programme « Francipol », Stage master recherche SGE de l'université Paris 7, soutenue en juin 2010.

Cerise Kalogridis, Analyse des données d'une année de mesures de Composés Organiques Volatils par PTR-MS à Paris : Mise en évidence de l'Impact du transport à longue distance, Stage ingénieur-master de INSA Rouen, soutenue en septembre 2011.

Alexia Baudic, Analyse de la contribution des sources de COV par PMF, Stage Master 2 « Géo-Environnement », Paris Est, soutenue en septembre 2013.