

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

présentée par

Stéphane SAUVAGE

À l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies
Spécialité : **Physico-Chimie de l'Atmosphère**

Le 15 décembre 2016

ANALYSE ORIENTÉE RÉCEPTEUR DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES POLLUANTS ATMOSPHÉRIQUES

COMPOSITION DU JURY

Anne MONOD - Rapportrice

Professeure, LCE, Université d'Aix Marseille

Nikolaos MIHALOPOULOS - Rapporteur

Professeur, Université de Crète, NOA, Athènes

Paolo LAJ - Rapporteur

Physicien CNAP à l'OSUG, LGGE, Grenoble

Anne PROBST - Présidente du Jury

Directrice de Recherche CNRS, ECOLAB, Toulouse-3

Isabelle CHIAPELLO - Examinatrice

Chargée de Recherche CNRS, LOA, Université de Lille-1

Nadine LOCOGE - Garante d'HDR

Professeure, Mines Douai



Remerciements

L'HDR est un point d'étape important pour un chercheur puisque c'est une opportunité unique de proposer à ses paires une prise de recul sur ses travaux et leurs perspectives. En premier lieu, je remercie les membres du jury pour avoir pris le temps de juger ce travail ainsi que pour les discussions très positives et constructives que nous avons eues lors de la soutenance. Avec d'autres dates, ce 15 décembre 2016 restera un moment fort de ma carrière. Indépendamment du travail de préparation que demande l'HDR, nous nous disions entre lauréats, qu'il faudrait inventer encore un diplôme pour revivre ce moment de pleine satisfaction !

Les travaux présentés dans ce manuscrit constituent l'aboutissement d'un long parcours demandant beaucoup d'engagement, mais passionnant en retour. Je n'aurais pu franchir toutes les étapes sans des environnements professionnel et personnel particulièrement favorables. L'Ecole des Mines de Douai m'a permis cette évolution et j'ai d'abord beaucoup de reconnaissance pour les chefs de département successifs : René Guillermo, Jean-Claude Galloo et Patrice Coddeville qui m'ont fait confiance, en particulier Patrice qui, depuis mes débuts, m'a soutenu dans mes évolutions avec bienveillance.

Merci à Nadine Locoge, pour m'accompagner au quotidien avec beaucoup de disponibilité et d'attention, pour m'aider à la réflexion, avec la juste dose de contradiction constructive rendant les idées et les projets plus robustes, le tout avec une énergie incroyable. Merci aussi pour son écoute et sa confiance dans la réalisation de cette HDR. Merci également à Valérie Gros (LSCE) et Frédéric Thevenet (Mines Douai) pour leurs conseils précieux pour structurer ce bilan.

Ces travaux sont le fruit de nombreuses collaborations très enrichissantes, je tiens à remercier tout particulièrement l'ensemble des Doctorants et Post-Doctorants avec lesquels j'ai collaboré et qui sont à la base des résultats présentés : Anaïs Detournay, Yang Xiang, Aude Bourin (Pascaud), Warda Ait-Helal, Thérèse Salameh, Diogo Barros De Oliveira, Cécile Debevec, Anastasia Panopoulou, Kenneth Mermet, Antoine Waked, Vincent Michoud.

Merci aussi à Aude Bourin, Isabelle Fronval, Benoît Herbin et Emmanuel Tison pour leur collaboration sur le programme MERA. Merci à l'équipe COV, Nadine Locoge, Sébastien Dusanter, Thierry Léonardis, Laurence Depelchin, Isabelle Fronval, Vincent Gaudion.

Je tiens à souligner ma reconnaissance à Thierry Léonardis et Emmanuel Tison pour toutes les campagnes réalisées (et celles à venir). Leur disponibilité, leurs qualités humaines et leurs compétences sur le terrain sont des atouts primordiaux dans nos participations opérationnelles aux projets de recherche.

Un grand merci à tous mes collègues du département SAGE, pour leur collaboration et la bonne « Atmosphère » de travail au quotidien.

Les participations aux projets de recherche et les résultats obtenus sont le fruit de complémentarités entre équipes de recherche. Le développement et le maintien de collaborations extérieures sont parmi mes premières motivations, de par leur caractère enrichissant sur les plans professionnel et humain. Je remercie notamment Valérie Gros (LSCE), Agnès Borbon (LaMP), Charbel Afif (USJ), Jean Sciare (Cyl) pour nos collaborations fructueuses et durables, également François Dulac, Eric Hamonou et Paolo Laj pour leur confiance, respectivement sur les programmes ChArMEx et ACTRIS.

Parmi les « à côté » sympathiques, un clin d'œil sportif aux groupes de coureurs : les « Mineurs de fond » pour la dynamique, les séances « coachées » et la « European running Team ACTRIS » pour les visites (très) matinales de Rome, Athènes, Bologne....

L'épanouissement personnel repose sur un équilibre entre plusieurs dimensions. Avec la composante professionnelle, les environnements familial et social sont déterminants. Mille mercis à ma famille et amis proches pour leur présence, leur attention, leurs encouragements... J'ai une profonde reconnaissance pour Anne, mon épouse, pour sa présence, sa bienveillance et son soutien indispensables à la réussite de mon parcours. Enfin, je dédie cette HDR à nos enfants Lucile (17 ans), Clément (14) et Pierre-Antoine (10) pour les tasses de thé, les gâteaux, les encouragements et les sourires livrés dans le bureau pendant l'écriture ; plus généralement, pour être là au quotidien et pour leur avenir.

Table des matières

Préambule	7
A. Formation et évolution professionnelle	9
A.1 Curriculum vitae	11
A.2 Résumé de l'activité de recherche	13
A.3 Résumé de l'activité d'enseignement	27
B. Synthèse des travaux de recherche	29
B.1 Introduction générale	31
B.2 Observation de la composition chimique des polluants atmosphériques	35
B.2.1 Stratégies pour l'acquisition d'observations représentatives	35
B.2.2 Développement et évaluation de méthodes de mesure de COV	38
B.2.3 Représentativité des dépôts atmosphériques	44
B.2.4 Conclusion, apports scientifiques.....	50
B.3 Identification des sources de COV en zone urbaine	53
B.3.1 Variabilité et origine des COV en zones urbaines occidentales (France)	55
B.3.2 Contribution des COV anthropiques à la formation d'AOS	59
B.3.3 Sources de COV et évaluation d'inventaires sur des mégapoles méditerranéennes.....	62
B.3.1 Conclusions et apports scientifiques.....	69
B.4 Déterminant de la variabilité de la composition chimique des polluants en zones éloignées.....	73
B.4.1 Sources et impact des COV à l'Echelle régionale	74
B.4.2 Identification des sources de dépôts inorganiques.....	83
B.4.3 Conclusions et apports scientifiques.....	86
B.5 Tendances spatio-temporelles	89
B.5.1 L'ozone et ses précurseurs	89
B.5.2 Les dépôts atmosphériques	93
B.5.3 Conclusions et apports scientifiques.....	98
C. Perspectives de recherche	101
C.1 Evolution de la composition chimique des dépôts atmosphériques	103
C.2 Sources et devenir des COV biogéniques	105
C.3 Attribution des sources anthropiques de COV, évaluation d'inventaires d'émission.....	109
Conclusion générale.....	113
Références bibliographiques	115
Liste des illustrations	121
Annexes.....	125

Préambule

Ce manuscrit constitue un bilan de mes activités liées à ma fonction d'Enseignant-Chercheur à l'Ecole des Mines de Douai depuis mon Doctorat, obtenu en 2008, pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des recherches. Il se décline en 3 parties :

La première (A) synthétise ma formation et mon évolution professionnelle. Elle comprend également un résumé de mes activités de recherche et d'enseignement ainsi que mon implication s'agissant de l'animation de la recherche, la formation de jeunes chercheurs et l'encadrement d'équipes.

La partie (B) dresse le bilan de mes travaux de recherche reprenant les principaux résultats obtenus sur la base des articles scientifiques publiés depuis 2009.

La partie (C) présente mes perspectives de recherche déclinées en 3 axes dans la continuité des projets en cours.

A. Formation et évolution professionnelle

A.1 Curriculum vitae

Stéphane SAUVAGE

47 ans, Marié, 3 enfants

✉ stephane.sauvage@mines-douai.fr

☎ 03.27.71.26.16

💻 <http://sage.mines-douai.fr>

Enseignant-Chercheur

Spécialité : Physico-Chimie de l'atmosphère

Ecole des Mines de Douai, Institut Mines Telecom

Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)

Formation académique :

- 2008 **DOCTORAT de Physico-Chimie** de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL) Discipline Physico-chimie et Atmosphère – « Origine et comportement des composés hydrocarbonés non méthaniques en zone rurale » Thèse débutée en octobre 2005 et soutenue le 15 décembre 2008 – Mention très honorable
- 2001 **Diplôme d'INGENIEUR**, Génie des procédés – Mention TB – Conservatoire National des Arts et Métiers de Lille
- 1991 **DUT de mesures Physiques** (USTL)

Encadrement :

- 4 permanents : 2 ingénieurs et 2 techniciens supérieurs
- 5 thèses soutenues (co-)encadrées et 3 thèses en cours
- 1 master soutenu
- 5 post-doctorants et 2 en cours

Production scientifique

- 29 articles scientifiques dont 26 dans des journaux de rang A
- 2 participations à ouvrages internationaux
- 74 communications orales en conférences nationales et internationales
- 45 communications par poster
- 43 rapports techniques & contractuels
- 19 participations à projet (3 comme coordinateur)

Coordination

- Coordinateur de l'observatoire national **MERA/EMEP** (<http://ce.mines-douai.fr/pages/observatoire-mera>) (depuis 2012)
- Coordinateur du WP1 « Source apportement » du programme de recherche **MISTRALS/ChArMEx** (<https://charmex.lsce.ipsl.fr>) (depuis 2015)
- Référent français pour la partie « Reactive trace gases » du projet d'infrastructure européenne **ACTRIS** (<http://www.actris.eu/>) (depuis 2016)

Evolution professionnelle

Depuis 2009 : **Enseignant-Chercheur** Ecole des Mines de Douai (EMD), Institut Mines Telecom, Département SAGE
- Enseignant en Génie des procédés et Traitement statistique de la mesure
- Chercheur en physicochimie de l'atmosphère

2002-2008 **Ingénieur de Recherche** au Département Chimie & Environnement de l'EMD

1993-2001 : **Technicien de Recherche** au Département Chimie & Environnement de l'EMD

J'ai été recruté au département SAGE de l'Ecole de Mines de Douai (EMD) en 1993 en tant que Technicien de recherche pour assurer le suivi technique du réseau MERA et travailler au développement de méthodes de mesure (gaz et aérosols). A partir de 1996, j'ai suivi la formation continue du CNAM pour l'obtention en 2001 du diplôme d'Ingénieur en génie des procédés. C'est en tant qu'Ingénieur de recherche que j'ai continué à acquérir une forte expérience en métrologie des polluants atmosphériques notamment avec l'amélioration et la validation des méthodes ainsi que dans l'estimation des incertitudes de mesures. J'ai, par ailleurs, mis en place et obtenu l'accréditation COFRAC (2004) pour le laboratoire d'étalonnage de mélanges gazeux étalon tout en me formant et contribuant à l'application de techniques d'analyse de données comme les modèles orientés récepteurs. Ces compétences et mon implication grandissante dans différents travaux de recherche m'ont encouragé à un travail de thèse débutée en 2005 et soutenue en 2008. J'ai concouru en 2009 pour le poste d'Enseignant-Chercheur en Physico-chimie de l'Atmosphère que j'occupe actuellement.

Formations professionnelles significatives

- Ecole d'hiver en pédagogie de l'Institut Mines-Telecom, MEDIANE, 2016
- Formation à l'encadrement du projet Doctoral (ASCEO/CNRS), 2011
- Conduite de thèse en mode Projet (Consultant SUAIO), 2006
- Formation à la pédagogie – formation des formateurs, 4 modules (GRIF), 2006
- Analyse multi dimensionnelles & séries chronologiques (Sigma +), 2005
- Réseaux de neurones, (Sigma +) 2004
- Maîtrise des processus de mesure & Estimation des incertitudes (LNE), 2003
- Conduire l'épreuve d'entretien (PI conseil), 2002
- Gestion de projet (Consultant EMD), 2002
- Auditeur Qualité (LNE) 2001
- Compétences des laboratoires d'étalonnage et d'essais ISO/CEI 17025 (CHIMEPHY), 2001

A.2 Résumé de l'activité de recherche

Mes activités de recherche s'inscrivent dans l'axe caractérisation, sources et impacts des polluants du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Ecole des Mines de Douai. A la suite de mes travaux de thèse soutenue en 2008, ma thématique porte plus particulièrement sur l'étude des liens sources-récepteurs des polluants atmosphériques notamment basée sur des approches *dites* orientées récepteurs consistant en l'analyse statistique d'observations réalisées sur des sites représentatifs plus ou moins proches des sources. J'ai développé ces approches sur les **dépôts atmosphériques** mais plus spécifiquement sur celle des **Composés Organiques Volatils (COV)**. En partenariat avec une douzaine d'autres groupes de recherche français et internationaux, mon activité vise à répondre à trois objectifs scientifiques : ① **l'amélioration et l'évaluation des moyens d'observation de la composition chimique des polluants atmosphériques**, ② **l'identification des sources de polluants et l'évaluation de leur contribution** et ③ **l'analyse de l'évolution spatiale et temporelle des concentrations observées**.

① Par principe, les approches orientées récepteurs reposent sur des bases de données d'observations robustes. Ces observations sont issues de campagnes intensives réalisées spécifiquement dans le cadre de projets de recherche ou proviennent de programmes pérennes comme l'observatoire **MERA/EMEP** dédié au suivi de la pollution de fond et à longue distance, dispositif national comprenant 13 sites de mesures et dont je suis le responsable scientifique. La constitution et l'analyse objective de telles bases de données nécessitent le **développement spécifique de méthodes** comme pour la mesure des **COV** (Detournay et al, 2011, 2013) et, par ailleurs, **l'harmonisation et l'évaluation de la qualité des observations** allant de la détermination des incertitudes (Lequy et al 2016) à la rédaction de protocoles standardisés. Ces travaux et les compétences acquises m'ont amené à m'impliquer dans le projet d'infrastructure européenne de recherche **ACTRIS** en particulier comme référent français pour les **gaz réactifs**.

② La composition chimique des polluants gazeux et particulaires comprend des traceurs spécifiques de sources primaires, biogéniques ou anthropiques, ou de processus conduisant à la formation de polluants secondaires comme l'ozone ou les aérosols organiques secondaires. L'analyse statistique des observations permet **d'identifier des signatures de sources ou de processus** qui peuvent ensuite être étudiées en termes de contributions et d'impacts. L'attribution des sources à l'échelle urbaine (Gaimoz et al, 2011, Xiang et al, 2013 ; Salameh et al, 2014, 2015, 2016, Baudic et al, 2016, thèses en cours de A. Panapoulo) est un moyen d'**évaluation** unique **des inventaires d'émission** encore très incertains pour certains types de sources et certaines espèces. En outre, les analyses combinées des gaz et aérosols apportent des éléments d'intérêt pour l'étude de processus de formation de polluants secondaires en zone urbaine (Ait-Helal et al 2014) ou sur des sites insulaires (Michoud et al, en prep, Thèse en cours de Cécile Debevec). Une partie de ces travaux porte notamment sur l'étude du bassin méditerranéen dans le cadre du chantier MISTRALS/**ChArMEx** pour lequel j'assure **la coordination du volet « Attribution des sources »**.

③ Dans l'étude des relations entre sources et récepteurs, **l'analyse des tendances** est un moyen d'évaluation de l'efficacité des politiques de réduction des émissions mises en place. Outre les changements dans les émissions, les tendances traduisent aussi les évolutions des problématiques notamment dans un contexte de changement d'environnement (socio-économique et climatique). Certains indicateurs comme les concentrations en COV (Sauvage et al 2009, Waked et al 2016) ou les dépôts en sulfate (Sicard et al, 2007) ont des tendances étroitement liées aux tendances des émissions. D'autres sont liées aux émissions naturelles dont la variabilité doit être mieux documentée. En revanche, ces liens ne sont pas linéaires entre émissions de précurseurs et les concentrations en polluants secondaires comme l'ozone (Joint Report of the EMEP TFMM, 2016) ou les dépôts de nitrate et d'ammonium (Pascaud et al, 2016a). En outre, les tendances observées peuvent être contrastées suivant les régions. La compréhension des déterminants de ces tendances reste cruciale notamment pour proposer des projections des évolutions de ces indicateurs compte tenu des émissions et des scénarios possibles de changement climatique (Pascaud et al 2016b).

Soutenues

1. **A. DETOURNAY**, Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural : du développement météorologique à l'impact sur la chimie atmosphérique, ED SMRE, USTL, Financement: CIFRE : TERA ENVIRONNEMENT, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrant : S. Sauvage (50%), soutenue le 07/07/2011, Devenir professionnel : Responsable des études chez Atmo Franche Comté
2. **Y. XIANG**, Analyse dynamique en champ proche de la contribution des sources de composés organiques volatils, en région urbaine sous influence industrielle, ED SMRE, USTL, ULCO, Dunkerque, France, Financement : Syndicat Mixte de la Côte d'Opale, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge et Pr Hervé Delbarre, Encadrant : S. Sauvage (50%), 14/12/2011, Devenir professionnel : Post Doctorant à l'université de Pékin
3. **W. AÏT HELAL**, Le carbone organique réactif gazeux dans l'atmosphère polluée de la mégapole parisienne : sources, variabilité et impact sur l'aérosol organique secondaire, ED SMRE, USTL, Financement : ADEME/Ecole des Mines de Douai, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrants : S. Sauvage (50%), A. Borbon (LISA), soutenue 17/06/2013, Devenir professionnel : Post Doctorante Icare à Orléans
4. **A. PASCAUD**, Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection, ED SMRE, USTL, Financement: Ecole des Mines de Douai, Directeur de thèse : Pr P. Coddeville, Encadrant : S. Sauvage (80%), soutenue le 14/06/2013, Devenir professionnel : Ingénieur de recherche Ecole des Mines de Douai
5. **T. SALAMEH**, Sources d'émissions du carbone organique gazeux à Beyrouth, co-tutelle ED SMRE, USTL et Université Saint-Joseph de Beyrouth (USJ), Financement: Armines/ CNRS Libanais, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge, C. Afiff (USJ), Encadrant : S. Sauvage (50%) 14/11/2014, Devenir professionnel : Post-Doctorante au LISA, Créteil, puis Ecole des Mines de Douai.

En cours

1. **D. M. BARROS DE OLIVEIRA**, Identification des principales sources et origines géographiques des PM10 dans le nord de la France, ED SMRE, USTL, Financement : INERIS/Mines Douai, Directrice de thèse : V. Riffault, Encadrants : O. Favez (INERIS), E. Perdrix, S. Sauvage (30%), 2013-2016, soutenance prévue le 23 janvier 2017.
2. **C. DEBEVEC**, Identification des déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux dans le bassin Méditerranéen Est, ED SMRE, USTL, Financement : Mines Douai, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrants : S. Sauvage (50%), V. Gros (LSCE) 2014-2017
3. **A. PANOPOULOU**, VOC source apportionment and emission inventory evaluation over the great Athens, Co-tutelle ED SMRE, USTL, Université d'Heraklion, Crètes, Financement : ARMINES/National observatory of Athens, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge et Pr N. Mihalopoulos, Encadrants : S. Sauvage (50%), V. Gros (LSCE), 2016-2019
4. **K. MERMET** Caractérisation physico-chimique et réactivité d'espèces biogéniques sur un site de mesure, en forêt des Landes : impacts sur la qualité de l'air Financement : ADEME/Ecole des Mines de Douai, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge, Prof. E. Villenave(EPOC), Encadrants : S. Sauvage (50%), S. Dusanter, E. Peraudin (EPOC), 1^{er} novembre 2016-2019

Projets de recherche

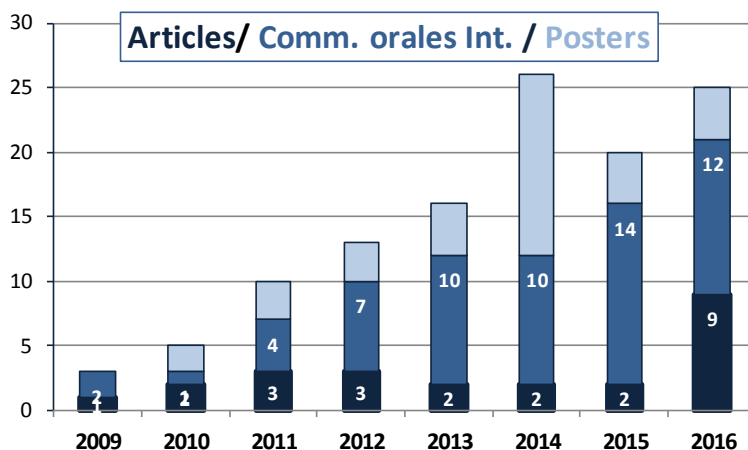
- **ChArMEx** The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, CEA, + partenaires (coordinateur du WP1 « Source apportement depuis 2015) MISTRALS, 2010-2020
- **DEMO**, Mesure du dépôt atmosphérique et validation de sa représentation dans les modèles régionaux, Partenaires LISA, MD, IRSN, LA, LOV, CEREGE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2012
- **SESAME** (coordinateur), 20 ans de mesure des retombées atmosphériques en France, Partenaires MD, ECOLAB, ONF, Météo France, EMSE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2013
- **CARBOSOR**, Sources et réactivité du carbone organique gazeux dans les panaches de pollution continentaux, Partenaires LISA, MD, CERE, LSCE, PRIMEQUAL Pollution longue Distance 2010-2013
- Coordinated atmospheric measurements in France during the **EMEP winter campaign**, Partenaires : MD, LSCE, LGGE, LAMP, ICARE, ADEME 2012-2013
- Coordinated atmospheric measurements in France during the **EMEP summer campaign**, Partenaires : LGGE, MD, LSCE, LAMP, ICARE, ANDRA, ADEME 2012-2013
- **MINOVOC**, Measurement Improvements for moNitoring of OVOCs (coordinateur) ACTRIS/TNA, 2013
- **NOXMINES**, NOx Measurement Improvement in FreNch EMEP Sites, (coordinateur) ACTRIS/TNA, 2013
- « Cartographie des sources locales et longue distance à l'origine des dépassements des valeurs limites journalières en PM10 dans le Nord – Pas-de-Calais », DREAL NPdC, MD, Atmo NPdC, 2013-2015
- **TRANSEMED** (TRANsPort Emissions and Mitigation in the East meDiterranean), Partenaires : LISA, MD, USJ, AIBU, Cyl, Univ of Cairo, MISTRALS/ENVI-MED 2014-2015
- **CyAr**, Cyprus Aerosols and Gas Precursors, Partenaires LSCE, MD, LAMP, LISA, LA, NOA, USJ, MISTRALS/ENVI-MED, 2015-2016
- **INFRA-ATMO**, Structuration de la composante nationale d'une Infrastructure de recherche pour les sciences atmosphériques, LGGE, 10 partenaires incl MD, ANR 2014-2016
- Dispositif **BRAMM** – interprétation des données issues des quatre campagnes du dispositif BRAMM (1996, 2000, 2006, 2011), Museum National d'histoire Naturelle, MD, ADEME, 2014-2016
- **CLIMIBIO**, Changement climatique, dynamique de l'atmosphère et impacts sur la biodiversité et la santé humaine, partenaires PC2A, Université Lille 1, Université Lille 2, Université du Littoral Côte d'Opale, MD, CNRS, INSERM, CNES, IFPEN, DGAC, CPER, 2014-2020
- **ACTRIS2**, Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure , + de 30 partenaires, ACTRIS2, H2020 2015-2019
- **SOERE ATMOS**: the Atmospheric Short---Lived Climate Forcers Observing, LMD, IPSL, LOA, LaMP, MD et autres partenaires, AllEnvi, 2016
- **ARCHIMEDES**, AiR and Climate Health Impact in the MEDiterranean Eastern and Southern regions: Preparation, LSCE, MD, DELPLAZIO, INERIS, Cyl, ITU, AIBU, USJ, Univ of Bejaia, INSERM, AMSE, MISTRALS/ENVI-MED, 2016-2017,
- **DEPEX**, DEPosition Intercomparison EXperiment in Agia Marina (Cyprus), MD, LA, LISA ACTRIS2/TNA, 2016
- **AmP'Air** – Amélioration de la représentation des émissions agricoles d'AMmoniac pour une meilleure Prévision de la qualité de l'AIR en France, Partenaires INRA, MD, INERIS, CNRS, Météo France, PRIMEQUAL Agriculture et qualité de l'air, 2016-2018

Principales collaborations

1. **LISA**, CNRS, Institute Pierre Simon Laplace (IPSL), University of Paris Est Créteil, V. Michoud, JF Doussin, G. Bergametti, B. Laurent, Projets DEMO, CARBOSOR, CHaRMEx
2. **LSCE**, Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ, CEA/Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France, V. Gros, F. Dulac, Projets CyAr, ACTRIS, Co-encadrements de thèses, Projet ChArMEx
3. **LaMP**, CNRS, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, projets ChArMEx/TRANSMED, ACTRIS, SOERE ATMOS, A. Borbon, K. Sellegri, A. Colomb
4. **LCE**, CNRS, Université d'Aix Marseille, LCE, Marseille, N. Marchand, projet ChArMEx,
5. **LGGE**, CNRS, P. Laj, JL Jaffrezo, projets EMEP intensif, ACTRIS2, ACTRIS PPP, ACTRIS-FR
6. **OASU-EPOC**, CNRS, Université de Bordeaux, Talence, France, E. Villenave, E. Peraudin, projet Landex
7. **INERIS**, Verneuil en Alatte, France, Projet Amp'Air, TFMM EMEP, LCSQA, Projet PM10 NPdC A. Colette, E. Léoz, O. Favez
8. National Observatory of Athens (**NOA**), Athènes, Grèce, N. Mihalopoulos, E ; Liakalou, Thèse en co-tutelle
9. **Université de Crète**, Department of Chemistry, Heraklion, Crète, Grèce, N. Mihalopoulos, Projet ACTRIS, Thèse en co-tutelle (A. Panapoulo)
10. Faculté des Sciences, Université Saint Joseph de Beirut (**USJ**), Liban, C. AFFIF, Projets ChArMEx/TRANSEMED, CyAr, Thèse co-tutelle (T. Salameh)
11. Abant Izzet Baysal University (**AIBU**), Bolu, Turkey, F. Otzturk, Projet ChArMEx/TRANSEMED
12. Cyprus Institute (**CyI**), Nicosie, Chypre, J. Sciare, Projets CyAr, ChArMEx
13. **EMPA**, The Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Zurich, Suisse, S. Reiman, projets ACTRIS
14. Meteorological observatory Hohenpeissenberg, **DWD**, Deutcher Wetterdienst, Allemagne, C. Plass-Düelmer, A. Claude-Werner, projets ACTRIS

Production scientifique

Cette partie présente l'ensemble des publications et communications pour lesquelles je suis (co)-auteur. La figure ci-après montre l'évolution de la production scientifique depuis 2009. En termes d'indicateurs bibliométriques, je totalise 29 publications dont 26 dans des revue de rang A avec un h_{index} de 9 et un score sur Research Gate de 29,31. Au regard de l'avancement des articles soumis et en préparation, je prévois un minimum de 6 publications (rang A) en 2017.



Liste des communications, articles, présentations orales et posters

Liste des Publications

1. A. CHARRON, H. PLAISANCE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, J. GUILLEMINOT, Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation, *Science of the Total Environment*, Vol 223, pp 53-63, 1998
2. H. PLAISANCE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, R. GUILLERMO, A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors, *Environmental Monitoring & Assessment*, Vol 51, pp 657-671, 1998
3. A. CHARRON, H. PLAISANCE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, R. GUILLERMO, A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France, *Atmospheric Environment*, N°34, pp 3665-3674, 2000
4. CHARRON, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, J.-C. GALLOO, R. GUILLERMO, Possible sources areas and influential factors for sulphur compounds in Morvan, *Atmospheric Environment*, N°35, pp 1387-393, 2001
5. P. SICARD, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, J.-C. GALLOO, Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990-2003 period, *Water Air and Soil Pollution*, Vol 7, N°1-3, pp 49-58, 2007. DOI: 10.1007/s11267-006-9093-7
6. **S. SAUVAGE**, H. PLAISANCE, N. LOCOGE, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, *Atmospheric Environment*, Vol 43, N°15, pp 2430-2441, 2009. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.001
7. **S. SAUVAGE**, C. GAIMOZ, F. TROUSSIER, V. GROS, N. LOCOGE, Évaluation des contributions des différentes sources aux teneurs en Composés Organiques Volatils en atmosphère urbaine par l'utilisation de deux modèles sources-récepteur (PMF et CMB), *Pollution Atmosphérique, Spécial*, pp 121-130, 09/2010
8. **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Identification et contribution des sources de HCNM en zone rurale, *Pollution Atmosphérique, Spécial*, pp 131-142, 09/2010
9. A. DETOURNAY, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, V. GAUDION, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, P. KALUZNY, J.-C. GALLOO, Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of long chain alkanes, long chain carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas, *Journal of Environmental Monitoring*, Vol 13, N°4, pp 983-990, 2011. DOI: 10.1039/C0EM00354A
10. C. GAIMOZ, **S. SAUVAGE**, V. GROS, F. HERMANN, J. WILLIAMS, N. LOCOGE, O. PERRUSSEL, B. BONSANG, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, J. SCIARE, Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II : source apportionment using positive matrix factorisation, *Environmental Chemistry*, Vol 8, N°1, pp 91-103, 2011. DOI: 10.1071/EN10067

11. V. GROS, C. GAIMOZ, F. HERRMANN, T. CUSTER, J. WILLIAMS, B. BONSAING, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, J. SCIARE, Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I : qualitative analysis, *Environmental Chemistry*, Vol 8, N°1, pp 74-90, 2011. DOI: 10.1071/EN10068
12. C. DOLGOROUKY, V. GROS, R. SARDA-ESTEVE, V. SINHA, J. WILLIAMS, N. MARCHAND, **S. SAUVAGE**, L. POULAIN, J. SCIARE, B. BONSAING, Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign , *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 12, N°20, pp 9593-9612, 2012. DOI: 10.5194/acp-12-9593-2012
13. V. MICHOU, A. KUKUI, M. CAMREDON, A. COLOMB, A. BORBON, K. MIET, B. AUMONT, M. BEEKMANN, R. DURAND-JOLIBOIS, S. PERRIER, P. ZAPF, G. SIOUR, W. AIT-HELAL, N. LOCOGE, **S. SAUVAGE**, C. AFIF, V. GROS, M. FURGER, G. ANCELLET, J. DOUSSIN, Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 12, N°24, pp 11767-12312, 2012. DOI: 10.5194/acp-12-11951-2012
14. Y. XIANG, H. DELBARRE, **S. SAUVAGE**, T. LEONARDIS, M. FOURMENTIN, P. AUGUSTIN, N. LOCOGE, Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area, *Environmental Pollution*, Vol 162, pp 15-28, 2012. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.10.012
15. A. DETOURNAY, **S. SAUVAGE**, V. RIFFAULT, A. WROBLEWSKI, N. LOCOGE, Source and behaviour of isoprenoid compounds at a southern France remote site, *Atmospheric Environment*, Vol 77, pp 272-282, 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.041
16. A. WAKED, C. SEIGNEUR, F. COUVIDAT, Y. KIM, K. SARTELET, C. AFIF, A. BORBON, P. FORMENTI, **S. SAUVAGE**, Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut during summer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 13, pp 5873-5886, 2013. DOI: 10.5194/acpd-13-5873-2013
17. W. AIT-HELAL, A. BORBON, **S. SAUVAGE**, J. DE GOUW, A. COLOMB, V. GROS, F. FREUTEL, M. CRIPPA, C. AFIF, U. BALTENSBERGER, M. BEEKMANN, J. DOUSSIN, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, M. LOPEZ, V. MICHOU, K. MIET, S. PERRIER, A. PREVOT, J. SCHNEIDER, G. SIOUR, P. ZAPF, N. LOCOGE, Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation , *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 14, pp 10439-10464, 2014. DOI: 10.5194/acp-14-10439-2014
18. T. SALAMEH, C. AFIF, **S. SAUVAGE**, A. BORBON, N. LOCOGE, Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 21, N°18, pp 10867-10877, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2978-5
19. C. C. HOERGER, A. CLAUDE, C. PLASS-DULMER, S. REIMANN, E. ECKART, R. STEINBRECHER, J. AALTO, I. ARDUINI, N. BONNAIRE, J. CAPE, A. COLOMB, R. CONNOLLY, J. DISKOVA, P. DUMITREAN, C. EHLERS, V. GROS, H. HAKOLA, M. HILL, J. R. HOPKINS, J. JAGER, R. JUNEK, M. KAJOS, D. KLEMP, M. LEUCHNER, A. C. LEWIS, N. LOCOGE, M. MAIONE, D. MARTIN, K. MICHL, E. NEMITZ, S. O'DOHERTY, P. PEREZ BALLESTA, T. M. RUUSKANEN, **S. SAUVAGE**, N. SCHMIDBAUER, T. G. SPAIN, E. STRAUBE, M. VANA, M. K. VOLLMER, R. WEGENER, A. WENGER, ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks, *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol 8, pp 2715–2736,, 2015. DOI: 10.5194/amt-8-2715-2015
20. T. SALAMEH, **S. SAUVAGE**, C. AFIF, A. BORBON, T. LEONARDIS, J. BRIOUDE, A. WAKED, N. LOCOGE, Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics, *Environmental Chemistry*, Vol 12, N°3, pp 316-328, 2015. DOI: 10.1071/EN14154
21. T. SALAMEH, **S. SAUVAGE**, C. AFIF, A. BORBON, N. LOCOGE, Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East : local and global perspectives, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 16, pp 3595–3607, 2016. DOI: 10.5194/acp-16-3595-2016
22. A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, M. NICOLAS, L. CROISE, A. MEZDOUR, A. PROBST, Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France, *Atmospheric Environment*, 2016. DOI: doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.019
23. A. WAKED, **S. SAUVAGE**, A. BORBON, J. GAUDUIN, C. PALLARES, M. P. VAGNOT, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, *Atmospheric Environment*, 2016, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.059
24. J. VINCENT, B. LAURENT, R. LOSNO, E. BON NGUYEN, P. ROULLET, **S. SAUVAGE**, S. CHEVALLIER, P. CODDEVILLE, N. OUBOULMANE, A. G. DI SARRA, A. TOVAR-SANCHEZ, D. SFERLAZZO, A. MASSAMET, S. TRIQUET, R. MORALES-BAQUERO, M. FORNIER, C. COURSIER, K. DESBOEUF, F. DULAC, and G. BERGAMETTI, Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and South-East of France, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, doi:10.5194/acp-16-8749-2016
25. E. LEQUY, **S. SAUVAGE**, X. LAFFRAY, S. GOMBERT-COURVOISIER, A. PASCAUD, L. GALSOMIES and S. LEBLOND, Assessment of uncertainty of trace metal and nitrogen concentrations in mosses associated with sampling, sample preparation and chemical analysis based on four French surveys, *Ecological Indicators*, 2016, doi:10.1016/j.ecolind.2016.06.046.

26. A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, C. PAGE¹, O. ROUSTANT², A. PROBST³, M. NICOLAS⁴, L. CROISE⁴, A. MEZDOUR⁵, P. CODDEVILLE, Composition chimique des dépôts atmosphériques à l'horizon 2020-2040, La météorologie, N°92, pp 57-65, 2016
27. A. BAUDIC, V. GROS, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, O. SANCHEZ, R. SARDA-ESTEVE, C. KALOGRIDIS, J. PETIT, N. BONNAIRE, D. BAISNEE, O. FAVEZ, A. ALBINET, J. SCIARE, B. BONSANG, Seasonal variability and source apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmospheric Chemistry and Physics, Vol 16, pp 11961-11989, 2016. DOI: 10.5194/acp-16-11961-2016
28. T. SALAMEH, A. BORBON, C. AFIF, **S. SAUVAGE**, T. LEONARDIS, C. GAIMOZ, N. LOCOGE, Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon: new observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, Atmos. Chem. Phys. Discuss., pp1-32, 2016, 10.5194/acp-2016-543
29. N. ZANNONI, V. GROS, R. SARDA-ESTEVE, C. KALOGRIDIS, V. MICHOU, S. DUSANTER, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, A. COLOMB, B. BONSANG, Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean basin, Atmos. Chem. Phys. Discuss., pp1-28, 2016, 10.5194/acp-2016-684

Communications invitées

1. **S. SAUVAGE**, A. PASCAUD, A. WROBLEWSKI, M. NICOLAS, L. CROISE, P. CODDEVILLE, 20 ans de mesures des dépôts atmosphériques acidifiants et eutrophisants en France, Séminaire RENECOFOR de l'ONF, Oléron, 21-22 Mars 2012
2. **S. SAUVAGE**, A. BORBON, C. AFIF, T. SALAMEH, A. WAKED, N. LOCOGE, E. PERDRIX, V. MICHOU, A. PASCAUD, L. ALLEMAN, T. DELAUNAY, O. FAVEZ, J. SCIARE, N. MARCHAND, Receptor modelling studies to support source apportionment and evaluation emission inventory, Workshop CHARMEX/TRANSEMED, Istanbul, Turquie, September 14-16, 2015
3. **S. SAUVAGE**, A. PASCAUD, A. WAKED, E. LEQUY, S. LEBLOND, M. NICOLAS, A. MEZDOUR, O. ROUSTANT, N. LOCOGE, P. CODDEVILLE, Evolution des niveaux de fond de polluants atmosphériques observés en France, Journée d'étude du CITEPA: Emissions de polluants et qualité de l'air des relations complexes, Paris, 5 avril 2016

Communications avec actes dans congrès international

1. A. CHARRON, H. PLAISANCE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, A receptor-oriented model to establish source receptor relationships for acidic species in precipitations in Morvan, France, Proceedings of Eurotrac Symposium 98, Garmish Partenkirchen, march 1998
2. H. PLAISANCE, A. CHARRON, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, A model to examine the source-receptor relationships for acid precipitation in Morvan, France, Papers of 11 th world clean air and environment congress, Durban, september 1998, Vol 2, N°7A-5
3. A. CHARRON, H. PLAISANCE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, R. GUILLERMO, A methodology for examining the long-range transport and the source-receptor relationships for acidic pollutants - Advances in Air Pollution, Proceedings of seventh international conference on Air Pollution, San Francisco, 27-29th July 1999, Vol VII, pp 395-404, Ed. Wessex Institute of Technology, ISBN: 1-85312-693-4
4. P. SICARD, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, J.-C. GALLOO, Trends in precipitation chemistry at rural stations in France over the period 1990-2003, Acid rain 2005, 7th International Conference on Acid Deposition, Prague, Czech Republic, 12-17th June 2005
5. P. SICARD, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, J.-C. GALLOO, Trends surface ozone background levels at rural stations in France over the 1995-2003 period, 1st ACCENT - Symposium "the changing chemical climate of the atmosphere", Urbino (Italy), 12-16th September 2005
6. P. SICARD, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, J.-C. GALLOO, Annual and seasonal trends surface ozone background levels at rural French monitoring stations over the 1995-2003 period, European Geosciences Union, general assembly 2006, Vienna, Austria, 2-7 April 2006, Ed. Proceedings
7. **S. SAUVAGE**, H. PLAISANCE, N. LOCOGE, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Source identification and apportionment of non-methane hydrocarbons compounds in rural area in France, 14th IUPPA World Congress, Brisbane (Australia), 9-13th September 2007
8. **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Trends and source identification of non methane hydrocarbons (NMHC) concentration in rural area in France, Air Pollution 2007, Algarve (Portugal), 22-25th April 2007, Vol 15, Ed. Wessex Institute of Technology, ISBN: 978-1-84564-067-5
9. A. DETOURNAY, N. LOCOGE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, P. KALUZNY, Measurement of NMHCs and Oxygenated VOCs as potential precursors for SOAs at a remote site, 17th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution, Tallin (Estonia), 22-24th June 2009, pp 480pp, Ed. Wessex Institute of Technology, ISBN: 1-84564-195-5
10. V. GROS, C. GAIMOZ, B. BONSANG, F. HERMANN, J. WILLIAMS, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, O. D'ARGOUES, R. SARDA-ESTEVE, J. SCIARE, H. CACHIER, P. WANG, J. BAI, Source apportionments studies in Paris and Beijing based on volatile organic compounds aerosol measurements, 7th International Conference on Air Quality - Science and Application, Istanbul, Turkey, 24-27 March 2009
11. A. COLOMB, C. GAIMOZ, K. SELLEGRI, J. PICHON, D. PICARD, M. RIBEIRO, L. BOUVIER, P. LAJ, R. DELMAS, F. GHEUSI, Y. MEYERFELD, J.-M. COUSIN, J.-L. ATTIE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, E. TISON, Variability of ozone (O₃), carbon monoxide (CO), sulphur dioxide (SO₂), nitrogen oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂) at the Puy de Dôme research station (France, 1465m a.s.l.) for the period 1995-2010, European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2011, Vienna, Austria, April 03-08, 2011
12. V. GROS, A. BORBON, N. MARCHAND, **S. SAUVAGE**, A. COLOMB, O. PERUSSEL, W. AIT-HELAL, M. LOPEZ, C. DOLGOROUKY, C. GAIMOZ, B. ROUSSEL, N. BONNAIRE, N. LOCOGE, B. BONSANG, Atmospheric VOCs variability and sources in Paris during the summer and winter MEGAPOLI campaigns, Symposium final MEGAPOLI, Paris, 26-28 septembre 2011
13. **S. SAUVAGE**, A. PASCAUD, O. ROUSTANT, C. PAGE, L. CROISE, A. MEZDOUR, P. CODDEVILLE, Atmospheric deposition monitoring in France: spatial and temporal trends, Atmospheric deposition workshop : processes and Environmental Impacts, Trieste (Italy), May 21-25, 2012
14. **S. SAUVAGE**, S. LEBLOND, P. CODDEVILLE, Quantifying Uncertainty of Elements Concentration in Mosses, 6th International Workshop on Biomonitoring of Atmospheric Pollution, Çeşme- İzmir, Turkey, October 15-19, 2012

15. F. DULAC¹, J. SCIARE¹, J. NICOLAS¹, J. PETIT¹, E. HAMONOU¹, M. RAMONET¹, G. ROBERTS², T. BOURRIANNE², M. MALLET, V. PONT, D. LAMBERT, J. LEON, F. GHEUSI, G. ATHIER, L. FLEURY, H. FERRE, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, E. TISON, A. COLOMB, J. PICHON, K. SELLEGRI, F. BORDIER, G. GRIGNION, J.-L. SAVELLI, P. GOLOUB, T. PODVIN, D. TANRE, I. JANKOWIAK, B. LAURENT, R. LOSNO, The new Mediterranean background monitoring station of Erso, Cape Corsica : A long term Observatory component of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx) , European Geosciences Union General Assembly 2013, Vienna, Austria, 07–12 April 2013
16. D. LAMBERT, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, CORSICA Atmospheric Observatory: Intense activities in 2012 in the frame of HyMeX and ChArMEx, European Geosciences Union General Assembly 2013 | , Vienna, Austria, 07–12 April 2013
17. M. BEEKMANN, B. LAURENT, A. BORBON, A. COLETTE, P. DURAND, P. FORMENTI, E. FRESNEY, V. GROS, C. JAMBERT, N. MARCHAND, K. SARTELET, **S. SAUVAGE**, J. SCIARE, K. SELLEGRI, A. ARMENGAUD, P. KERMEN, E. HAMONOU, F. DULAC, A modelling perspective of the summer 2013 CHARMEX chemistry intensive campaign : origin of photo-oxidant and aerosol formation, European Geosciences Union General Assembly 2014 - EGU2014 , Vienna, Austria, 27 April – 02 May 2014
18. A. PASCAUD, E. PERDRIX, L. ALLEMAN, **S. SAUVAGE**, T. DELAUNAY, Determination of Local and Remote Sources Areas of PM₁₀ In Northern France, AAAR 33rd Annual Conference, Orlando, Florida, USA, October 20-24, 2014
19. T. SALAMEH, **S. SAUVAGE**, C. AFIF¹, A. BORBON², N. LOCOGE, Composition and source apportionment of Non-Methane Volatile Organic Compounds (NMVOCs) in Beirut, Lebanon , Air Quality Conference 2014 , Garmisch - Partenkirchen (Allemagne), 24-28 march, 2014
20. A. SETYAN, V. CRENN, V. RIFFAULT, J. JAFFREZO, A. WAKED, **S. SAUVAGE**, J. BESOMBES, J. PETIT, O. FAVEZ, T. LEONARDIS, J. SCIARE, N. LOCOGE, Characterization of sources and processes of organic aerosols sampled at Revin, France, during the EMEP 2012 summer campaign, Air Quality Conference 2014, Garmisch - Partenkirchen (Allemagne), 24-28 march, 2014
21. J. VINCENT, B. LAURENT, G. BERGAMETTI, R. LOSNO, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, F. DULAC, Mineral dust deposition in Western Mediterranean basin, European Geosciences Union General Assembly 2014 - EGU2014, Vienna, Austria, 27 April – 02 May 2014
22. A. BORBON, T. SALAMEH, C. AFIF, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, A. WAKED, A. BAUDIC, V. GROS³, F. OZTURK, M. KELES, P. DOMINUTTI, T. NOGUEIRA, A. FORNARO, Analyzing the spatial and temporal variability of the composition of anthropogenic VOC urban emissions from observations : a basis for the CMIP historical emission inventory , GEIA (Global Emissions Initiative) Conference , Beijing, China, November 18,th 2015
23. V. MICHOU, A. PASCAUD, E. PERDRIX, L. ALLEMAN, **S. SAUVAGE**, T. DELAUNAY, Identification of potential source areas of PM₁₀ in northern France, EAC European Aerosol Conference 2015, Milan, Italy, September 6-11, 2015
24. D. OLIVEIRA, O. FAVEZ¹, **S. SAUVAGE**, E. PERDRIX, V. RIFFAULT, Identification of the main sources of PM₁₀ impacting the north of France, EAC European Aerosol Conference 2015 , Milan, Italy, September 6-11, 2015
25. A. PASCAUD, A. PROBST, M. NICOLAS, A. MANSAT, L. CROISE, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, Impact of base cation deposition trends on exceedances of critical load of acidity in French forests, IUFRO 2015 : Global Challenges of Air Pollution and Climate Change to Forests, Nice, France, June 2-5, 2015
26. A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, A. PROBST, A. MANSAT, M. NICOLAS, L. CROISE, A. MEZDOUR, Long term trends in atmospheric deposition across France: drivers, forecasts and impacts, 9th International Acid Rain Conference 2015, Rochester (USA), October 1-23, 2015
27. L. ALLEMAN, P. CODDEVILLE, S. CRUNAIRE, S. DUSANTER, N. LOCOGE, F. MATHE, E. PERDRIX, N. REDON, V. RIFFAULT, **S. SAUVAGE**, F. THEVENET, A. TOMAS, M. VERRIELE, J.-L. WOJKIEWICZ, Formation, origin, fate and health impact of atmospheric pollutants : A few perspectives, Scientific Workshop on Environmental friendly technologies for reducing and controlling the GHG emission from human activities (EftechGHG), Jakarta, Indonesia, March 11-12, 2015
28. **S. SAUVAGE**, V. MICHOU, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, J. SCIARE, N. MARCHAND, H. LANGLEY DEWITT, N. LOCOGE, Source apportionment of VOCs and aerosols at Cap Corsica during the ChArMEx field campaign, EGU European Geosciences Union - General Assembly 2015, Vienna, Austria, April 12–17, 2015
29. J. SCIARE, F. DULAC, V. CRENN, E. HAMONOU, N. BONNAIRE, D. BAISNEE, J. NICOLAS, V. PONT, D. LAMBERT, F. GHEUSI, M. MALLET, E. TISON, **S. SAUVAGE**, T. BOURRIANNE, G. ROBERTS, A. COLOMB, J. PICHON, K. SELLEGRI, J.-L. SAVELLI, Two years of near real-time observations of the chemical composition of submicron aerosols in Cape Corsica obtained by Q-ACSM , EGU European Geosciences Union - General Assembly 2015, Vienna, Austria, April 12–17, 2015
30. T. SALAMEH, A. BORBON, C. AFIF, **S. SAUVAGE**, T. LEONARDIS, A. WAKED, N. LOCOGE, Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in the city of Beirut, Lebanon : new observational constraints for VOC/OVOC emission evaluation in the Middle East region with a focus on road transport sector , Workshop CHARMEX/TRANSEMED, Istanbul, Turquie, September 14-16, 2015
31. A. BORBON, T. SALAMEH, C. GAIMOZ, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, F. OZTURK, B. CETIN, M. KELES, C. AFIF, Urban atmospheric pollution in the Eastern Mediterranean : lessons from the TRANSEMED initiative , European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria, April 17–22, 2016
32. A. CHOLAKIAN, M. BEEKMANN, G. SIOUR, I. COLL, A. COLETTE, V. GROS, N. MARCHAND, J. SCIARE, A. COLOMB, F. GHEUSI, **S. SAUVAGE**, A modeling perspective of the ChArMEx intensive campaign: origin of photo-oxidant and organic aerosol formation, European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria , April 17–22, 2016
33. E. LEQUY, **S. SAUVAGE**, X. LAFFRAY, S. GOMBERT-COURVOISIER, A. PASCAUD, L. GALSOMIES, S. LEBLOND, Assessment of uncertainty of trace metal and nitrogen concentrations in mosses associated with sampling, samples preparation and chemical analysis based on four French surveys, 29th Task Force Meeting of the ICP Vegetation, Dubna, Russia, February 29-March 4, 2016
34. A. PANOPOULOU, E. LIAKAKOU, B. PSILOGLOU, V. GROS, B. BONSANG, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, M. LIANOU, E. GERASOPOULOS, N. MIHALOPOULOS, Non Methane Hydrocarbons (NMHCs) at the centre of Athens: variability and relative contribution of traffic and wood burning, European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria , April 17–22, 2016
35. J. SCIARE, M. PIKRIDAS, S. KLEANTHOUS, A. APOSTOLOU, M. ARGYRIDES, D. BAISNEE, S. BEZANTAKOS, G. BISKOS, B. BONSANG, T. BOURRIANNE, R. CALMER, A. CULOT, C. DEBEVEC, F. DULAC, V. GAUDION, P. GOLOUB⁷, V. GROS, E. HAMONOU, I. JANKOWIAK, C. KELESHIS, N. LOCOGE, M. MALLET, N. MIHALOPOULOS, D. PICARD, G. ROBERTS, R. SARDA-ESTEVE, **S. SAUVAGE**, K. SELLEGRI, M. VREKOUSIS, The Agia Marina Xyliatou Observatory: A remote supersite in Cyprus to monitor changes in the atmospheric composition of the Eastern Mediterranean and the Middle East, European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria , April 17–22, 2016
36. A. WAKED, T. SALAMEH, **S. SAUVAGE**, C. AFIF, O. SANCHEZ, A. BORBON, N. LOCOGE, Multiyear (2005-2013) source apportionment of VOC's in Paris by means of the PMF model: comparison to results obtained for Beirut in summer 2011 and winter 2012, 22nd Conference of the Lebanese Association for the Advancement of Sciences (LAAS), Holy Spirit University of Kaslik (USEK), Kaslik, Lebanon, April 14-15, 2016

Communications avec actes dans congrès national :

1. N. LOCOGE, S. SAUVAGE, H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Identification et contribution des sources de HCNM en zone rurale , Pollution atmosphérique : Retour aux sources, Marseille, 23/09/2010
2. A. PASCAUD, O. ROUSTANT, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, Un modèle de régression pour données censurées de retombées atmosphériques, Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication pour l'Environnement (STIC & ENVIRONNEMENT 2011), Saint Etienne, 11-13 mai 2011
3. D. OLIVEIRA, E. PERDRIX, O. FAVEZ, S. SAUVAGE, L. ALLEMAN, R. AUJAY, B. ROCQ, V. RIFFAULT, Identification des principales sources de PM10 impactant le nord de la France : Résultats préliminaires pour un site urbain à Nogent-sur-Oise, 30ème Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 27-28 janvier 2015

Communications orales sans actes dans un congrès international ou national

1. W. AIT-HELAL, S. SAUVAGE, A. BORBON, N. LOCOGE, VOCs in Paris suburban area inferred from SIRTa observations during the MEGAPOLI campaigns, Logistic information for the MEGAPOLI campaign meeting, Villigen PSI, Switzerland , April 26-29, 2011
2. N. LOCOGE, J. ROUKOS, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, on-line OVOCs measurements in ambient air (by TD-GC-FID/MS) , ACTRIS NA4 Data, QA/QC and round-robin workshop, Hohenpeissenberg, Germany , 18-22 June 2012
3. S. SAUVAGE, N. LOCOGE, Off-line measurements of NMHC and OVCS , ACTRIS NA4 Data, QA/QC and round-robin workshop, Hohenpeissenberg, Germany , 18-22 June 2012
4. J. SCIARE, J. NICOLAS, F. DULAC, V. GROS, J. PETIT, E. HAMONOU, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, E. TISON, A. COLOMB, E. FRESNEY, L. BOUVIER, J. PICHON, T. BOURRIANNE, G. ROBERTS, M. MALLET, Cape Corsica Summer 2012 campaign , Charmex 3rd international workshop, Cargèse, France , november 5 to 9, 2012
5. N. LOCOGE, Y. XIANG, S. SAUVAGE, H. DELBARRE, P. AUGUSTIN, M. FOURMENTIN, T. LEONARDIS, Etude dynamique en champ proche des COV en région urbaine sous influence industrielle, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 23 novembre 2012
6. S. SAUVAGE, V. GROS, A. COLOMB, N. LOCOGE, B. BONSANG, V. JACOB, T. LEONARDIS, N. BONNAIRE, L. BOUVIER, French VOC background monitoring network as result of ACTRIS/EMEP programs , 2nd ACTRIS General Meeting, Stresa (Lago Maggiore), Italy, 4-6 June 2012
7. S. SAUVAGE, S. LEBLOND1, X. LAFFRAY1, P. CODDEVILLE, Quantifying uncertainty of elements concentration in mosses, PIC VEGETATION 26th Task Force Meeting, Halmstad, Sweden, 28 - 31 January 2013
8. S. SAUVAGE, V. RIFFAULT, N. LOCOGE, P. CODDEVILLE, VOC measurements in France: results and outlook from long term monitoring and intensive campaigns, 14th Task Force on Measurement and Modelling Meeting, Zagreb (Croatia), 6-8 May 2013
9. S. SAUVAGE, V. RIFFAULT, A. SETYAN, V. CRENN, French contribution to the EMEP 2012-2013 summer and winter campaigns: overview and preliminary results, 14th Task Force on Measurement and Modelling Meeting / EMEP, Zagreb (Croatia), 6-8 May 2013
10. N. ZANNONI1, C. KALOGRIDIS1, B. BONSANG1, R. SARDA-ESTEVE1, V. GROS1, S. SAUVAGE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, C. AFIF2, V. MICHOUUD3, A. GRATIEN3, R. BERARDO3, S. OSKANIAN3, N. TOUATI3, E. BON NGUYEN3, C. GAIMOZI, A. BORBON1, S. KUKUI4, M. CAZAUNAU5, H. CHEN5, W. MELLOUKIS, J. PICHON6, A. COLOMB1, F. GHEUSI7, E. HALLEMANS8, L. CHIAPPINI, B. CHIAPPINI8, SOP 2013 : Gas-phase measurements at Erso, Charmex Results & Perspectives Meeting, Paris, France, September 16-17, 2013
11. S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, E. TISON, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL, N. LOCOGE, , J. PICHON, A. COLOMB, G. ATHIER, Y. MEYERFELD, J.-M. COUSIN, F. GHEUSI, Gas chemistry Erso, Charmex Results & Perspectives Meeting, Paris, France, September 16-17, 2013
12. D. LAMBERT, F. DULAC, H. DELBARRE, P. AUGUSTIN, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, CORSICA Atmospheric Observatory: Intense activities in 2012 and 2013 in the frame of HyMeX and ChArMeX, 7th HyMeX Workshop, Cassis, France, 7-10 October 2013
13. S. DUSANTER, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, Instrument presentation PTRMS, ACTRIS OVOC Workshop, York in UK, March 17-19, 2014
14. V. MICHOUUD, S. DUSANTER, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Characterization of air masses at the Cap Corsica ground site during the ChArMeX intensive field campaign. What can we learn from VOC measurements ?, Meeting ChArMeX, Toulouse (France), 24 January 2014
15. A. PASCAUD, E. PERDRIX, T. DELAUNAY1, L. ALLEMAN, S. SAUVAGE, F. MATHE, V. RIFFAULT, A. WROBLEWSKI, Cartographie des sources de PM10 impliquées dans les dépassements de la valeur limite journalière, JIQA 2014, Villeneuve d'Ascq, 10 et 11 février
16. S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, S. DUSANTER, I. FRONVAL, N. LOCOGE, Instrument presentation TD/GC/FID/MS DNPH Cartridges-HPLC/UV , ACTRIS OVOC Workshop, York in UK, March 2014
17. S. SAUVAGE, S. DUSANTER, A. PASCAUD, N. LOCOGE, P. CODDEVILLE, Observatoire MERA : Séries de mesures et modélisation, Réunion « Interaction Biosphère-Atmosphère », Bordeaux, 25/03/2014
18. S. SAUVAGE, A. PASCAUD, P. CODDEVILLE, O. ROUSTANT, M. NICOLAS, L. CROISE, A. MEZDOUR, A. MANSAT, A. PROBST, C. PAGE, Trends in inorganic compounds deposition observed in France, 15th Annual EMEP TFMM meeting, Bologna, Italy, 8-10 April 2014
19. S. SAUVAGE, V. MICHOUUD, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, A. KUKUI, J. PEY, N. MARCHAND, K. SELLIGRI, A. COLOMB, Which potential gaseous precursors for nucleation and new particles growth ? , 4th Workshop CHARMEX ICTP, Trieste, Italy, October 20-24, 2014
20. S. SAUVAGE, N. LOCOGE, I. FRONVAL, L. DEPELCHIN, T. LEONARDIS, VOC monitoring in French EMEP sites, ACTRIS workshop, EMPA, Zurich, Switzerland, June 2-5, 2014
21. S. SAUVAGE, E. TISON, B. HERBIN, NOx monitoring in French EMEP sites : QA/QC, Data validation, ACTRIS workshop, EMPA, Zurich, Switzerland, June 2-5, 2014

22. E. PERDRIX, N. LOCOGE, S. SAUVAGE, A. PASCAUD, A. WAKED, L. ALLEMAN, P. CODDEVILLE, Analyse physicochimique de la pollution atmosphérique, Conférence CERCLE : Le changement climatique : des impacts régionaux aux pistes d'adaptation, du Nord-Pas de Calais à l'Eurorégion, Lille, 3 avril 2015
23. S. SAUVAGE, C. PLASS-DULMER, S. GILGE, H. FLENTJE, A. WERNER, Time Series and Trends at GAW Global Site Hohenpeissenberg, 16th Annual Meeting of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM) (Air Pollution Convention), Krakow, Poland, May 5-8, 2015
24. S. SAUVAGE, A. WAKED, N. LOCOGE, A. PASCAUD, P. CODDEVILLE, What can we learn from 15 years of VOC measurements in France ?, 16th Annual Meeting of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM) (Air Pollution Convention), Krakow, Poland, May 5-8, 2015
25. S. SAUVAGE, V. MICHOU, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, E. TISON, J. SCIARE, K. SELLEGRI, N. MARCHAND, V. GROS, N. LOCOGE, VOC source apportionment and links with aerosols speciation in a remote site during the ChArMEx experiment, Conseil Scientifique du Labex CaPPA, Villeneuve d'Ascq, France, 2 juillet 2015
26. A. BORBON, T. SALAMEH, C. AFIF, F. OZTURK, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, First insights on the spatial variability of emission composition for GOC from TRANSEMED, Workshop CHARMEX/TRANSEMED, Istanbul, Turquie, September 14-16, 2015
27. A. WAKED, C. AFIF, P. FORMENTI, J. BRIOUDE, I. EL-HADDAD, T. SALAMEH, A. BORBON, S. SAUVAGE, J. DOUSSIN, N. LOCOGE, C. SEIGNEUR, Source apportionment of PM in Beirut, Lebanon : A comparison of source based and tracer-based modelling approaches, Workshop CHARMEX/TRANSEMED, Istanbul, Turquie, September 14-16, 2015
28. J. SCIARE, V. GROS, F. DULAC, C. KALOGRIDIS, E. HAMONOU, B. BONSANG, J. NICOLAS, V. PONT, D. LAMBERT, M. MALLET, S. SAUVAGE, V. MICHOU, N. LOCOGE, C. DEBEVEC, E. TISON, T. BOURRIANNE, G. ROBERTS, K. SARTELET, M. BEEKMANN, A. BORBON, Original results on source apportionment and properties of organic compounds in the Mediterranean atmosphere, International Conference MISTRALS, Marseille, October 20-22, 2015
29. S. SAUVAGE, A. COLOMB, V. GROS, F. GHEUSI, J. P. CAMMAS, V. DUFLOT, A. BORBON, Observations des gaz réactifs et concept du centre de calibration, Workshop SOERE ATMOS, Observatoire de Haute-Provence, France, 29 au 31 mars 2016
30. S. SAUVAGE, A. PASCAUD, P. CODDEVILLE, Evolutions du programme MERA, Séminaire technique LCSQA, Paris, 7 avril 2016

Communications par affiche dans un congrès international ou national :

1. P. CODDEVILLE, S. SAUVAGE, D. LARDILLIER, B. HERBIN, E. TISON, Dispositif MERA : Observatoire de suivi à long terme de la pollution de fond, La pollution atmosphérique à grande échelle, Nancy, 8-9 décembre 2008
2. S. SAUVAGE, H. PLAISANCE, N. LOCOGE, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Source identification and apportionment of non-methane hydrocarbons compounds in rural area in France, La pollution atmosphérique à grande échelle, Nancy, 8-9 décembre 2008
3. P. SICARD, P. CODDEVILLE, S. SAUVAGE, J.-C. GALLOO, Trends surface ozone background levels at rural stations in France over the 1995-2003 period, La pollution atmosphérique à grande échelle, Nancy, 8-9 décembre 2008
4. W. AÏT-HELAL, A. BORBON¹, S. SAUVAGE, A. COLOMB, C. ALIF, V. MICHOU, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, N. LOCOGE, Primary and secondary gaseous organic carbon in Paris plume during the MEGAPOLI summer experiment, European Geosciences Union (EGU2010), Vienna (Austria), 2-7 May 2010, Ed. Copernicus Publications
5. A. PASCAUD, S. SAUVAGE, A. PROBST, P. CODDEVILLE, Trends in nitrogen wet-only deposition in French background networks during the last two decades, International Cooperative Programme on Modelling and Mapping of Critical Levels & Loads and Air Pollution Effects, Risks and Trends (20th CCE Workshop), Paris, 19-21 April 2010
6. W. AIT-HELAL, A. BORBON, S. SAUVAGE, V. MICHOU, A. COLOMB, C. AFIF, K. MIET, J. BECHARA, S. PERRIER, M. CRIPPA, A. PREVOT, J. SCHNEIDER, F. FREUTEL, N. LOCOGE, Primary and secondary organic carbon in suburban Paris during the MEGAPOLI experiments, American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting 2011, San Francisco, California, USA, December 5-9, 2011
7. A. BORBON, S. SAUVAGE, W. AIT-HELAL, A. COLOMB, C. AFIF, V. MICHOU¹, K. MIET, S. PERRIER, N. LOCOGE, M. CRIPPA, A. PREVOT, Characterization of VOC and SOA Relationships in Suburban Paris, Symposium final MEGAPOLI, Paris, 26-28 septembre 2011
8. F. GHEUSI, A. COLOMB, G. ANCELLET, P. CODDEVILLE, G. ATHIER, J. PICHON, G. TOURNOIS, S. SAUVAGE, Ozone trends at remote surface stations in France from the PAES network, SECOND "TROPOSPHERIC OZONE" WORKSHOP : Tropospheric ozone changes: Observations, state of understanding, and model performances, Toulouse, France, April 11-14, 2011
9. A. PASCAUD, O. ROUSTANT, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, Forecasting atmospheric deposition concentrations, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011
10. A. PASCAUD, O. ROUSTANT, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, Forecasting atmospheric deposition concentrations in France, Acid Rain, Beijing (Chine), June 15-18, 2011
11. S. SAUVAGE, A. BORBON, C. AFIF, J. BECHARA, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, A. WAKED, J. BRIOUDE, S. THERESE, Preliminary insights into the chemical composition and emissions of urban VOCs in the East Mediterranean, American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting 2011, San Francisco, California, USA, December 5-9, 2011
12. V. CRENN, V. RIFFAULT, S. SAUVAGE, D. PETITPREZ, Source apportionment of fine aerosols sampled with an HR-ToF-AMS at an urban background site and an industrialized coastal site using PMF, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012
13. A. MANSAT, A. PASCAUD, S. SAUVAGE, A. PROBST, Role of nitrogen in acidifying potential of atmospheric deposition (over 15 years) on French forests, 22nd CCE Workshop and 28th ICP M&M Task Force Meeting, Warszawa, Poland, 16-19 April 2012
14. A. PASCAUD, S. SAUVAGE, O. ROUSTANT, C. PAGÉ, L. CROISE, A. MEZDOUR, P. CODDEVILLE, Atmospheric deposition monitoring in France: Statistical modelling and mid-term prediction, Atmospheric deposition workshop : processes and Environmental Impacts, Trieste (Italy), 21-25 May 2012
15. T. SALAMEH, S. SAUVAGE, A. BORBON, C. AFIF, J. BECHARA, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, A. WAKED, J. BRIOUDE, N. LOCOGE, Characterization of VOCs affecting the atmosphere of an eastern Mediterranean city (Beirut, Lebanon) : towards source apportionment, Charmex 3rd international workshop, Cargèse, France, november 5 to 9, 2012

16. C. C. HOERGER, J. AALTO, I. ARDUINI, N. BONNAIRE, A. BOROWIAK, J. CAPE, A. COLOMB, R. CONNOLLY, J. DISKOVA, P. DUMITREAN, V. GROS, H. HAKOLA, M. HILL, J. R. HOPKINS, M. KAJOS, J. JAGER, M. LEUCHNER, A. C. LEWIS², M. MAIONE¹⁴, D. MARTIN¹⁴, E. NEMITZ⁶, S. O'DOHERTY⁶, P. PEREZ BALLESTA⁵, T. PETAJA², C. PLASS-DULMER, J. PUTAUD, S. SAUVAGE, N. SCHMIDBAUER, T. G. SPAIN, R. STEINBRECHER, M. VANA, M. K. VOLLMER, E. WEISS, R. WEGENER, A. WENGER, A. WERNER, S. REIMANN¹, ACTRIS-Interlaboratory comparison of VOCs in Europe: measurements of synthetic mixture and ambient air from pressurized cylinders, European Geosciences Union General Assembly 2013, Vienna, Austria, April 7-12, 2013
17. J. NICOLAS, J. SCIARE, J. PETIT, N. BONNAIRE, A. FERON, F. DULAC, E. HAMONOU, V. GROS, M. MALLET, D. LAMBERT, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, E. TISON, A. COLOMB, E. FRESNEY, J. PICHON, L. BOUVIER, T. BOURRIANNE, G. ROBERTS, New insights on aerosol sources and properties of Organics in the west Mediterranean basin, European Geosciences Union, General Assembly 2013, Vienna, Austria, April 7-12, 2013
18. J. PICHON, A. COLOMB, F. GHEUSI, S. SAUVAGE, V. PONT, E. TISON, F. BORDIER, G. GRIGNION, J.-L. SAVELLI, F. DULAC, J. SCIARE, J. NICOLAS, T. BOURRIANNE, L. BOUVIER, Real-time measurement of reactive gases (NO, NO₂, O₃, CO) at ERSa, Cape Corsica, a long term Observatory, European Geosciences Union, General Assembly 2013, Vienna, Austria, April 7-12, 2013
19. A. SETYAN, V. CRENN, V. RIFFAULT, J. JAFFREZO, A. WAKED, S. SAUVAGE, J. BESOMBES, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Chemical characterization of particles sampled in Revin, France, during the EMEP 2012 summer campaign, AAAR 32nd Annual Conference (American Association for Aerosol Research), Portland, Oregon, USA, September 30 to October 4, 2013
20. N. TOUATI, S. ZHANG, V. RIFFAULT, S. SAUVAGE, A. BORBON, S. DUSANTER, N. LOCOGE, Measuring atmospheric concentrations of formic, acetic, and butyric acids by PTR-ToFMS, 6th International PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) Conference 2013, Universitätszentrum Oberurg, Oberurg - Austria, 3rd - 8th February 2013
21. C. AFIF, A. BORBON, T. SALAMEH, A. WAKED, S. SAUVAGE, P. FORMENTI, C. SEIGNEUR, N. LOCOGE, THE ECOCEM PROJECT: first insights on urban sources and chemistry of organic carbon in the Middle East, 9th International Conference on Air Quality – Science and Application, Garmisch-Partenkirchen, 24-28 March 2014
22. W. AIT-HELAL, S. SAUVAGE, E. TISON, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, L. DEPELCHIN, N. LOCOGE, Two years of VOC measurements at the ChArMEx Cape Corsica supersite, 4th Workshop CHARMEX ICTP, Trieste, Italy, October 20-24, 2014
23. F. DULAC, G. ANCELLET², J.-L. ATTIE³, P. AUGUSTIN, G. BERGAMETTI, P. CHAZETTE, I. CHIAPELLO, P. CODDEVILLE, B. D'ANNA, H. DELBARRE, K. DESBOEUF, C. GAIMOZ, P. GOLOUB, E. HAMONOU, C. LIOUSSE, R. LOSNO, M. MALLET, J. PELON, X. QUEROL, S. SAUVAGE, J.-L. SAVELLI, J. SCIARE, K. SELLEGRI, D. TANRE, J. C. WENGER, Overview of the Project ChArMEx activities on Saharan Dust in the Mediterranean region, Colloque 2014 du Comité National Français de Géodésie et de Géophysique « Aérosols : Des Sources aux Enjeux Environnementaux et Climatiques », Orléans, France, November 5-7, 2014
24. S. DUSANTER, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, V. MICHOU, N. TOUATI, S. ZHANG, V. RIFFAULT, Ground measurements of carboxylic acids during the ChArMEx field campaign using PTR-ToFMS, EGU European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna (Austria), 27 April – 02 May 2014
25. J. ENGLERT, C. PLASS-DULMER, A. WERNER, D. WEYRAUCH, E. TENSING, K. MICHL, M. HILL, C. HORGER, J. R. HOPKINS, S. PUNJABI, S. SAUVAGE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, A. WISTHALER, T. MIKOVINY, M. MULLER, B. DERSTROFF, F. KLUNKER, D. HELMIG⁷, Side-by-side intercomparison for OVOC in the framework of ACTRIS NA4, 4th ACTRIS General Meeting, Clermont-Ferrand, France, June 10-13, 2014
26. C. HOERGER, S. REIMANN, M. HILL, A. WERNER, C. PLASS-DULMER, J. GIETL, K. MICHL, M. CRIPPA, A. PREVOT, N. BONNAIRE, A. BORBON, V. GROS, N. MARCHAND, V. RIFFAULT, S. SAUVAGE, J. SCIARE, A. SETYAN, B. BANDY, J. R. HOPKINS, D. C. GREEN, D. YOUNG, ACTRIS mass closure experiments for gaseous and particulate carbons at different sites in Europe, 4th ACTRIS General Meeting, Clermont-Ferrand, France, June 10-13, 2014
27. C. KALOGRIDIS, V. GROS, B. BONSANG, V. MICHOU, N. LOCOGE, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, S. DUSANTER, A. KUKUI, A. COLOMB, M. CAZAUNAU, F. GHEUSI, A. BORBON, N. DASKALAKIS, M. KANAKIDOU, Characterisation of primary and secondary biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Corsica during the ChArMEx experiment, summer 2013, EGU European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna, Austria, 27 April – 02 May 2014, Vol 16, Ed. Geophysical Research Abstract
28. V. MICHOU, S. SAUVAGE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, What were the main drivers of VOC levels at Cap Corsica during the ChArMEx field campaign?, 4th International Workshop ChArMEx – the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, Trieste, Italy, October 20-24, 2014
29. W. AIT-HELAL, S. SAUVAGE, E. TISON, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, L. DEPELCHIN, N. LOCOGE, Two years of VOC measurements at the ChArMEx Cape Corsica supersite, 4th International Workshop ChArMEx – the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, Trieste, Italy, October 20-24, 2014
30. V. MICHOU, S. DUSANTER, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, V. GROS¹, T. LEONARDIS, B. BONSANG¹, C. KALOGRIDIS¹, Intercomparison of ambient BVOC measurements: What useful information can we infer for the ACTRIS program?, 4th ACTRIS General Meeting, Clermont-Ferrand, France, June 10-13, 2014
31. V. MICHOU, S. SAUVAGE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Chemical speciation and source apportionment of gaseous precursors observed at a remote site in the Mediterranean basin, EGU European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna (Austria), 27 April – 02 May 2014
32. D. OLIVEIRA, E. PERDRIX, S. SAUVAGE, O. FAVEZ, V. RIFFAULT, Identification statistique des déterminants des concentrations en PM₁₀ dans le nord de la France, JIQA 2014, Villeneuve d'Ascq, 10 et 11 février 2014,
33. T. SALAMEH, S. SAUVAGE, C. AFIF¹, A. BORBON², T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Chemical speciation and source apportionment of Non-Methane Volatile Organic Compounds (NMVOCs) in a Middle Eastern country, EGU European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna (Austria), 27 April – 02 May 2014
34. S. SAUVAGE, N. LOCOGE, S. DUSANTER, L. DEPELCHIN, T. LEONARDIS, C. C. HOERGER, S. REIMANN, A. WERNER, C. PLASS-DULMER, E. ECKART, R. STEINBRECHER, Canister experiment during the ACTRIS NA4 VOC Round Robin intercomparison, 4th ACTRIS General Meeting, Clermont-Ferrand, France, June 10-13, 2014
35. J. VINCENT, B. LAURENT, G. BERGAMETTI, R. LOSNO, E. BON NGUYEN, S. CHEVAILLIER, P. ROULET, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, N. OUBOULMANE, G. SIOUR, S. TRIQUET, A. TOVAR SANCHEZ, A. MASSANET, R. MORALES BAQUERO, G. DI SARRA, D. SFERLAZZO, F.

- DULAC, M. FORNIER, C. COURSIER, A network for monitoring mineral dust deposition in the Western Mediterranean basin, 25th International Conference on Arabidopsis Research (ICAR), University of British Columbia de Vancouver, Canada, July 28th - August 1st, 2014
36. N. ZANNONI, V. GROS, R. SARDA-ESTEVE, B. BONSANG, V. SINHA, C. KALOGRIDIS, V. MICHOU, S. DUSANTER, N. LOCOGE, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, A. KUKUI, A. COLOMB, M. CAZAUNAU, A. BORBON, Impact of Biogenic Volatile Organic Compounds on Total OH reactivity at a remote site in the Mediterranean basin during summer 2013, 2014 Biogenic Hydrocarbons and the Atmosphere Gordon Research Conference, Girona, Spain, June 29 - July 4, 2014
 37. A. KUKUI, S. DUSANTER, S. SAUVAGE, V. GROS, T. BOURRIANNE, K. SELLEGRI, J. WANG, A. COLOMB, J. PICHON, H. CHEN, C. KALOGRIDIS, N. ZANNONI, B. BONSANG, Role of Criegee Intermediates in Formation of Sulfuric Acid at BVOCs-rich Cape Corsica Site, AGU Fall meeting, San Francisco, Etats-Unis, December 14-18, 2015
 38. V. MICHOU, S. SAUVAGE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, J. SCIARE, V. GROS, N. MARCHAND, A. BORBON, N. LOCOGE, Source apportionment of Volatile Organic Compounds (VOC) at Cape Corsica during the ChArMEx SOP2 field campaign and gas-aerosol coupling, International Conference MISTRALS, Marseille, October 20-22, 2015
 39. T. SALAMEH, A. BORBON, C. AFIF, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, C. GRANIER, Speciation of anthropogenic VOC emissions from observations in contrasted urban environments: a basis for emission inventory evaluation and the definition of CMIP (Coupled Model Intercomparison Project) historical emission inventory, Conference Our Common Future Under Climate Change, Paris, July 7-10, 2015
 40. S. SAUVAGE, E. TISON, + AUTRES, Plate-forme Pyrénéenne d'Observation Atmosphérique, colloque LEFE-CHAT : Chimie atmosphérique: derniers résultats et défis à relever, Aussois, France, 16-18 septembre 2015
 41. C. DEBEVEC, S. SAUVAGE, V. GROS, J. SCIARE, M. PIKIDIS, T. LEONARDIS, V. GAUDION, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL, L. PILLET, R. SARDA-ESTEVE, D. BAISNEE, B. BONSANG, N. LOCOGE, Origin and variability of volatile organic compounds observed at an eastern Mediterranean background site (Cyprus), European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria, April 17-22, 2016
 42. S. DUSANTER, V. MICHOU, S. SAUVAGE, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Comparison of OVOC measurements : PTR-ToFMS, online GC and DNP cartridges, 2nd ACTRIS-2 General Meeting, Frascati (Roma), ITALY, 29 February - 4 March 2016
 43. T. SALAMEH, A. BORBON, W. AIT-HELAL, C. AFIF, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, S. BONNEAU, O. SANCHEZ, Sources of SOA gaseous precursors in contrasted urban environments: a focus on mono-aromatic compounds and intermediate volatility compounds, European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria, April 17-22, 2016,
 44. S. SAUVAGE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, M. HILL, S. REIMANN, N. LOCOGE, Validation of a water trap validation for OVOC measurements: Method improvement, 2nd ACTRIS-2 General Meeting, Frascati (Roma), ITALY, 29 February - 4 March 2016
 45. N. ZANNONI, V. GROS, R. SARDA-ESTEVE, B. BONSANG, C. KALOGRIDIS, S. DUSANTER, V. MICHOU, N. LOCOGE, S. SAUVAGE, A. COLOMB, S. SZOPA, OH reactivity at a Mediterranean coastal site, 7th International PTR-MS Conference 2016, Obergurgl, Austria, February 14-19, 2016

Participations à rapports scientifiques internationaux

1. S. SOLBERG, C. HOERGER, A. CLAUDE, C. PLASS-DULMER, S. REIMANN, S. SAUVAGE, VOC measurements 2012 - 2013, EMEP/CCC-Report 4/2015 - REFERENCE : O-7726, NILU, Août 2015
2. A. COLETTE, W. AAS, C. F. BRABAN, J. PUTAUD, S. SOLBERG, O. TARASOVA, X. QUEROL, K. TORSETH, .. S. SAUVAGE, ET AL., Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012, Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W) - NILU : EMEP CCC-Report 1/2016 - Réf O-7726 - May 2016 - ISBN 978-82-425-2833-9 (printed) - ISBN 978-425-2834-6 (electronic)

Comités et évaluation

- **Session convener:** Mediterranean aerosols and gaseous precursors: from sources to processes and regional impact EGU General assembly, Vienna, Austria, April 13-17, 2015
- **Scientific committee:** High air pollution in the East Mediterranean : open issues on emission, mitigation and health effects, Istanbul, 14-16 September 2015
- **Session convener:** Mediterranean aerosols and gaseous precursors: from sources to processes and regional impact, EGU : European Geosciences Union General Assembly 2016, Vienna, Austria, 17-22 April 2016
- **Examineur pour les thèses de :**
 - Dalia Salameh, Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM2.5) à Marseille, 21/07/2015
 - Julie Vincent, De la mesure du dépôt atmosphérique minéral en Méditerranée occidentale à l'étude de la modélisation du cycle de l'aérosol désertique, 03/10/2016
 - Alexia Baudic, Source et variabilité des COV à PARIS, 09/12/2016

- **Referee** dans plusieurs journaux scientifiques (~2 par an) Atmospheric Environment, Atmospheric research, Atmospheric Pollution research, Atmospheric chemistry and Physics, Atmospheric Measurement Technics.
- **Expertise** d'un projet LEFE et d'un projet ADEME/CORTEA

A.3 Résumé de l'activité d'enseignement

Cette section résume mes activités d'enseignement actuelles. Le statut d'enseignant chercheur de l'Ecole des Mines de Douai n'impose pas un nombre d'heures consacrées à l'enseignement. L'implication se fait donc sur la base du volontariat et des besoins. Mines Douai est une école d'ingénieurs généralistes recrutant sur concours après les classes préparatoires. C'est donc un cursus en trois ans, avec un tronc commun réparti sur les deux premières années, et des enseignements d'option et de majeur sur les années 2 et 3 permettant à l'étudiant d'affiner son profil. J'interviens comme enseignant en tronc commun et en majeure Environnement & Industrie.

- **Génie des procédés** (26h/an) - 1^{ère} année, tronc commun (promotion de 185 étudiants), Nous avons créé ce cours avec 3 collègues en 2013. L'objectif est de donner aux étudiants les éléments de base de Génie des procédés pour être capable de réaliser un bilan (matière & énergie) sur différents types de procédés unitaires. Pour ma part, je traite de la partie Bilan d'énergie.
- **Métrologie appliquée à la qualité de l'air** (12h/an), 2^{ème} année de la majeure Environnement & Industrie (environ 30 étudiants), cours que j'ai créé en 2004 et fait évoluer ensuite. L'objectif est d'être capable de dimensionner et mettre en place un processus de mesure
- **Travaux pratiques de Chimie-Physique**, (24h/an), 1^{ère} année, l'Objectif est d'appréhender une démarche expérimentale, mettre en application les connaissances de base et utiliser une instrumentation de Chimie analytique (ex. Chromatographie en Phase Gazeuse, Spectrophotométrie Infra rouge à Transformée de Fourier, Absorption Atomique Flamme, spectrophotométrie visible)
- **Formation continue des ingénieurs et techniciens de la DREAL**, (4h à 12h/an) suivant la demande, Intervention sur la métrologie des polluants atmosphériques
- **Tutorats d'élèves ingénieurs** : pour des projets ouverts ou des projets scientifiques et techniques. Ces projets de 120h pour les élèves par groupe de 6 sont définis et validés en 2^{ème} année puis se réalisent en 3^{ème} année. Il comporte un travail scientifique ou technique intégrant une réalisation et/ou une validation expérimentale En exemples de projets encadrés :
 - Etude de mise en place d'un laboratoire d'analyse - Client KALIES ;
 - Valorisation de déchets plastiques - Client Fondation Emmaüs ;
 - Développement d'un système intégré de prélèvement à l'émission, projet intégrant une faisabilité de création d'entreprise par les élèves..
- **Tutorat de Projet de découverte de la Recherche**. Cette initiation à la recherche est un module de 80h pour les élèves par binôme. Il s'agit de s'approprier un sujet de recherche, de proposer une démarche, de réaliser une expérimentation et de présenter les résultats au cours d'un séminaire de restitution avec résumé et soutenance en anglais. Les projets encadrés ont été :
 - Définition d'un protocole pour l'observation à long terme des niveaux de fond en oxydes d'azote 2012-2013
 - Influence de l'humidité sur la mesure des oxydes d'azote et du monoxyde de carbone à des niveaux traces dans l'air ambiant 2013-2014
 - Evaluation qualitative et quantitative de la source d'émission « évaporation de carburant » sur la région île de France 2014-2015
 - Etude d'une technique automatique de mesure en continue du dioxyde d'azote à des niveaux traces dans l'air ambiant 2014-2015

- **jurys** de concours du recrutement (1 journée par an)
- **Evaluation des rapports et jurys de soutenance** de stages 1^{er} et 2nd année (12 à 20 /an) et projets de fin d'étude (2 à 4 par an)

Evolution de l'activité d'enseignement

Depuis 2012, l'Ecole des Mines de Douai fait partie de l'Institut Mines-Télécom (IMT). Dans ce cadre, Télécom Lille et Mines Douai fusionneront Le 1^{er} janvier 2017 pour créer **une nouvelle école, Mines-Télécom Lille**, qui accueillera ses premières promotions en septembre 2018. Elle diplômera de 500 à 550 étudiants par an. En conséquence, cette fusion conduit à une réorganisation du cursus d'enseignement est à des évolutions significatives dans les cours proposés et les volumes horaires. Le cours de génie des procédés fait partie des cours maintenus et nous avons donc un peu moins de deux années pour revoir son organisation et son contenu.

D'une manière générale, l'enseignement évolue compte tenu des nouvelles techniques de communication et du changement de profil des étudiants. Nous avons, dans le cadre de l'IMT, toute une dynamique autour des **nouvelles méthodes pédagogiques**. J'ai pu notamment participer à l'école d'hiver Médiane en pédagogie pour appréhender la classe inversée, les MOOC (Massive Open Online Courses), l'apprentissage par problème, différentes approches participatives,...Ce sont autant d'outils pédagogiques intéressants qui nous permettent de revisiter et faire évoluer nos séquences de cours.

Avec plusieurs collègues du département, nous travaillons à la création d'un **MOOC « Air Quality »**. C'est un projet (Coord A. Worblewski, V. Riffault) financé par l'IMT pour 2 des 4 modules envisagés à terme. Je participe à la réalisation de la partie « Introduction/Air pollution issue » (Module 0, durée 3 semaines) et « Measurement methods and strategies for air pollutants » (Module 1, durée 4 semaines). Nous prévoyons la production de séquences de cours animées et commentées, des questionnaires ainsi qu'un jeu sérieux. La première session des modules 0 et 1 est prévue en Février 2017. D'autres modules sont envisagés pour mars 2018 suivant le succès des premiers.

B. Synthèse des travaux de recherche

B.1 Introduction générale

Une bonne qualité de l'air est une des conditions primordiales pour la santé humaine, le bien-être et l'habitabilité en particulier dans les zones à forte densité de population. De nombreuses études épidémiologiques ont montré l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé humaine (Pope and Dockery 2006). Le WHO (<http://www.who.int/>) a récemment publié que la pollution de l'air extérieur est responsable de la mort prématurée de 3,7 millions de personnes en 2012 dans le monde. En 2013, le centre international de recherche sur le cancer (CIRC, <http://www.iarc.fr/>) a classé la pollution de l'air extérieur dans la catégorie « cancérogène certain ». Cet impact va continuer à s'accroître puisque Lelieveld et al. 2015 ont montré que la mortalité liée à l'ozone et aux $PM_{2,5}$ doublera en 2050, en référence à 2010, pour atteindre 6,6 millions globalement dont 530 000 en Europe. Les informations restent toutefois parcellaires en raison d'une part, des incertitudes sur la toxicité relative des différentes classes de polluants et, d'autre part, du manque de connaissance robuste sur l'attribution des sources. Les modélisations ne tiennent pas toujours compte de l'augmentation potentielle de la population, ni de l'évolution des polluants réactifs comme les composés biogéniques dont les émissions sont liées à la température. Fang et al. 2013 ont d'ailleurs montré que le changement climatique du 21^{ème} siècle (scénario A1B) augmenterait de 4% globalement la mortalité associée aux $PM_{2,5}$ et de 1% la mortalité liée aux maladies respiratoires avec les effets de l'ozone.

Les émissions anthropiques de polluants gazeux et particulaires sont des facteurs de dégradation de la qualité de l'air et du climat. Une meilleure connaissance des émissions naturelles et anthropiques de polluants atmosphériques apparaît comme fondamentale pour l'évaluation et l'amélioration de la qualité de l'air dans un contexte de changement climatique. Face à ce problème environnemental et sociétal majeur, l'Europe a pris conscience de l'intérêt de la mise en œuvre d'efforts communs entre les états membres. Dans ce but, la Convention de Genève sur la pollution transfrontalière à longue distance (CLRTAP) a été signée, en 1979, sous les auspices de la Commission Économique des Nations Unies (CEE-ONU). Cette convention a établi un cadre de coopération intergouvernementale pour élaborer des politiques appropriées, sur l'échange d'informations, sur la réalisation d'activités de recherche et sur la mise en œuvre et le développement d'un mécanisme de surveillance. Plusieurs protocoles (Helsinki 1985, Sofia 1988, Genève 1991, Oslo 1994, Aarhus 1998, Göteborg 1999) ont été mis en œuvre dans ce cadre, pour conduire à des baisses significatives des émissions de polluants anthropiques en Europe (Figure 1).

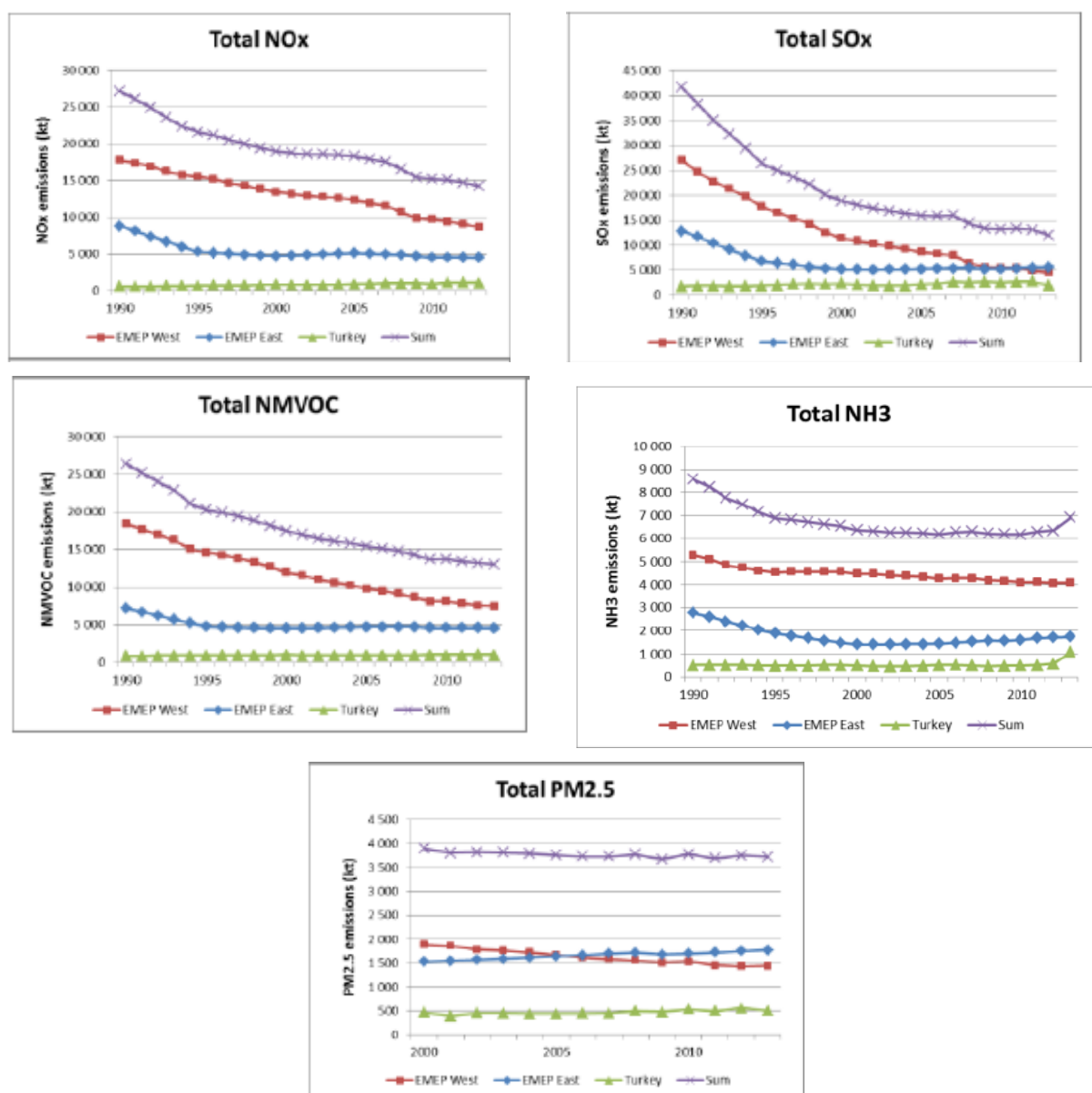


Figure 1 : Tendances pour les émissions de la région EMEP sur la période 1990-2013 (source EMEP/CEIP, 1990-2013)

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont présents à l'état de traces (de ppt à ppb) dans l'atmosphère. Néanmoins, ils jouent un rôle important dans les processus de chimie atmosphérique. Ils couvrent une large gamme d'espèces qui présentent des propriétés physico-chimiques différentes conduisant à des devenir différenciés dans les processus atmosphériques.

Les sources naturelles représentent 85% des émissions à l'échelle globale, cependant les émissions anthropiques peuvent dominer en zones urbaines (Kansal 2009). Ces polluants impactent la capacité oxydante de l'atmosphère et par conséquent ont un effet sur la qualité de l'air et le climat. Une fois émis (Figure 2), ils sont éliminés de l'atmosphère principalement par réaction avec le radical hydroxyle ($\text{OH}^\cdot$). Des voies secondaires comme la photolyse ou les réactions avec d'autres oxydants comme l'ozone ou les nitrates sont également à considérer. Ces différents processus conduisent à la formation d'autres polluants secondaires parmi lesquels l'ozone ou l'aérosol organique secondaire.

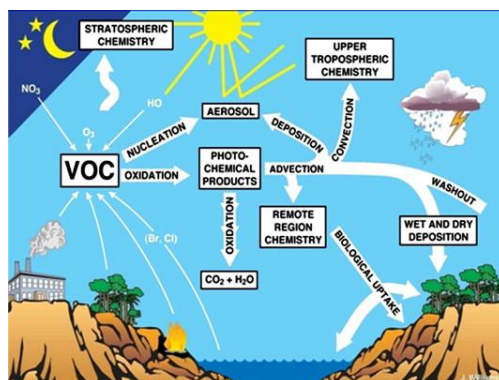


Figure 2 : Schéma général de la chimie troposphérique (Monks et al. 2009)

L'étude des COV est donc reconnue essentielle par la communauté scientifique pour l'identification des sources, pour l'évaluation objective des politiques de réduction des émissions ou encore pour la compréhension des processus atmosphériques (Schultz et al. 2015). Une majeure partie de mes travaux de recherche porte sur l'étude des sources et du devenir des COV aux échelles urbaines et régionales. Les problématiques seront spécifiquement développées pour chacune des parties présentées ensuite.

Par ailleurs, les polluants primaires comme le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et l'ammoniac émis dans l'atmosphère peuvent être transformés et transportés sur de longues distances (Figure 3). Ces processus se produisent en phases gazeuse, particulaire ou liquide pour conduire potentiellement **aux retombées atmosphériques** qui se déposent sous forme de dépôts secs ou humides et peuvent ainsi constituer un puits définitif pour les polluants atmosphériques.

La caractérisation chimique des dépôts atmosphériques est, par conséquent, un indicateur des nombreux processus physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère : sources et processus d'émissions, transport, transformations physico-chimiques, mécanismes de dépôts humide et/ou sec. L'étude des retombées atmosphériques permet donc d'appréhender l'évolution spatio-temporelle de la chimie atmosphérique et la caractérisation des sources qu'elles soient anthropiques ou naturelles.

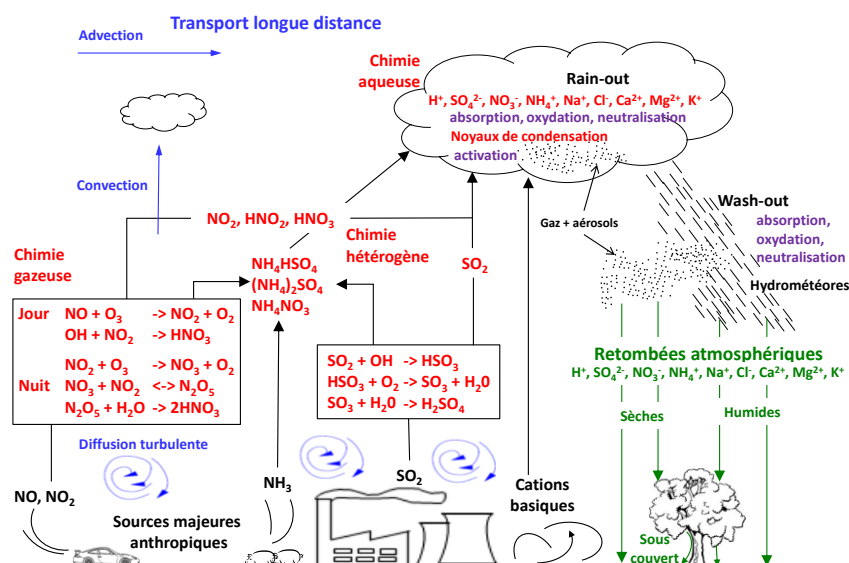


Figure 3 : Processus physico-chimiques dans l'atmosphère à l'origine des retombées atmosphériques. (d'après Erisman and Draaijers 1995)

Que ce soit pour les COV comme précurseurs de polluants secondaires (Ozone, Aérosols) ou les dépôts, les relations entre les sources et les récepteurs peuvent être complexes et non linéaires. Se pose donc la question de l'impact effectif des réductions des émissions des polluants primaires sur la composition chimique de l'air sur une zone donnée. Il s'agit également de s'interroger sur l'évolution des problématiques (ex. pollution photo-oxydante, l'acidification et l'eutrophisation) dans un contexte de changement climatique.

La définition et l'évaluation des politiques de réduction sont souvent réalisées avec des Modèles déterministes Chimie-Transport (CTM ou *dits* orientés sources) certes de plus en plus performants (Bessagnet et al. 2016) mais présentant des incertitudes significatives liées notamment à la qualité des inventaires d'émission ou à la représentation des processus photochimiques. Mes travaux de recherche portent sur l'étude des liens entre sources et récepteurs des polluants atmosphériques avec des approches *dites* orientées récepteurs, complémentaires des modèles CTM. Le principe général repose sur l'analyse d'observations réalisées sur des sites représentatifs plus ou moins proches des sources. Avec cette démarche mes recherches ont porté sur deux types d'observations, les Composés Organiques Volatils (COV) et les dépôts atmosphériques.

Le bilan de mon activité de recherche se présente en 4 parties. Une première section préalable aux trois autres, décrit les moyens et les développements pour l'obtention d'observations robustes et l'analyse de leur représentativité. La partie suivante vise à évaluer les sources de COV en zone urbaine en comparaison avec les inventaires d'émission. L'identification des déterminants de la variabilité des COV et des dépôts à l'échelle régionale constituera la partie suivante. Enfin, la dernière partie s'intéressera à l'étude des tendances spatio-temporelles observées pour différents types de polluants et s'attachera à donner des éléments explicatifs associés à ces tendances. Les résultats obtenus et les différents constats conduiront à proposer des perspectives de travail.

B.2 Observation de la composition chimique des polluants atmosphériques

Les approches orientées récepteur reposent sur l'acquisition de bases de données d'observations robustes. Ces observations sont issues de campagnes intensives réalisées spécifiquement pour répondre aux objectifs de programmes de recherche. Elles proviennent également de programmes d'observation pérennes mis en place à l'échelle européenne voire internationale. En fonction des objectifs scientifiques, la constitution de telles bases de données nécessitent le développement spécifique de méthodes comme pour la mesure des COV et, par ailleurs, l'harmonisation et l'évaluation de la qualité des observations allant de la détermination des incertitudes à la rédaction de protocoles standardisés. Cette partie fait figure de préalables aux parties suivantes en présentant les enjeux liés à la gestion d'un observatoire ou à la mise en place de campagnes de mesures ainsi que les travaux de développements et d'évaluations garantissant la robustesse et la représentativité des données analysées ensuite. Ces travaux méthodologiques ont pu faire l'objet de projets spécifiques et de publications.

B.2.1 Stratégies pour l'acquisition d'observations représentatives

B.2.1.1 Observation sur le long terme de la pollution de fond

Le programme MERA (Observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance) est la composante française d'EMEP (Annexe 1) pour le suivi sur le long terme de la pollution atmosphérique longue distance. MERA permet également de répondre au besoin du système de surveillance national pour les niveaux de fond conformément à la directive 2008/50/CE (JO de l'UE 2008) concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. Ces mesures présentent donc des intérêts à la fois pour les pouvoirs publics et pour la communauté scientifique. Les principaux objectifs de MERA sont de :

- constituer une base de données à long terme sur la composition chimique de l'atmosphère et les dépôts,
- identifier et évaluer des contributions de sources de polluants pour l'établissement des relations sources-récepteurs,
- estimer la contribution de la pollution longue distance qui s'ajoute aux émissions locales,
- évaluer les tendances spatio-temporelles en lien avec l'évolution des émissions,
- évaluer les impacts environnementaux des contaminants atmosphériques,
- fournir des données pour la contrainte et l'évaluation de modèles déterministes utilisés pour la prévision et la définition de scénarios de réduction



Figure 4 : Carte des sites de mesure MERA/EMEP et photo du site de Peyrusse-Vieille

Cet observatoire, dont les premières mesures datent de 1978, est aujourd'hui constitué de 13 sites ruraux (Figure 4), non influencés localement pour une bonne représentativité régionale. Le programme de mesure (Annexe 2) concerne à la fois les retombées humides (composés inorganiques, métaux lourds, HAP), les composés gazeux (O_3 , NO_2 , COV), particuliers (métaux lourds, HAP, PM_{10} , $PM_{2.5}$,...) et les paramètres météorologiques. Ce sont environ 900 000 données qui sont reportées chaque année pour ce dispositif. Je suis en charge de la coordination scientifique et opérationnelle de ce programme avec une équipe de 2 ingénieurs et 2 techniciens permanents.

Compte tenu de son infrastructure et de son programme, MERA constitue une plateforme d'observations particulièrement utile à différents projets de recherche comme par exemple les projets PRIMEQUAL/PREDIT « Pollution Longue distance » SESAME et DEMO. Certains sites MERA ont été instrumentés spécifiquement pour prendre part aux campagnes intensives concertées EMEP axées sur l'aérosol et ses précurseurs. Depuis 2013, l'observatoire est identifié comme réseau connexe à l'infrastructure de recherche nationale ATMOS (ATmospheric short-lived cliMate forcings Observing System).

B.2.1.2 Campagnes de mesure dans le cadre de programmes de recherche

Outre la gestion d'un observatoire, l'ensemble de l'équipe a développé spécifiquement des moyens de mesure et des compétences pour des campagnes de mesure in-situ. J'ai participé à une dizaine de campagnes dans différents cadres. Suivant l'objectif des programmes de recherche, il peut s'agir de périodes intensives (2 à 4 semaines) sur sites reculés (en Corse ou à Chypre), en zones urbaines (à Paris, à Istanbul,...) ou en zones proches de sources (Beyrouth, Dunkerque,...). Pour documenter la variabilité saisonnière des observations, les campagnes pourront être de durées plus longues (1 an) comme à Athènes. Les objectifs et résultats de ces campagnes seront présentés dans les parties suivantes.

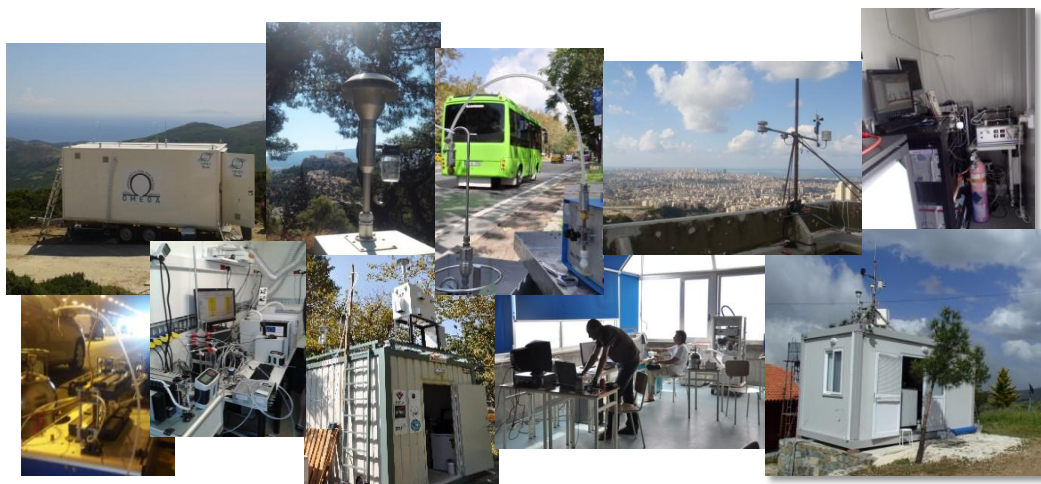


Figure 5 : Photos de campagnes de mesure COV au Cap Corse, à Athènes, Istanbul, Beyrouth, Chypre

Dans tous les cas, ces campagnes de mesures nécessitent de l'anticipation, d'abord pour une bonne définition du projet et pour un bon dimensionnement des ressources nécessaires. Le choix du site est crucial car il détermine la bonne représentativité des observations suivant les objectifs recherchés. Ces campagnes amènent des développements spécifiques de méthodes. La logistique est un élément sensible amenant des contraintes et des risques. Enfin les aléas du terrain (techniques, météorologiques) demandent une bonne adaptabilité. Au final, ces campagnes présentent des enjeux importants. La complétude et la robustesse des bases de données qui en découlent sont des éléments clés pour atteindre les objectifs scientifiques. L'expérience acquise dans la gestion d'un observatoire et au fil des campagnes sont, en ce sens, des atouts essentiels puisque nous nous attachons à reproduire la même rigueur en termes de traçabilité et de contrôle qualité des données.

B.2.1.3 Développement d'un centre de calibration européen pour les gaz réactifs au service de la recherche

Compte tenu de nos activités liées à la métrologie des polluants atmosphériques, nous nous sommes impliqués progressivement depuis 2011 dans la construction de l'infrastructure de recherche européenne ACTRIS (Aerosol, Cloud and Trace gaz Research InfraStructure). ACTRIS est un réseau regroupant des laboratoires de recherche d'excellence dans le domaine des sciences atmosphériques.

Notre implication a débuté dans le cadre du projet ACTRIS phase I (FP7, 2011-2015) avec la participation aux exercices d'intercomparaison organisés pour les COV et les NO_x. Nous avons contribué à la rédaction des guides de recommandations pour une famille de COV, les composées hydrocarbonés non méthaniques (HCNM). Notre participation s'est ensuite renforcée dans le projet ACTRIS II (H2020, 2015-2019). Nous sommes en charge de la rédaction d'un guide pour les mesures PTR-MS et contribuons au développement des méthodes et des processus de validation pour les Composés Oxygénés (COVO) et les COV Biogéniques (COVB).

Fin 2015, le projet d'Infrastructure de Recherche (IR) pérenne (ACTRIS-ERIC), regroupant une vingtaine de pays, a été proposé et retenu dans le cadre de ESFRI (European Strategy Forum on Research Infrastructure) pour une infrastructure de type EU-INFRA (INnovation FRamework). L'Ecole des Mines de Douai fait partie des 17 institutions françaises (parmi lesquelles CNRS, CNES, CEA, Météo France) impliquées et officiellement soutenues par le Ministère de la recherche pour participer à cette infrastructure. La phase de définition et de construction de ACTRIS ERIC prend donc place jusqu'en 2019 avant une phase opérationnelle en 2020.

Dans ce cadre, le projet concernant le département SAGE est de développer un centre de référence et de calibration pour l'observation des gaz traces réactifs (principalement les NO_x et les COV). La phase préparatoire d'ACTRIS-RI consiste à définir le concept du centre de calibration en proposant des activités transverses aux observatoires de recherche en Europe. Les activités que nous avons proposées sont pour un bon nombre maîtrisées (NO_x, HCNM), d'autres, plus innovantes (COVO, COVB), restent à développer.

Dans la continuité de mon implication depuis le début d'ACTRIS et dans la phase de construction de l'infrastructure européenne, je suis le référent français pour les mesures au sol des gaz réactifs. En miroir de cet IR européenne, la structuration nationale, en tant que SOERE, s'opère sous le nom d'IR ATMOS, dans laquelle j'anime le groupe de travail gaz réactifs.

La participation à l'infrastructure ACTRIS présente plusieurs intérêts pour l'Ecole des Mines de Douai. C'est un projet européen d'envergure permettant le développement de l'activité internationale. Il s'appuie sur la reconnaissance de 20 années d'expérience et de recherche dans le domaine de la métrologie des polluants atmosphériques à l'état de traces et en particulier des COV. Cette IR est une opportunité pour se positionner encore davantage dans le paysage de la recherche au niveau national et européen dans notre domaine. L'intégration dans ce réseau d'excellence pourra faciliter la mise en place de partenariat pour de futurs projets de recherche. Enfin les développements et évaluations méthodologiques réalisées dans ce cadre font et feront encore l'objet de valorisations scientifiques.

B.2.2 Développement et évaluation de méthodes de mesure de COV

Les méthodes de mesure des COV diffèrent suivant les espèces visées, les niveaux de concentration attendus et l'objectif visé. Pour l'étude de la variabilité saisonnière ou de tendances sur le long terme des méthodes à basse résolution temporelle conviennent. En revanche les mesures destinées à la compréhension des processus, compte tenu de la forte réactivité de certaines espèces, nécessitent une instrumentation plus rapide. Deux types de méthodes sont distingués, les méthodes off-line avec prélèvements d'air ambiant in-situ et analyses différées en laboratoire et les méthodes on-line combinant échantillonnage et analyse en continu sur site.

Dans les démarches de développement et d'optimisation des méthodes, j'ai mis en place des méthodologies d'estimation des incertitudes de mesure. L'incertitude est un paramètre que l'on associe à la mesure comme indicateur chiffré de la qualité des résultats. Elle permet, d'une part, d'évaluer la performance des méthodes et, d'autre part, d'utiliser les données en toute objectivité. La démarche d'estimation en elle-même, permet d'identifier et de hiérarchiser les principales sources d'erreur et donc de connaître les pistes d'amélioration possibles. En outre, ces données d'incertitudes sont requises comme données d'entrée des modèles statistiques notamment utilisés dans les approches orientées récepteur.

Le principe de base de détermination des incertitudes est normalisé (ENV13005 1999). Il s'agit de ❶ définir précisément le processus complet conduisant aux résultats de mesure, ❷ identifier de manière exhaustive les facteurs influençant ce processus, ❸ quantifier l'impact de ces facteurs sur le résultat final et, ❹ combiner ces impacts pour évaluer l'incertitude globale.

Les parties ❷ et ❸ demandent une très bonne connaissance de la méthode et peuvent demander des compléments aux expériences de mise au point qui peuvent être propres à l'instrumentation utilisée et aux conditions d'usage. Ces incertitudes intègrent deux catégories d'erreur, les erreurs systématiques (étalons, artefacts connus, blancs, intégration, dérives) et les erreurs aléatoires (répétabilité ou reproductibilité). La méthodologie et les principales composantes d'incertitude peuvent être harmonisées pour un type de méthode. Ce fut l'objet du travail auquel j'ai participé dans le cadre du projet ACTRIS I pour la rédaction d'un guide (ACTRIS-WP4 2014) incluant, en particulier, l'estimation des incertitudes de mesure des HCNM.

B.2.2.1 Optimisation de la méthode de mesure on-line des HCNM

La mesure des HCNM de 2 à 9 atomes de carbone est essentielle pour l'identification et la quantification des traceurs de sources anthropiques. Une méthode performante a été développée au département SAGE (Badol et al. 2004) basée sur la chromatographie en phase gazeuse, avec préconcentration, thermodésorption, séparation avec commutation de colonnes et détection FID. Cette méthode constitue l'un des éléments de base des dispositifs instrumentaux que nous déployons dans différentes campagnes de mesures. Nous avons, dans le cadre des travaux de thèse d'Anaïs Détournay (2008-2011), amélioré les performances avec pour objectif la mesure d'une cinquantaine d'espèces à bas niveaux de concentrations, typiques de ceux rencontrés sur des sites éloignés des sources. Les actions d'optimisation ont porté sur le système de préconcentration/thermodésorption, l'enjeu étant la capacité à piéger quantitativement sans artefact et sans effet mémoire des espèces hydrocarbonées des plus légères (acétylène) aux plus lourdes (les triméthylbenzènes) à des niveaux allant d'une dizaine de ppt à 2 ppb suivant les composés. Les paramètres d'optimisation (composition du piège, débit et volume de prélèvement, température de piégeage et de thermodésorption) sont nombreux et ont nécessité nombre d'expérimentations pour trouver le meilleur compromis entre sensibilité et justesse de la méthode sur une gamme d'espèces aux propriétés physico-chimiques (masse molaire, volatilité) différentes. De même, la configuration du chromatographe a été revue (temps de commutation des colonnes,

programme de températures) pour obtenir la meilleure séparation des espèces tout en ayant une résolution temporelle minimale (1h30). C'est au final 50 espèces potentiellement mesurables par cette technique sur une large gamme de teneurs pour des applications dans différents types d'environnements industriels, urbains, ou ruraux. Quelques exemples de composés avec les performances de mesures (incertitude et limite de détection) sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Performances obtenues pour quelques HCNM mesurés par méthode TD/GC/2FID on-line lors de la campagne intensive ChArMEx au Cap Corse en été 2013

<i>Espèces</i>	<i>LD (ppt)</i>	<i>Incertainitude (%)</i>
Ethane	30	6
Ethene	25	9
Ethyne	20	7
n-butane	20	6
isopentane	5	7
Isoprene	5	10
Benzene	10	17
Toluene	10	13

B.2.2.2 Evaluation de la méthode de mesure par canister des HCNM

La mesure des COV par canisters est la méthode la plus répandue et la plus ancienne pour le monitoring des HCNM dans le cadre des réseaux EMEP ou GAW (Global Atmospheric Watch). Cette méthode permet d'envisager plusieurs sites de prélèvements pour un même laboratoire d'analyse. Elle permet un prélèvement rapide d'un échantillon d'air ambiant sans besoin d'électricité. Nous l'utilisons en France pour le suivi des HCNM dans le cadre de MERA et également pour des prélèvements en champs proches pour l'acquisition de profils chimiques de sources (Salameh et al. 2014). Nous disposons au département SAGE d'une chaîne analytique dédiée à cette méthode pour l'analyse de 50 espèces de 2 à 9 atomes de carbones. La méthode a été développée initialement suivant les recommandations EMEP et EPA puis optimisée. Les performances ont été déterminées en s'appuyant sur la base de données et les contrôles qualité obtenus dans le cadre du dispositif MERA/EMEP (Sauvage et al. 2009).

Tableau 2 : Performances obtenues pour quelques HCNM mesurés par méthode off-line, prélèvement par canister et analyse par TD/GC/2FID

<i>Espèces</i>	<i>LD (ppt)</i>	<i>Incertainitude (%)</i>
Ethane	10	5
Ethene	10	7
Ethyne	10	6
n-butane	10	5
Isopentane	10	9
Isoprene	10	8
Benzene	10	10
Toluene	10	10

Dans le cadre de notre participation aux activités ACTRIS, nous avons répondu favorablement à une proposition d'audit par le World Calibration Center opérant pour le réseau d'observation GAW. Ce type d'audit requiert de disposer de procédures établies et éprouvées pour le prélèvement et l'analyse. Il s'agit également d'un audit de performance consistant à prélever et analyser des mélanges à bas niveaux de concentration. Cet audit (décembre 2013) nous a qualifiés de laboratoire de référence pour cette méthode. Nous avons par la suite participé à la révision de la procédure

GAW pour l'échantillonnage par canister (Steinbrecher and Weiß 2012). Nous avons également participé avec cette même chaîne analytique à l'exercice de comparaison inter-laboratoires organisé dans le cadre d'ACTRIS en 2013. La Figure 6 présente les résultats que nous avons obtenus (Hoerger et al. 2015). Les résultats sont très bons dans l'ensemble. 3 espèces (les méthyl-pentanes) présentent toutefois des écarts significatifs. Seuls 2 des 18 participants ont reporté ces composés pour lesquels la séparation est délicate. L'une des conclusions de cet article indique que d'une manière générale les incertitudes de mesure sont sous-estimées ce qui a conduit à proposer la méthode d'estimation harmonisée dans le guide ACTRIS.

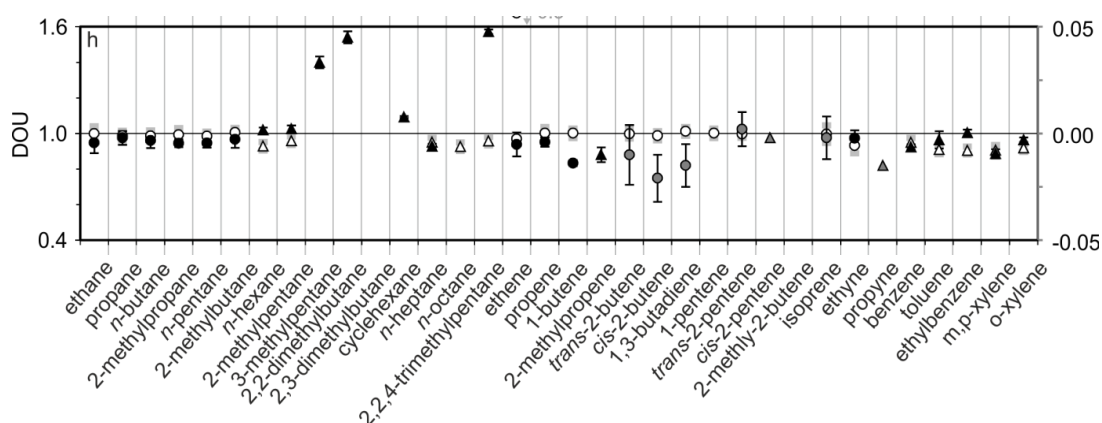


Figure 6 : Ratio entre le résultat de mesure de Douai et la valeur de référence. Les cercles et les triangles différencient les deux colonnes de l'instrument. Les signes blancs représentent les résultats pour le mélange de HCNM dans l'azote et les signes noirs les résultats pour le mélange dans la matrice air. Les signes en gris clairs correspondent à des niveaux de concentrations inférieurs à 100 ppt

B.2.2.3 Développement d'une méthode Off-line pour la mesure de COV-I, de COVB et de COVO

Les travaux de thèse d'Anais Detournay (Detournay 2011) avaient pour but d'améliorer les connaissances sur le devenir des COV en zone rurale. Il s'agissait en particulier d'étudier les composés biogéniques et leurs produits de dégradation. Cette thèse a fait l'objet d'une bourse CIFRE avec la société TERA Environnement qui soutenait le développement d'une méthode avec l'intégration d'un système de prélèvement automatique SyPAC permettant l'échantillonnage séquentiel sur tube d'adsorbant.

L'étude a porté sur le choix d'une combinaison optimale d'adsorbants et sur l'étude d'un piège à ozone limitant l'interférence potentielle due à cet oxydant et ne présentant pas d'artefact pour les espèces mesurées. Pour les besoins de l'étude, il nous a fallu également développer une méthode de génération de mélanges étalons pour ces espèces à faible volatilité. Ces travaux ont abouti avec la publication (Detournay et al. 2011) d'une méthode combinant le prélèvement in-situ sur cartouche d'adsorbants (carbopack B and carbopack C) et l'analyse en laboratoire par TD/GC/FID/MS. Cette ensemble s'avère très complémentaire des instruments on-line pour la mesure d'une liste originale d'espèces choisies pour leurs intérêts notamment comme précurseurs de l'aérosol organique secondaire : 6 monoterpènes parmi les plus abondants (α et β pinènes, limonène,...), de 6 aldéhydes à longue chaîne saturée (n-hexanal à n-undecanal) et 8 alcanes linéaires (n-nonane à n-hexadecane) classés comme COV de Volatilité Intermédiaire (COV-I) (Shiraiwa and Seinfeld 2012). Les espèces aromatiques (Benzène, toluène, xylènes,...) sont également mesurées et permettent le recouvrement avec d'autres méthodes. Les niveaux de concentration de composés comme les aldéhydes ou les n-alcanes >C8 dans l'air ambiant sont faibles et nécessitent par conséquent une pré-concentration assez longue conduisant à une résolution temporelle difficilement inférieure à 2 heures. Les incertitudes de mesure (Tableau 3) ont été déterminées dans le cadre des travaux de thèse de Warda

Ait-Helal (Ait-Helal 2013). Elles sont assez élevées principalement en raison de la complexité d'obtention d'un mélange étalon. Toutefois, les performances obtenues ont été utiles à des travaux de recherche originaux qui seront présentés ensuite.

Tableau 3 : Performances obtenues pour quelques- espèces mesurées par méthode off-line, prélèvement par tube d'adsorbants et analyse par TD/GC/FID-MS

<i>Espèces</i>	<i>LD (ppt)</i>	<i>Incertitude (%)</i>
n-hexanal	7	21
n-decanal	8	29
α -pinène	5	4
Limonène	5	15
Toluene	9	5
n-nonane	8	9
n-hexadecane	13	17

Plus récemment, la méthode a également été déployée dans le cadre des travaux de thèse de Cécile Debevec (2014-2017) pour l'étude des déterminants de composés organiques sur le site de fond d'Agia Marina à Chypre. Dans ce cadre, des optimisations analytiques ont été réalisées pour l'extension de la liste des espèces biogéniques (myrcène, 3-carène, cumène,...) et de leurs dérivés comprenant notamment les alcools terpéniques (eucalyptol, α -terpinéol, ...) ou encore le nopinone connu pour être un produit d'oxydation majeur du β -pinène. Au final, en dépit d'une résolution temporelle assez faible, cette méthode reste particulièrement intéressante pour une spéciation plus exhaustive des composés biogéniques.

B.2.2.4 Optimisation de la méthode de mesure on-line des COVO

Les composés oxygénés jouent un rôle important en chimie atmosphérique en particulier dans les processus de formation des polluants secondaires comme l'ozone ou l'AOS. L'étude de la variation spatiale et temporelle des concentrations en COVO est importante pour identifier les sources de ces composés lorsqu'ils sont directement émis et mieux comprendre les processus de formation lorsqu'ils sont issus de réactions photochimiques. Il existe différentes techniques de mesure on-line pour ces espèces comme le PTRMS ou la GC à deux dimensions (GCxGC). Le PTR-MS est particulièrement intéressant pour sa haute résolution temporelle (1 minute) mais il reste peu sélectif pour les composés isobariques de masses élevées. La technique GCxGC présente des difficultés d'exploitations des données qui peuvent être rédhibitoires pour la mesure en continu. C'est pourquoi, le département SAGE a développé une méthode on-line pour la mesure de ces espèces de C2 (acétaldéhyde,...) à C6 (benzaldéhyde) basée sur un prélèvement en ligne par piège Carbopack B : Carbopack X, séparation chromatographique par colonne polaire et détection par FID (Roukos et al. 2009). Nous avons déployé cette méthode dans plusieurs campagnes de mesure (Dunkerque, Paris, Cap Corse) pour l'obtention de données pertinentes. La difficulté majeure de cette technique provient de l'impact de l'humidité sur la chromatographie compte tenu de la colonne polaire. Le principe choisi pour limiter cet effet était de diluer l'air échantillonné par de l'air sec. Cette opération présente l'inconvénient de diminuer la sensibilité de la méthode et d'augmenter les risques de contamination et de fuite. Ces inconvénients se sont confirmés au fil des campagnes et en particulier lors de l'intercomparaison ACTRIS dédiée aux COVO. Par conséquent, des travaux d'optimisation sont en cours, en particulier s'agissant de l'échantillonnage. L'orientation consiste à ne plus diluer l'air échantillonné mais plutôt de piéger l'eau qu'il contient sans toutefois amener d'artéfact supplémentaire. La solution retenue comprend une cellule d'échantillonnage placée dans un bain à température négative (Hopkins et al. 2003). Cette solution a été testée dans un premier temps à l'aide d'un PTRMS pour la validation du dimensionnement et l'étude d'un effet mémoire potentiel. Comme le montre Figure 7, les résultats ont été satisfaisants hormis pour le méthanol.

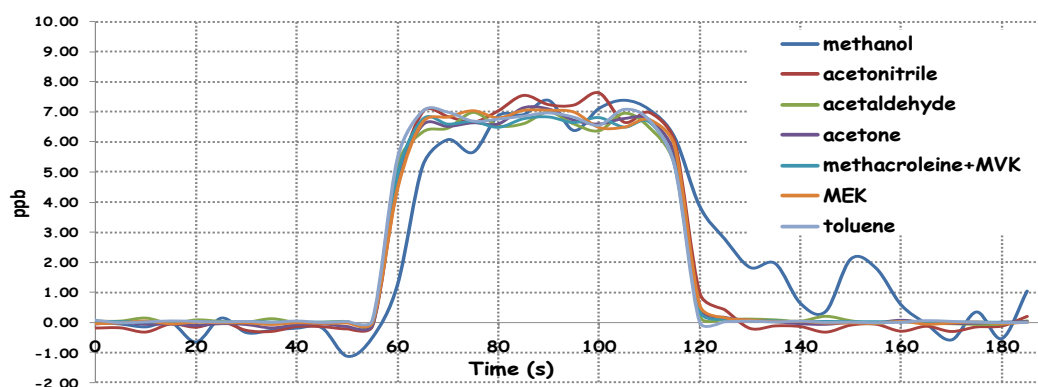


Figure 7 : Etude de l'effet mémoire du piège à eau. Mesures réalisées par PTRMS avec prélèvement au temps $t=55$ s d'un mélange synthétique de COVO + toluène dans l'air humide (80%) puis retour à $t=110$ s sur de l'air zéro humide.

Le piège a été ensuite intégré au système TD/DC/FID et les résultats montrent une très bonne séparation de la plupart des composés avec une bonne stabilité des temps de rétention (Figure 8). Des essais sont en cours avec des températures de piège plus basses (-30 et -40°C) pour envisager la mesure du méthanol (espèce d'intérêt). De même les performances de la méthode optimisée sont en cours d'évaluation.

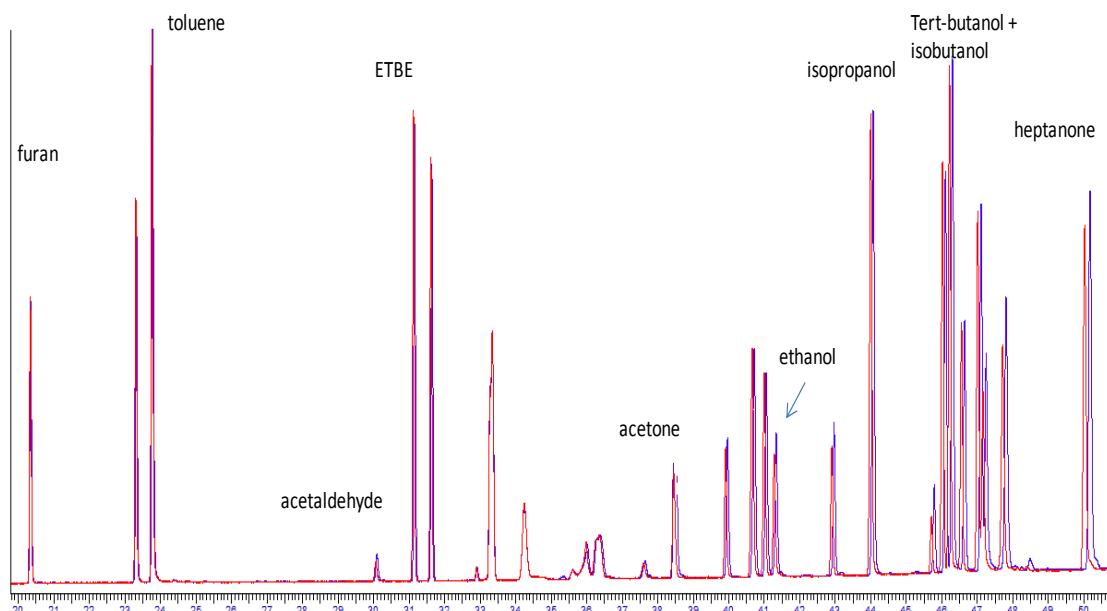


Figure 8 : Stabilité de la séparation obtenue pour 40 mesures successives d'un mélange synthétique de 25 composés dans l'air humide (70-80%)

B.2.2.5 Evaluation des performances de la méthode off-line de mesure des composés carbonylés (COVO C1 à C7)

La méthode de mesure off-line des composés carbonylés (C1 à C6) par dérivation à la DNPH et analyse par chromatographie liquide haute performance avec détecteur UV (HPLC/UV) est utilisée au département SAGE depuis de nombreuses années dans différents cas d'application. Elle permet d'accéder à une liste d'espèces comprenant des composés primaires ou secondaires et constitue encore une méthode de référence bien documentée (EMEP 2014, EPA 1984, Grosjean and Grosjean 1995). L'une des difficultés de cette technique réside dans la méthode d'étalonnage qui porte surtout sur la partie analytique et ne prend pas en compte la phase de prélèvement qui présente pourtant quelques artefacts suivant les conditions opératoires (Ho et al. 2014). Compte tenu des

utilisations dans de nombreux travaux, nous avons évalué les performances de cette méthode d'une part, avec une démarche d'estimation des incertitudes (Tableau 4) notamment dans le cadre des travaux de thèse de Warda Ait-Helal (Ait-Helal 2013) et, d'autre part, en participant à deux intercomparaisons, l'une dans la chambre de simulation SESAME du LISA, l'autre in-situ à Hohenpeissenberg organisée dans le cadre du projet ACTRIS.

Tableau 4 : Performances obtenues pour quelques composés carbonylés (de la famille des COVO) mesurés par méthode off-line, prélèvement par dérivatisation DNPH et analyse par HPLC/UV

Espèces	LD (ppt)	LD (ppt)	Incertitude (%)
	Prelev. 40 min	Prelev. 4h	
formaldéhyde	107	18	8
acétaldéhyde	55	9	6
acétone	55	9	14
méthacroléine (MACR)	33	6	15
méthylvinylcétone (MVK)	34	6	15
méthyléthylcétone (MEK)	44	7	15
benzaldehyde	30	5	6
glyoxal	41	7	15

La Figure 9 et Figure 10 présentent les résultats de l'intercomparaison ACTRIS pour l'ensemble des participants en particulier pour la mesure de l'acétone et de la méthyl vinyl cétone (MVK) à différents niveaux de concentrations dans un mélange synthétique. Différentes méthodes étaient représentées : les GC/FID, GC/MS, les PTRMS et la méthode DNPH. Comme pour la plupart des autres espèces, les bons résultats pour l'acétone et MEK confirment les qualités de la mesure par DNPH pour la mesure des carbonylés sur une gamme de concentration de 0,1 à 10 ppb. En revanche un problème significatif d'étalonnage a été identifié pour la MVK ayant conduit à un changement de référence.

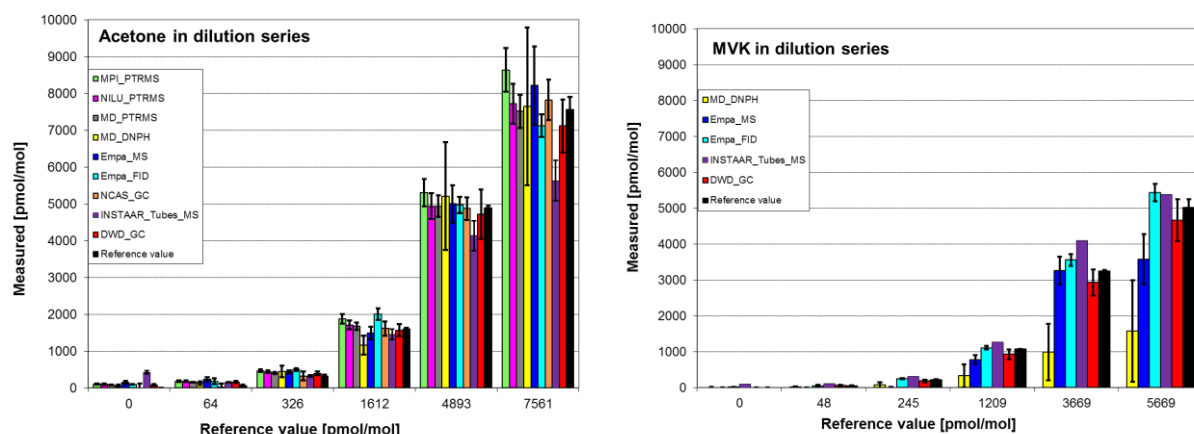


Figure 9 : Résultats de l'intercomparaison ACTRIS à Hohenpeissenberg en octobre 2013, mesure de l'acétone et du MVK dans mélange synthétique à différents niveaux de concentration, notamment pour la méthode DNPH que nous avons déployée (MD-DNPH).

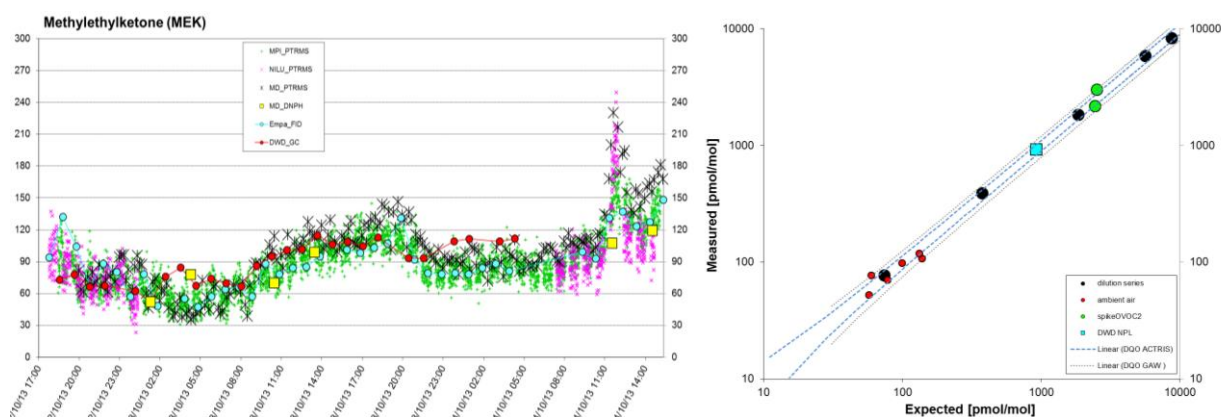


Figure 10 : (à gauche) Concentration en MEK mesurée dans l'air ambiant durant l'exercice de comparaison ACTRIS à Hohenpeissenberg – (à droite) concentrations mesurées par MD-DNPH versus concentrations attendues en MEK pour l'air ambiant et pour différents mélanges synthétiques

L'ensemble de ces méthodes permettent de couvrir un éventail de COV allant de C2 à C16 pour l'étude de traceurs anthropiques ou biogéniques, et de traceurs de processus avec la mesure d'espèces secondaires comme les composés oxygénés. Au fil des projets et avec l'évolution de l'instrumentation, nous continuons d'améliorer les performances ou d'identifier de nouvelles espèces d'intérêt pour travailler sur les problématiques des COV.

En terme de méthodologie, au-delà des méthodes de mesures, mes travaux ont également porté sur la représentativité des données acquises, en particulier sur la problématique des dépôts atmosphériques.

B.2.3 Représentativité des dépôts atmosphériques

B.2.3.1 Consolidation et cohérence des bases de données long terme

Dans le cadre du programme PRIMEQUAL « Pollution longue distance » j'ai proposé et coordonné le projet SESAME (2009-2013) en partenariat avec l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, l'ONF, Météo France et ECOLAB. L'objectif du projet était d'identifier les déterminants de l'évolution des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et d'évaluer l'efficacité des politiques de réduction des émissions. La méthodologie reposait sur l'analyse de longues séries d'observations issues des 3 réseaux disposant d'au moins 15 années de mesures en l'occurrence CATAENAT, BAPMON et MERA. Ce projet a fait l'objet des travaux de thèse d'Aude Pascaud (2010-2013). La compilation des bases de données permettait ainsi d'augmenter significativement le nombre et la répartition spatiale des observations pour une analyse plus robuste. Toutefois, les méthodes de mesure, les protocoles appliqués et l'évolution de ces protocoles n'ont pas été les mêmes. Il était donc nécessaire au préalable, de valider de manière homogène les bases de données, puis d'évaluer la qualité des observations, et enfin de s'interroger sur la cohérence des 3 dispositifs. Nous avons développé pour cela les méthodologies présentées ci-après.

Identification des valeurs extrêmes et des valeurs censurées

A la vue de l'effectif important des bases de données, le premier but de notre approche était de détecter les valeurs suspectes, à savoir les observations dont les valeurs semblent être incohérentes avec le reste du jeu de données. Le deuxième objectif était de définir des valeurs de remplacement par simulation pour les données dites censurées à savoir des séries temporelles tronquées en bas de distribution par la limite de détection (LD). Nous avons pour cela construit une méthode par régression basée sur l'estimation du maximum de vraisemblance (MLE). L'application sur la série de mesures des concentrations d'ammonium (NH_4^+) est représentée pour exemple (Figure 11). Pour la

période étudiée (1990-2008), le taux de données censurées est de 1 % et la limite de détection varie de 0,03 à 0,04 mgN.l⁻¹. Plusieurs données apparaissent comme suspectes et l'intérêt de la prise en compte de la saisonnalité se voit particulièrement avec les deux données numérotées 261 et 1408 qui n'auraient pas été détectées avec un seuil fixe. Les valeurs de remplacement saisonnières construites avec le modèle statistique sont toutes nettement inférieures à la LD. La vue du nuage de point montre que le modèle pourrait encore être amélioré avec la prise en compte d'une tendance.

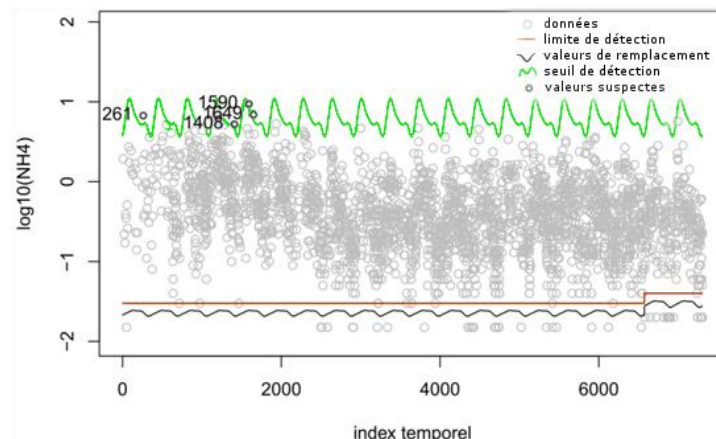


Figure 11 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations de $\log_{10}$ de NH_4^+ mesurées (en mgN.l^{-1}) dans les dépôts sur le site du Donon entre 1990 et 2008

Ce modèle statistique a été appliqué à l'ensemble de la base de données utilisée dans le projet pour qualifier de suspectes de 0,2 à 0,4% des mesures suivant les observatoires. Ces données n'ont pas été supprimées de la base en revanche elles ont pu servir pour tester la sensibilité des analyses statistiques. Pour les données censurées, une comparaison sur les moyennes a montré des écarts parfois significatifs avec les nouvelles valeurs de remplacement par rapport à la valeur conventionnelle LD/2. Ce sont les bases de données avec les valeurs saisonnières de remplacement qui ont ensuite été utilisées pour la suite des travaux. Ce modèle, que nous avons publié (Pascaud et al. 2011), a répondu au besoin pour la consolidation de longues séries de mesure présentant notamment une saisonnalité marquée. Il peut tout à fait être appliqué dans d'autres cas d'étude.

Estimation des incertitudes de mesure

La démarche d'estimation des incertitudes sur la mesure des dépôts atmosphériques a permis d'évaluer la qualité des données pour chacun des sites des 3 observatoires et suivant l'historique des évolutions techniques. Le processus de mesure depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse a été examiné pour dresser un bilan des différents facteurs d'influence de la méthode (Figure 12).

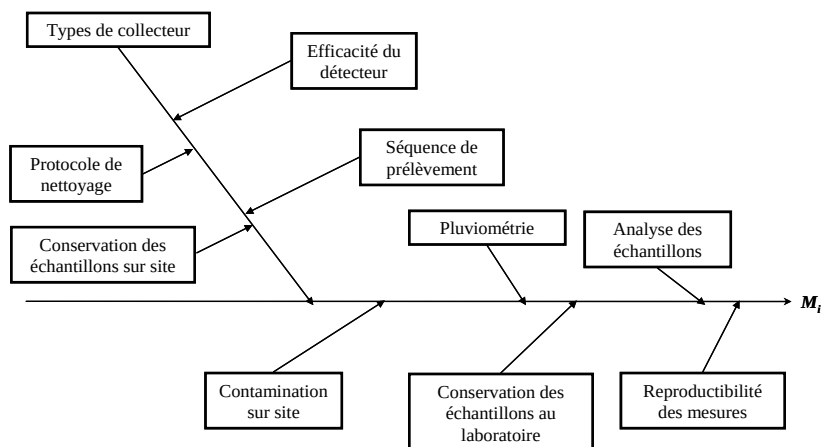


Figure 12 : Diagramme des sources d'incertitudes pour la mesure des concentrations d'espèces ioniques majeures dans les retombées atmosphériques

Une partie des sources d'incertitudes a été quantifiée à partir d'expériences spécifiques, comme l'efficacité des détecteurs ou la conservation d'échantillons. D'autres ont été estimées à partir des tolérances retenues dans le protocole de mesure, comme le contrôle de l'étalonnage des pluviomètres ou des chaînes analytiques. Les incertitudes à caractère aléatoire, comme la répétabilité analytique, les problèmes de perte ou de contamination du système de prélèvement, ont été évaluées à partir de séries de prélèvements dupliqués sur site de mesure. L'incertitude finale $U(X)$ comprend une contribution proportionnelle (s_1) à la concentration et une contribution constante (s_0) :

$$U(X) = s_0 + s_1 \times X \text{ et } s_0 = \frac{LD}{3}$$

avec LD la limite de détection de la méthode pour une espèce. s_1 représente l'incertitude relative élargie, déterminée par combinaison (loi de propagation des variances) des différentes composantes d'incertitude.

L'analyse des contributions relatives des composantes d'incertitudes montre que les principales sources d'incertitude sont la reproductibilité de la méthode (dégradée en grande partie par les contaminations), l'efficacité de collecte, et bien plus faiblement, la conservation des échantillons et la partie analytique. A titre d'exemple, la Figure 13 présente la part relative s_1 de l'incertitude par espèce ionique suivant les évolutions techniques des collecteurs de dépôts du dispositif MERA. s_1 est plus faible (< 20 %) pour SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ . Il est en revanche significativement plus élevé pour les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} plus impactés par les problèmes de contamination par dépôt sec ou lors de la manipulation des échantillons. Un détecteur plus performant a permis de réduire l'incertitude sur la mesure d'acidité (Plaisance et al. 1998). Un nouveau collecteur a également permis de réduire les problèmes de contamination et de conservation des échantillons. Avec cette démarche, les analyses des tendances réalisées ensuite, pourront objectivement tenir compte de l'impact des évolutions techniques.

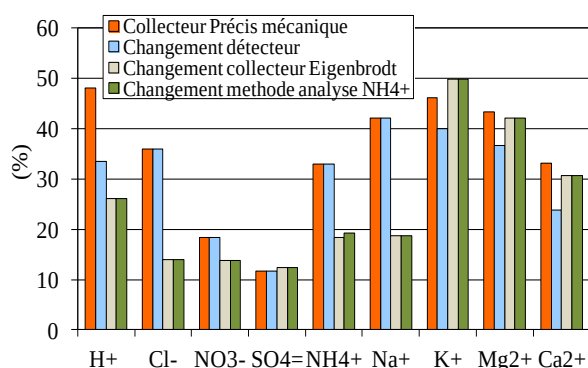


Figure 13 : Part relative d'incertitude s_1 suivant les évolutions techniques de 1990 à 2008 pour le site MERA du Casset

Analyse comparative des bases de données

Au-delà des évolutions techniques évaluées avec les incertitudes, il apparaissait important de s'interroger sur la cohérence des informations issues de trois observatoires distincts disposant de sites de mesures proches géographiquement. En particulier, une partie des sites était équipée pour la mesure de dépôts totaux (bulk, retombées sèches et humides) alors qu'une autre mesurait uniquement les retombées humides (wet only).

Pour examiner cette cohérence, nous avons donc proposé une méthodologie basée sur la similarité des profils chimiques des dépôts. Un profil chimique est établi pour chaque site à partir des concentrations moyennes pondérées 1995-2007 standardisées. Une classification hiérarchique ascendante a alors été appliquée au profil chimique de chacun des 47 sites de mesures. Au final, il en résulte 8 groupes de sites homogènes géographiquement (Figure 14).

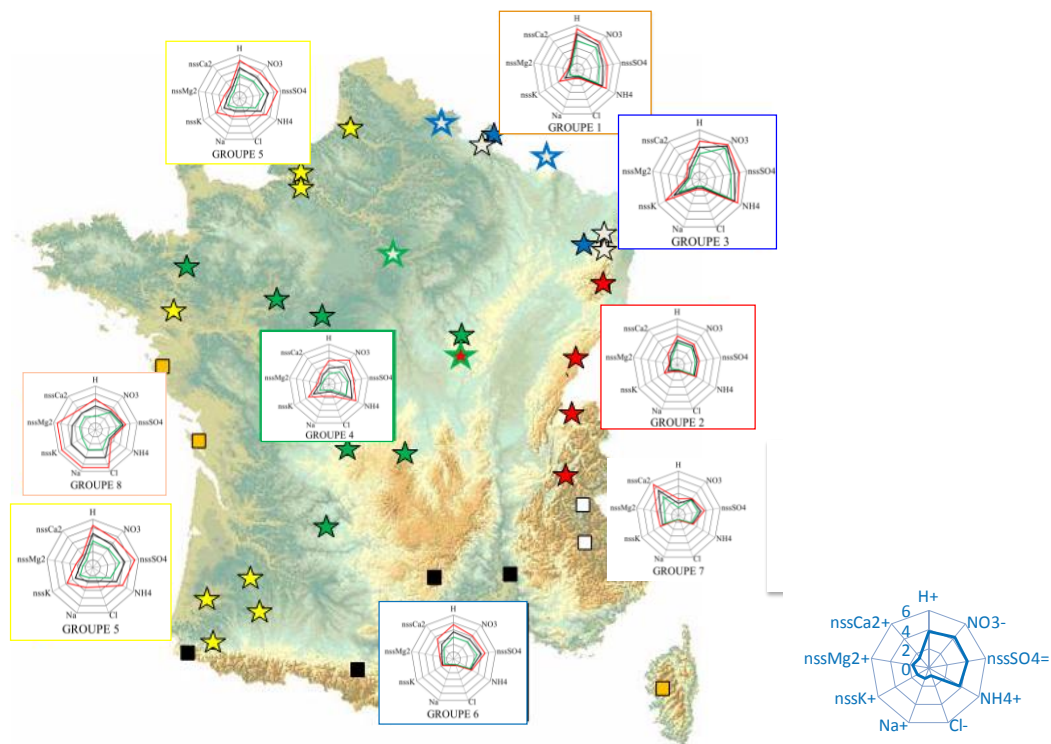


Figure 14 : Classification des sites issus des 3 observatoires MERA, CATAENAT et BAPMON sur la période 1995-2007 avec pour chaque groupe la présentation du profil chimique moyen (noir), mini (vert) et maxi (rouge).

Les sites au nord et au nord-est de la France possèdent des profils chimiques marqués par une acidité élevée (H^+) et par les ions issus de sources anthropiques (NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$ et NH_4^+). Ces régions sont souvent exposées aux masses d'air en provenance de zones à fortes émissions de composés acidifiants de l'Europe du Nord (Charron et al. 2000). Lorsqu'ils sont localisés en moyenne et haute montagne, les profils chimiques des sites sont plus modérément marqués par les espèces anthropiques. En bordure maritime, notamment sur les côtes de la Manche, Atlantique ou Méditerranéenne, les profils chimiques des sites sont logiquement dominés par les ions Cl^- et Na^+ . Plus dans les terres, les retombées atmosphériques mesurées présentent des profils chimiques dont la composante chimique NH_4^+ est assez significative. La fertilisation intensive et les activités d'élevage agricole provoquent des émissions de NH_3 , qui peuvent être à l'origine des ions NH_4^+ dans les retombées atmosphériques du territoire. Les régions du Nord-Ouest (Bretagne, Normandie, Haut de France) et du Centre (Limousin) sont les plus émettrices. Dans le Sud et sur les hauteurs Alpines, les ions Ca^{2+} sont fréquemment identifiés dans les échantillons des retombées atmosphériques. Ils peuvent être influencés par des masses d'air en provenance du Sahara, connues pour leurs apports en ions Ca^{2+} , principalement en saison printanière comme cela a pu être montré dans le cadre du programme DEMO (Vincent et al. 2016).

Au final, ce travail montre que les retombées atmosphériques mesurées sur le territoire français quel que soit le réseau d'observation, présentent des caractéristiques chimiques régionalement proches. La typologie des mesures (bulk ou wet only) s'est avérée être un facteur peu déterminant.

Toute cette démarche d'évaluation des bases de données a été un préalable essentiel pour l'obtention de résultats robustes dans les travaux qui ont été conduit.

B.2.3.2 Représentativité du bio-surveillance pour les dépôts

Egalement mis en place dans le cadre de la CLRTAP et en particulier pour le Programme International Concerté (PIC) végétation (Annexe 1), le programme BRAMM consiste en la bio-surveillance d'une douzaine d'éléments métalliques en utilisant les mousses. Cette surveillance s'appuie sur des campagnes régulières de collecte (1996, 2000, 2006, 2011, 2016) sur environ 500 sites répartis sur l'ensemble du territoire national. Depuis 2010, je participe au comité de pilotage du programme BRAMM le but étant d'amener notre compétence sur le volet représentativité de ces mesures. En effet, l'exploitation scientifique des données du dispositif BRAMM repose sur une méthode relative de comparaison des résultats entre eux à savoir des comparaisons spatiales intersites ou temporelles sur un même site. Ce type de mesure présente des paramètres d'influence significatifs (période de collecte, espèce de mousses,...) et les protocoles de prélèvement ont évolué d'une campagne à l'autre. Par conséquent, dans le cadre d'un projet d'exploitation des résultats des campagnes de 1996 à 2011 mené grâce au Post-doctorat d'Emeline Lequy (2015-2016), il nous est apparu souhaitable d'associer à chaque valeur de concentration un intervalle de confiance afin de pouvoir analyser et interpréter les résultats en toute objectivité. L'originalité de l'approche est la décomposition de la méthode pour identifier et regrouper tous les facteurs d'influence. Il s'agissait d'utiliser toutes les données disponibles pour distinguer, par exemple, un effet aléatoire ou un biais systématique et dégager le meilleur indicateur de l'impact d'un paramètre d'influence. En outre, ce travail permettait d'envisager des améliorations de protocoles utiles aux futures campagnes européennes.

Sur la base des informations disponibles (performances analytiques, standards, répliques, expériences spécifiques...), nous avons défini une démarche originale d'évaluation schématisée Figure 15.

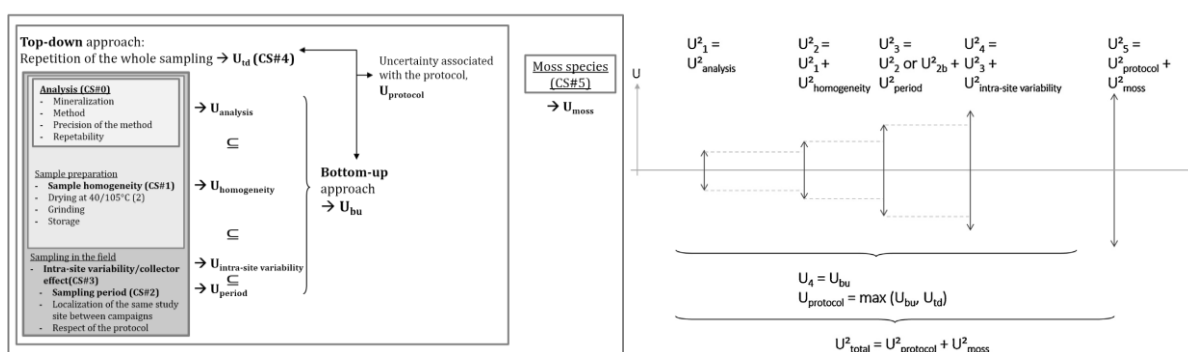


Figure 15 : Schéma imbriqué des différentes étapes du protocole de mesure d'éléments dans les mousses (analyse de l'échantillon, préparation, collecte in-situ) et des incertitudes associées

Les différentes étapes du protocole sont consécutives et dépendantes. L'évaluation des incertitudes ne peut donc se faire que par groupes imbriqués. La première incertitude est celle liée à l'analyse $U_{analysis}$. Celle associée à la préparation ($U_{homogeneity}$) peut alors être évaluée, puis les incertitudes liées à la collecte sur le terrain (U_{period} ; $U_{intra-site variability}$). L'incertitude globale U_{bu} (bottom-up) peut alors être calculée par combinaison de ces composantes.

La Figure 16 représente la répartition (exprimée en variance) des composantes de l'incertitude U_{bu} . Les résultats sont très dépendants de l'élément considéré. Par exemple, pour le Cr c'est presque exclusivement la méthode d'analyse qui constitue l'incertitude. Alors que pour le Na, c'est l'homogénéité des échantillons qui domine. L'influence de la période de collecte peut être significative pour des éléments comme le Cu, l'Al, le Fe ou l'Hg.

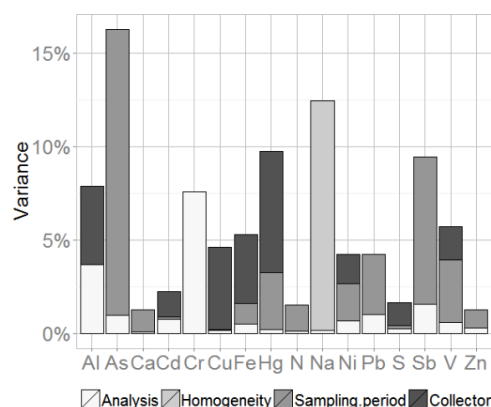


Figure 16 : Contribution à la variance totale (Incertitude au carré) des composantes analyse, homogénéité de l'échantillon, période de prélèvement et collecteur pour 16 éléments mesurés lors de la campagne 2011

Nous avons alors comparé U_{bu} à U_{td} (*top-down*) représentant l'incertitude globale de la collecte à l'analyse et déterminée à partir de répliques opérés sur 27 sites différents. La bonne cohérence de U_{bu} et U_{td} a montré que le recensement des composantes d'incertitude dans l'approche bottom-up est assez juste, ni excédentaire, ni en défaut. Au final, le maximum des deux a été retenu comme $U_{protocol}$.

L'incertitude finale U_{totale} est une fonction linéaire de constante, la limite de détection, et de pente l'incertitude totale qui combine $u_{protocol}$ et u_{moss} (Figure 16). U_{moss} est l'incertitude associée à l'espèce de mousse. En effet sur les 4 campagnes, et sur l'ensemble du territoire, 5 variétés de mousse ont été potentiellement collectées. Le Tableau 5 présente l'incertitude globale (U_{totale}) suivant l'élément considéré. Ces incertitudes varient de 14 à 61% et sont assez élevées pour quelques éléments. Toutefois, cette bio-surveillance offre des informations uniques compte tenu notamment de la couverture spatiale possible.

Tableau 5 : Incertitude totale définie comme une fonction linéaire de constante $U_0(\mu g/g)$ et de pente $U_{totale}(\%)$

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	N	Na	Ni	Pb	S	Sb	V	Zn
$U_0 (\mu g g^{-1})$	1.33	0.01	2.69	3E-03	0.01	0.22	0.53	4E-05	0.8	0.42	0.03	0.02	1.94	6E-03	0.011	0.19
$U_{total}(\%)$	45	45	27	29	61	22	36	33	14	54	45	38	19	31	31	23

Ce travail publié dans le Journal of Ecological Indicators (Lequy et al. 2016) permet, d'une part, d'interpréter à posteriori les résultats en toute connaissance du niveau de confiance à accorder aux mesures et, d'autre part, de proposer des recommandations pour le protocole de mesure comme par exemple un resserrement de la période de collecte, une amélioration des performances analytiques pour le Cr ou encore une meilleure définition de la procédure de collecte.

B.2.4 Conclusion, apports scientifiques

Mon travail de recherche s'appuie sur des observations in-situ réalisées dans le cadre de programme à long terme comme MERA ou lors de campagnes de mesure spécifiques. Dans tous les cas les démarches d'assurance qualité pour la gestion d'un observatoire et pour les campagnes intensives sont cruciales pour la robustesse et la représentativité des bases de données qui en découlent.

Nous avons, au département SAGE, développé depuis de longues années une expertise dans la mesure des COV à des niveaux traces. Mon travail a consisté à poursuivre le développement de méthodes en particulier pour les COVO, les COV-I et les COVB permettant de disposer de capacités analytiques très larges avec un panel d'espèces de C1 à C16 couvrant des composés traceurs de sources primaires anthropiques ou biogéniques, des produits d'oxydation pour le suivi sur le long terme ou l'étude des processus atmosphériques. Ce potentiel a pu être utilisé dans différents projets de recherche depuis l'établissement de profils chimiques en zone source jusqu'à l'étude de processus sur des sites reculés.

Outre le développement, l'évaluation des méthodes par le biais d'estimation des incertitudes ou la participation à des essais d'intercomparaisons ont permis de déterminer le degré de robustesse des données et de proposer des pistes d'amélioration. Cet ensemble de compétences a pu être valorisé dans le cadre du projet d'infrastructure ACTRIS en nous positionnant parmi les laboratoires d'excellence pour la mesure au sol des gaz réactifs.

L'analyse avancée de bases de données nécessite un travail préalable de consolidation et d'évaluation de la représentativité des observations. Dans la même logique que pour les mesures COV, nous avons développé pour l'étude des dépôts atmosphériques des outils de consolidation et de validation de bases de données ainsi qu'une approche basée sur les profils chimiques pour vérifier la cohérence de différentes bases de données.

La bio-surveillance est une méthode d'observation complémentaire pour l'étude spatiale et temporelle des dépôts atmosphériques de métaux lourds et d'azote. Avec les compétences développées dans l'estimation des incertitudes, nous avons proposé une démarche d'analyse de représentativité des informations issues de ce programme pour en étudier la pertinence. Cela a permis notamment d'évaluer les différents facteurs d'influence et proposer des améliorations du protocole de mise en œuvre.

Thèses

- **A. DETOURNAY**, Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural : du développement métrologique à l'impact sur la chimie atmosphérique, ED SMRE, USTL, , Financement: CIFRE : TERA ENVIRONNEMENT, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrant : S. Sauvage (50%), soutenue le 07/07/2011
- **W. AÏT HELAL**, Le carbone organique réactif gazeux dans l'atmosphère polluée de la mégapole parisienne : sources, variabilité et impact sur l'aérosol organique secondaire, ED SMRE, USTL, Financement : ADEME/Ecole des Mines de Douai, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrants : S. Sauvage (50%), A. Borbon (LISA), soutenue 17/06/2013
- **A. PASCAUD**, Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection, ED SMRE, USTL, Financement: Ecole des Mines de Douai, Directeur de thèse : Pr P. Coddeville, Encadrant : S. Sauvage (80%), soutenue le 14/06/2013
- **C. DEBEVEC**, Identification des déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux dans le bassin Méditerranéen Est, ED SMRE, USTL, Financement : Mines Douai, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrants : S. Sauvage (50%), V. Gros (LSCE) 2014-2017

Pos-Doc

- **E. LEQUY** : interprétation des données issues du programme de mesure BRAMM depuis 1996, contrat Muséum National d'Histoire Naturelle, financement ADEME, encadrement S. Leblond, S. Sauvage (30%), A. Pascaud, 18 mois, 2015-2016
- **T. SALAMEH** : Validation de méthodes pour la mesure des COVO, Activité de préparation au CC ACTRIS, Financement Mines Douai, encadrement S. Sauvage, 7 mois, 2016-2017

Projets

- **MERA** (coordinateur) : Observatoire national de Mesure et d'évaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance, en réponse à l'EMEP, Financement MEEM, Programme pérenne, Partenaires : MD, 12 AASQAs
- **SESAME** (coordinateur), 20 ans de mesure des retombées atmosphériques en France, Partenaires MD, ECOLAB, ONF, Météo France, EMSE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2013
- **MINOVOC**, Measurement Improvements for monitoring of OVOCs (coordinateur) ACTRIS/TNA, 2013
- **NOXMINES**, NOx Measurement Improvement in French EMEP Sites, (coordinateur) ACTRIS/TNA, 2013
- **INFRA-ATMO**, Structuration de la composante nationale d'une Infrastructure de recherche pour les sciences atmosphériques, LGGE, 10 partenaires incl MD, ANR 2014-2016
- Dispositif **BRAMM** – interprétation des données issues des quatre campagnes du dispositif BRAMM (1996, 2000, 2006, 2011), Muséum National d'Histoire Naturelle, MD, ADEME, 2014-2016
- **ACTRIS2**, Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure , + de 30 partenaires, ACTRIS2, H2020 2015-2019
- **SOERE ATMOS**: the Atmospheric Short-Lived Climate Forcers Observing, LMD, IPSL, LOA, LaMP, et autres partenaires, AllEnv, 2015-2019
- **DEPEX**, DEPosition Intercomparison Experiment in Agia Marina (Cyprus), (coordinateur) ACTRIS2/TNA, 2016

Publications

- DETOURNAY, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, V. GAUDION, T. LEONARDIS, I. FRONVAL, P. KALUZNYI, J.-C. GALLOO, Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of long chain alkanes, long chain carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas, Journal of Environmental Monitoring, Vol 13, N°4, pp 983-990, 2011. DOI: 10.1039/C0EM00354A
- C. HOERGER, A. CLAUDE, C. PLASS-DULMER, S. REIMANN, E. ECKART, R. STEINBRECHER, J. AALTO, I. ARDUINI, N. BONNAIRE, J. CAPE, A. COLOMB, R. CONNOLLY, J. DISKOVA, P. DUMITREAN, C. EHLERS, V. GROS, H. HAKOLA, M. HILL, J. R. HOPKINS, J. JAGER, R. JUNEK, M. KAJOS, D. KLEMP, M. LEUCHNER, A. C. LEWIS, N. LOCOGE, M. MAIONE, D. MARTIN, K. MICHL, E. NEMITZ, S. O'DOHERTY, P. PEREZ BALLESTA, T. M. RUUSKANEN, **S. SAUVAGE**, N. SCHMIDBAUER, T. G. SPAIN, E. STRAUBE, M. VANA, M. K. VOLLMER, R. WEGENER, A. WENGER, ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks, Atmospheric Measurement Techniques, Vol 8, pp 2715–2736, 2015. DOI: 10.5194/amt-8-2715-2015
- A PASCAUD, O. ROUSTANT, **S. SAUVAGE** and P. CODDEVILLE (2011). Un modèle de régression pour données censurées de retombées atmosphériques. Actes du colloque Les STIC pour l'Environnement: 71-84
- E. LEQUY, **S. SAUVAGE**, X. LAFFRAY, S. GOMBERT-COURVOISIER, A. PASCAUD, L. GALSOMIES and S. LEBLOND, Assessment of uncertainty of trace metal and nitrogen concentrations in mosses associated with sampling, sample preparation and chemical analysis based on four French surveys, Ecological Indicators, 2016, doi:10.1016/j.ecolind.2016.06.046.

B.3 Identification des sources de COV en zone urbaine

Plus de la moitié de la population mondiale habite actuellement en ville et ce sera environ 66% en 2050 (U.N. 2014). Beaucoup de ces aires urbaines s'étendent pour devenir des mégacités (>10 millions d'habitants) et les pressions démographique et économique constituent une contrainte importante sur l'environnement aux échelles locale, régionale et globale. Ces mégacités sont des zones d'émission importantes de polluants gazeux et particulaires ayant des impacts significatifs sur la santé. La compréhension des déterminants des polluants atmosphériques est complexe compte tenu de la diversité des sources, de leur répartition spatiale et de leur intensité variable. Pour pouvoir mettre en place des stratégies d'abattement de la pollution de l'air, il est essentiel d'identifier les sources et d'évaluer leur contribution (Directive 2008/50/EC).

D'une manière générale, trois approches différentes et complémentaires sont utilisées pour l'étude des sources. La première est l'inventaire des émissions qui consiste à compiler toutes les informations (intensité de l'activité, facteurs d'émission) par catégorie de sources pour une année donnée et sur une zone géographique déterminée. Ces inventaires sont essentiels pour diverses applications tels que la hiérarchisation des sources, l'établissement de tendances des émissions et la fourniture de données d'entrée pour la modélisation. Ils sont réalisés à différentes échelles et de manière harmonisée. Cependant, d'importantes incertitudes persistent sur ces inventaires en raison de la diversité et de la multiplicité de sources (Carmichael et al. 2003; Urbanski et al. 2011; Zhao and Wang 2009; Vautard et al. 2003; Zhao et al. 2011). En effet, de nombreuses études (Vautard et al. 2003; Martin et al. 2006; Lin et al. 2010 ; Liousse et al. 2010) indiquent des désaccords significatifs entre les inventaires d'émission.

La deuxième approche s'appuie sur les modèles déterministes ou « orientés source » (ou encore les Modèles Chimie transport *dits* CTM). Ces modèles dépendent fortement de la qualité des inventaires d'émissions et intègrent, de la manière la plus exhaustive possible, les processus physicochimiques et les processus de transport, pour déterminer la concentration d'un polluant sur une zone donnée. La « mise à zéro » des sources une à une permet alors d'étudier l'impact sur les sorties du modèle (Rea et al. 2015). Si cette approche semble réaliste sur la modélisation de polluants primaires, elle reste très approximative pour les polluants secondaires. La modélisation inverse est également en voie de développement. Les mesures des concentrations ambiantes sont utilisées avec un modèle CTM pour ajuster les émissions. Ce travail a, par exemple, été réalisé par le CEREAS dans le cadre du projet CARBOSOR (Coord LISA), à partir des observations issues des sites EMEP (dont MERA) pour proposer un inventaire corrigé d'émissions des COV (Koohkan et al., 2013). Toutefois cette méthode ne donne pas d'information sur les catégories de source concernées et présente une forte variabilité spatiale liée à la faible densité de sites d'observation, en particulier pour les espèces à faible durée de vie.

Je développe ici davantage la troisième approche *dite* « orientée récepteur » principalement utilisée dans mes travaux et basée sur les observations in-situ. Le fondement s'appuie sur la conservation de la masse entre les sources et le site d'étude. Il s'agit alors de résoudre le bilan de masse suivant :

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

Avec x_{ij} la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
 g_{ik} la contribution de la source k à l'échantillon i
 f_{kj} la concentration de l'espèce j pour la source k
 e_{ij} la partie résiduelle, non expliquée par le modèle

La résolution de cette équation dépend du nombre de constituants (j) utilisés incluant notamment des traceurs connus pour aider à l'interprétation des facteurs. Elle dépend aussi du nombre d'observations (i) qui doit être suffisant pour discerner des co-variations d'espèces.

L'US-EPA recommande ce type d'approche comme l'un des outils d'investigation de la qualité de l'air, et a notamment développé spécifiquement des réseaux d'observations pour cela. Comme le montre la Figure 17, le type de modèle utilisé dépend de la connaissance des sources à priori. Par exemple, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) ou le Positive Matrix factorization (PMF) ne requièrent pas d'information préalable alors que le Chemical Mass Balance (CMB) nécessite une connaissance exhaustive des profils chimiques des sources.

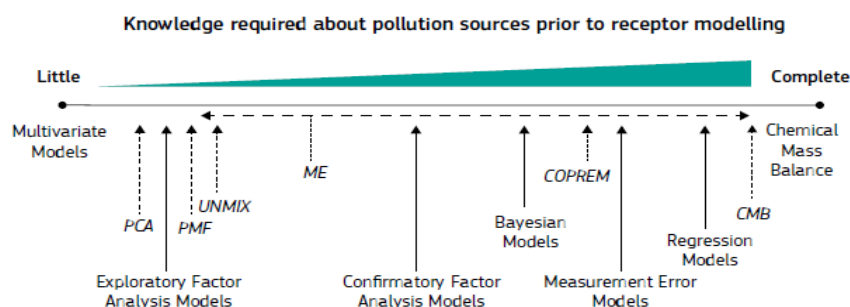


Figure 17 : Types de modèles orientés récepteur utilisés suivant le niveau de connaissance des sources (Viana et al. 2008)

Si les modèles de type ACP ont été les plus utilisés jusqu'en 2005, le PMF est, depuis, le plus répandu (Figure 18) avec des améliorations dans ses possibilités. Des travaux d'harmonisation des méthodes d'application pour les polluants particuliers sont d'ailleurs conduits à l'échelle européenne (FAIRMODE 2014). Le PMF est particulièrement adapté aux études environnementales. Pour être interprétable physiquement, la non-négativité des facteurs est une contrainte intégrée aux calculs. De part son principe de résolution (minimisation, par les moindres carrés point par point), les résultats du PMF sont quantitatifs (pour les espèces primaires peu réactives). En outre, ce modèle intègre les incertitudes de toutes les observations. Il valorise ainsi l'information de tous les échantillons en tenant compte du niveau de confiance attribué aux données de concentration.

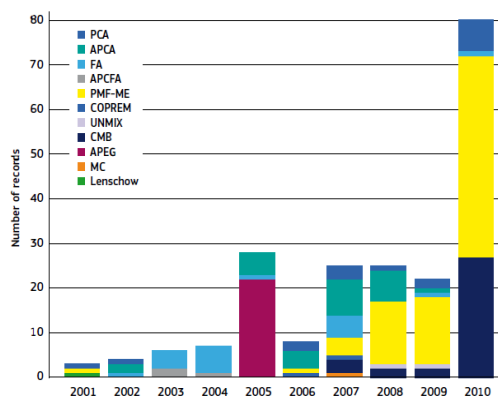


Figure 18 : Type de modèles utilisés dans les études en Europe entre 2001 et 2010 (Karagulian F. 2012)

Il est majoritairement appliqué à la spéciation des particules. La méthodologie s'applique aussi aux dépôts, aux HAP, aux COV ou encore à la distribution en taille des particules. Le succès de ces approches repose sur une stratégie expérimentale adaptée. Le premier élément déterminant est la représentativité du site d'étude. Suivant l'objectif il devra être choisi judicieusement voire combiné à d'autres sites. Le choix des espèces est également important. Il devra comprendre des traceurs spécifiques des sources recherchées. Il pourra être intéressant de combiner différentes informations comme la spéciation des gaz et des aérosols. Dans ce cas, techniquement, une attention particulière doit être prise s'agissant de l'homogénéité (variabilité, incertitudes) des bases de données. Nous avons pu montrer, dans une de nos études (Xiang et al. 2012), que la prise en compte de données auxiliaires comme les paramètres micro-météorologiques (ex : turbulences verticales et horizontales) peuvent permettre de mieux déconvoluer des sources.

B.3.1 Variabilité et origine des COV en zones urbaines occidentales (France)

Une première évaluation des sources de COV avait été menée sur Paris dans le cadre du projet ANR-AEROCOV (coordination V.Gros, LSCE) travail dans lequel nous avons initié une collaboration durable avec le LSCE en amenant notamment des compétences pour l'application du modèle PMF. L'étude a été basée sur une campagne d'observations des HCNM au Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) situé au sud de l'agglomération. Une première mise en perspective (Figure 19) de traceurs spécifiques comme les NO_x avec les HCNM suggérait que le trafic sur la région parisienne est le principal déterminant de la variation des COV (Gros et al. 2011).

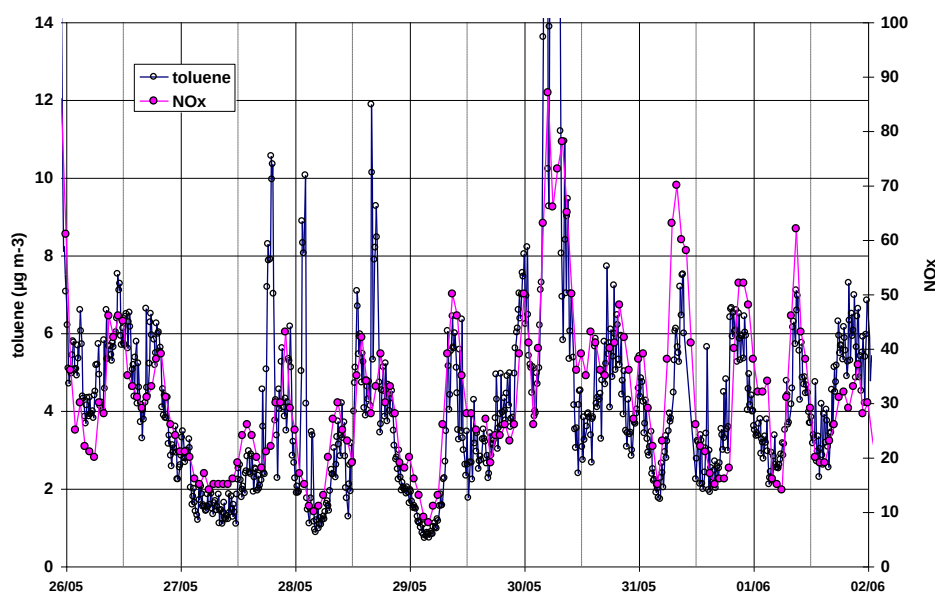


Figure 19 : Evolution des concentrations en toluène et en NO_x (ppb) lors de la campagne AEROCOV au printemps 2007

L'identification des sources et l'évaluation des contributions avec le modèle PMF (Gaimoz et al. 2011) a permis de confirmer la prédominance du trafic avec une contribution représentant jusqu'à 50% des concentrations en HCNM mesurés. Cette première étude portant sur les sources de COV a été confrontée, à liste d'espèces identique, à l'inventaire d'émission produit par AIRPARIF (AIRPARIF 2005) montrant une sous-évaluation de cette source (37%) et à l'inverse une surestimation de la source « solvants » (45% contre 12%).

L'intensité des sources d'émissions étant très saisonnière, la représentativité de ces résultats est limitée puisque la période d'observation était d'un mois. De même la liste des HNCMs, se limitant à une vingtaine d'espèces, ne permettait pas d'identifier l'ensemble des sources notamment celles émettant des composés oxygénés. Pour ces raisons, à l'initiative du LSCE, ce travail a été complété à partir d'observations réalisées dans le cadre du projet PRIMEQUAL FRANCIPOL (coord. V. Gros, LSCE) et du programme de recherche MEGAPOLI. La compilation de deux bases de données couvrant de janvier à novembre 2010 et incluant des composés oxygénés offrait davantage de potentiel pour l'attribution des sources de COV à Paris. En outre, des mesures spécifiques de profils de source (mesures en tunnel, combustion de bois et réseau de gaz urbain) ont permis de consolider l'identification des facteurs. C'est ainsi 6 facteurs qui ont été déterminés après optimisation de la modélisation PMF : l'usage de solvant (contribution relative de 26%) l'échappement automobile (23%), la source biogénique (17%), le gaz naturel associé aux niveaux de fond (16%), la combustion de bois (13%) et les sources évaporatives (5%). Avec l'identification de la source combustion du bois, l'originalité de ce travail a aussi été de disposer de la saisonnalité des contributions de source (Figure 20).

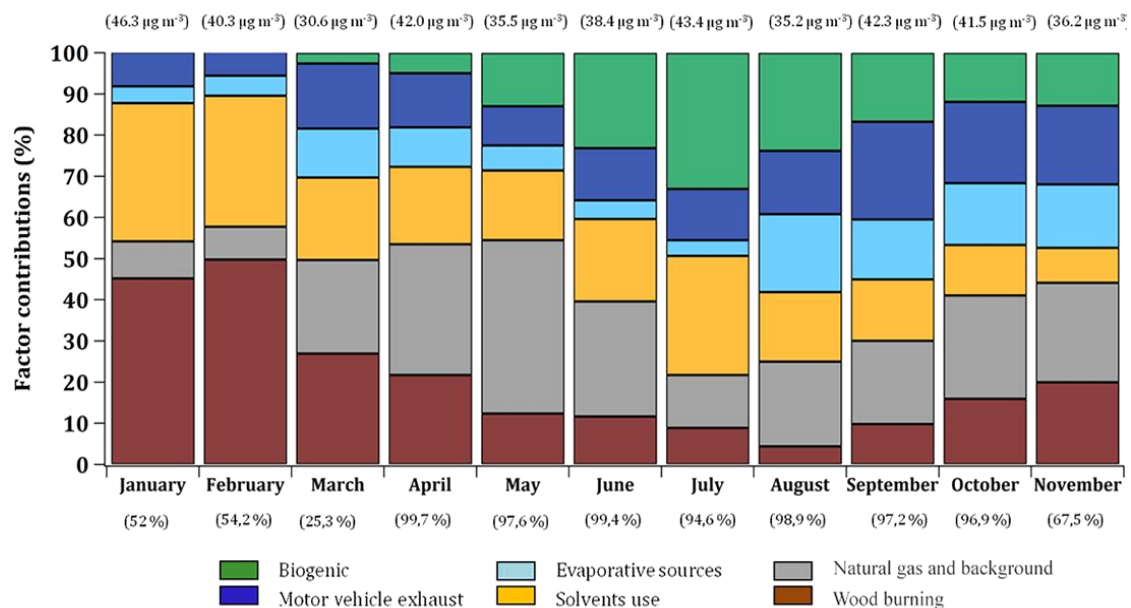


Figure 20 : Evolution mensuelle des contributions relatives des facteurs PMF expliquant les concentrations en COV mesurés à Paris de janvier à novembre 2010. Entre parenthèse, en haut la contribution totale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en bas la couverture temporelle des mesures pour le mois.

Ces résultats, publiés (Baudic et al. 2016), ont été comparés avec la dernière version de l'inventaire des émissions de COV à Paris (AIRPARIF 2010) qui avait été revu en prenant en compte les résultats de Gaimoz et al. 2011. Cette comparaison montre un bon accord pour la source échappement automobile (environ 30%) même si la partie évaporation de carburant est plus importante pour le PMF (12% contre 4% pour l'inventaire). L'écart entre les contributions de la source « solvant » est maintenant modéré avec 30% estimé par l'inventaire contre 26%.

Ces résultats sont représentatifs de l'année et du site d'étude considérés. Se posaient alors les questions de i) la comparabilité des résultats sur d'autres villes et de l'évolution de la composition et de la contribution des facteurs au fil des années. En réponse à la directive 2008/50/CE, plusieurs des stations de mesure du dispositif français de surveillance de la qualité de l'air mesurent les concentrations en COV précurseurs de l'ozone à savoir 31 HCNM de 2 à 9 atomes de carbone. Fort de ces bases de données, nous avons donc proposé dans le cadre des travaux du LCSQA, d'étudier l'évolution des attributions de sources de COV sur deux zones urbaines représentatives, Paris et Strasbourg, pour une période significative de 2005 à 2013.

Les bases de données ont été constituées à partir de mesures en continu horaires obtenues par la même méthode TD-GC-FID développée (Badol et al. 2004) et implémentée dans les AASQA par notre département. La modélisation PMF a été réalisée année par année. Comme pour les études précédentes, les facteurs obtenus ont été comparés aux profils de sources connus de la littérature de manière à identifier les signatures de sources. L'identification a aussi été confirmée par l'examen des profils mensuels et diurnes. Au total, six facteurs communs aux deux sites ont été identifiés et sont représentés Figure 21. A ces six facteurs, deux facteurs particuliers ont été identifiés pour chacun des deux sites, l'un correspondant à un épisode de pollution à Paris en décembre 2007 et un autre lié à une activité d'imprimerie près du site de Strasbourg entre 2005 et 2006. Pour les six facteurs communs, les profils de sources sont stables dans le temps et très cohérents entre eux. De même, les résultats sont tout à fait en accord avec les résultats de Baudic et al. 2016.

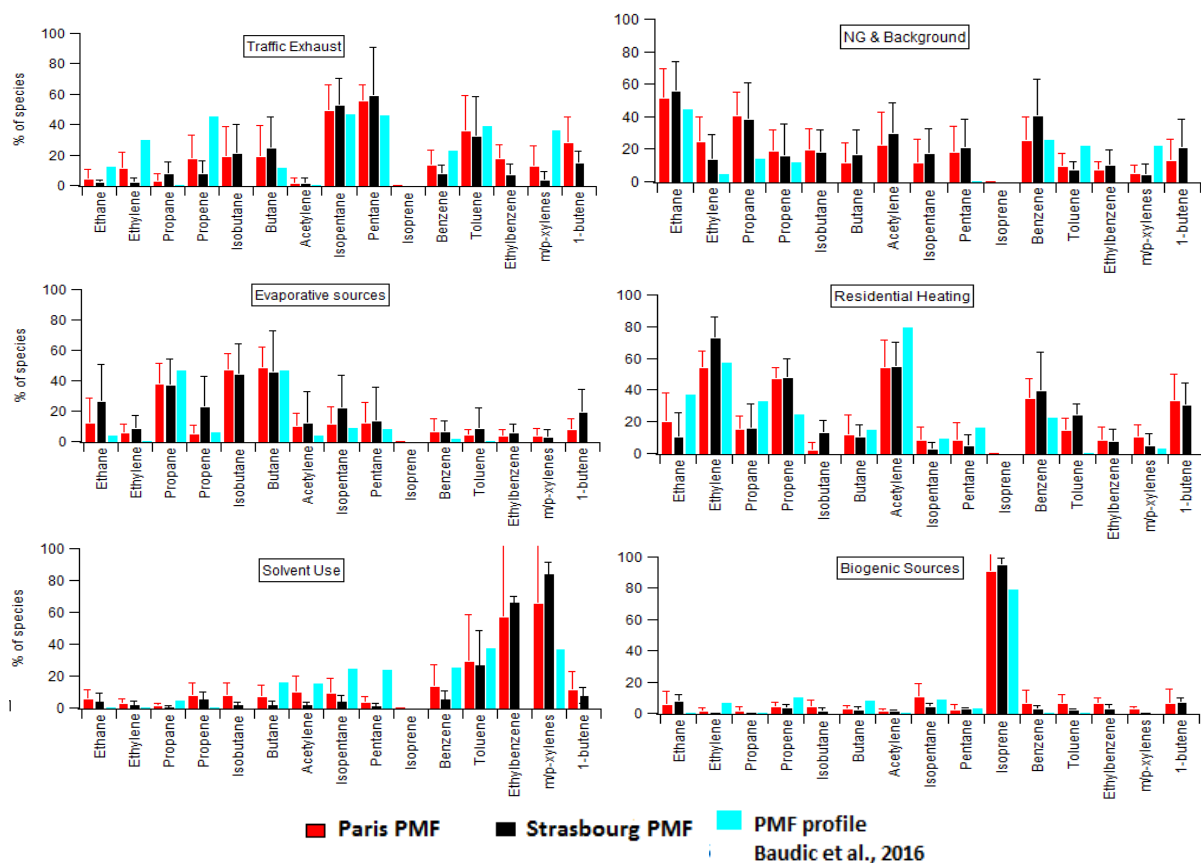


Figure 21 : Composition des profils de Sources modélisés par le PMF pour Paris et Strasbourg moyennée sur la période de 2005 à 2013, en comparaison avec les profils obtenus pour Paris en 2010 (Baudic et al, 2016). Les barres d'erreur correspondent à un écart-type sur la période 2005-2013.

En termes de contributions (Figure 22), les facteurs « Trafic routier (Emissions par échappement) » (21% Vs 18%) sont très proches alors que le site de Strasbourg se caractérise par de plus grandes contributions des sources évaporatives (24% Vs 17%) et de « Gaz naturel et sources lointaines » (25% Vs 22%). Les contributions plus importantes de l'usage des solvants à Paris (19% vs 12%) peuvent être liées aux activités de peintures et d'utilisation des solvants et sont probablement plus importantes compte tenu du tissu urbain plus dense à Paris.

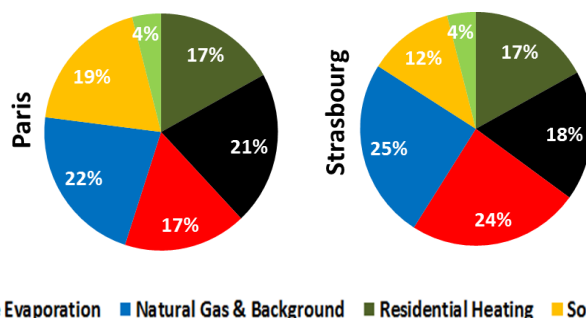


Figure 22: Contributions relatives moyennes des facteurs PFM déterminés à partir des observations sur la période 2005-2013 à Paris et à Strasbourg

D'une manière générale, la comparaison des contributions des différents facteurs identifiés présentent des répartitions similaires avec d'autres études en France, en Europe et sur d'autres continents (Tableau 6). Pour être comparée avec les inventaires d'émission, la source trafic a été considérée comme étant la somme des parties échappement et évaporation des carburants. Elle avoisine les 40% en France quelle que soit l'étude considérée. Elle est donnée plus faible (21%) par l'inventaire EMEP pour la France. A l'inverse, tout comme pour l'inventaire à Paris, la partie « usage

de solvants » est significativement plus importante pour l'inventaire EMEP. A noter toutefois que cette comparaison est limitée puisque l'inventaire EMEP considère l'ensemble des COV alors que cette étude multi-annuelle ne porte que sur les HCNM. Finalement, un bon accord est obtenu pour la source « Chauffage résidentiel ». Ce travail fait l'objet d'un article à soumettre prochainement (Waked et al, *in prep.*).

Tableau 6: Contributions relatives obtenues pour les différentes études réalisées et d'autres études de la littérature

Sources	Period	Traffic (Exhaust + Evaporation)	Residential Heating	Solvent use	Biogenic Emissions	References
PMF Urban Sites contributions in %						
Paris , France	2005-2013	38±9	17±4	19±7	4±1	This study
Strasbourg, France	2005-2013	42±12	17±5	12±5	4±1	This study
Paris, France	2010	40*	22*	17*	4	Baudic et al., 2016
Zurich, Switzerland	June 2005 to Oct 2006	26	16	20	N.A	Lanz et al. 2008
Los Angeles, USA	July-Sept 2001 to 2003	53	N.A	NA	3	Brown et al. 2007
Shanghai, China	2007-2010	40	16	32	N.A	Cai et al. 2010
PMF Rural Sites (French/EMEP monitoring network) contributions in %						
Tardiere, France	2002-2006	36±8	28±9	N.A	7±2	Sauvage et al. 2009
Peyrusse-Vieille, France	2002-2006	40±10	8±3	N.A	15±3	
Donon,France	2002-2006	34±8	22±7	N.A	10±3	
Emissions contributions in %						
EMEP, France	2002-2012	21±6	21±1	38±2	N.A	EMEP, 2014
ESCOMPTE, France	1999	N.A	N.A	N.A	15	Simon et al. 2006

*Relative contributions are estimated after excluding oxygenated compounds

Outre la comparaison aux inventaires d'émission, il est également intéressant de raisonner en termes d'impacts de ces espèces précurseurs. Nous avons calculé, pour chaque facteur, le potentiel de formation en ozone (O_3) à partir du MIR (Maxima d'Incrément de Réactivité) (Carter, 1994) et en aérosols organiques secondaires (AOS) en utilisant le rendement de formation Y ($\mu g.m^{-3}/\mu g.m^{-3}$) (Seinfeld et Pandis, 2006). Le MIR et le Y sont déterminés à partir d'expériences en chambre de simulation pour des conditions parfois différentes des conditions réelles. Par ailleurs, les calculs ont été faits en considérant la période estivale, lorsque les conditions de formations de polluants secondaires sont les plus propices. Les résultats, moyennés sur la période 2005-2013 (Figure 23), montrent une contribution importante des sources « solvants » et « trafic », en particulier la source « solvants » avec des valeurs qui dépassent 30% pour le potentiel de formation en ozone et 48% pour celui en AOS. Ce type de source émettant des espèces clés en tant que précurseurs de polluants secondaires, il apparaît crucial de consolider l'évaluation de leur contribution dans les inventaires.

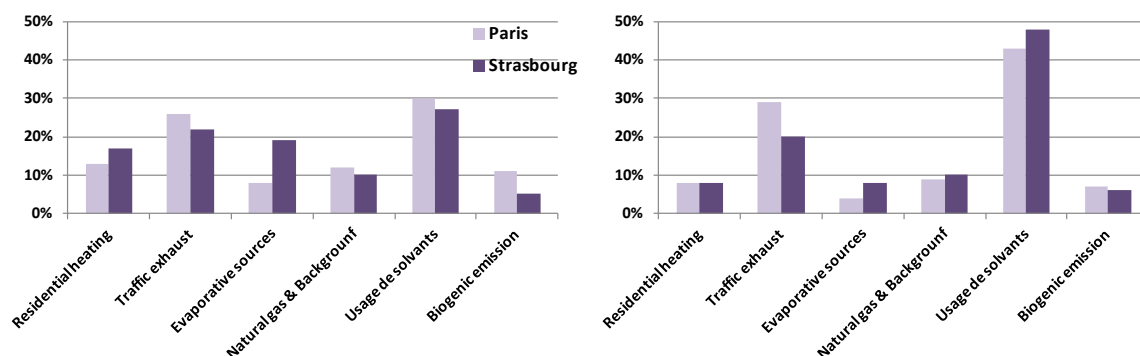


Figure 23 : Contributions relatives à la formation de l'ozone (à gauche) et à la formation de l'AOS (à droite) moyennées pour les périodes estivales de 2005-2013.

B.3.2 Contribution des COV anthropiques à la formation d'AOS

La confrontation de plusieurs études et l'étendue temporelle des bases de données (jusqu'à 8 ans) a permis de démontrer la cohérence et la robustesse de la démarche. Toutefois, la représentativité de ces attributions de source reste associée à la liste des espèces mesurées. Dans le cadre du programme MEGAPOLI et des travaux de thèse de Warda Ait-Helal (2010-2013), nous avons mené une campagne de mesure en juillet 2009 sur le site péri-urbain du SIRTa en île de France dans le but d'obtenir des informations complémentaires sur des espèces peu renseignées, en l'occurrence les COVO, les terpènes et les COV-I. Ce sont 44 composés de 4 à 16 atomes de carbone qui ont été mesurés suivant une répartition par famille (Figure 24) indiquant une part prépondérante des COVO.

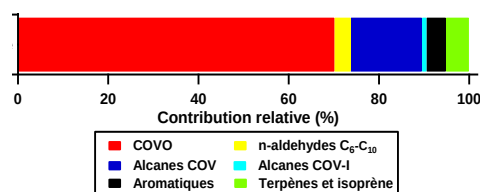


Figure 24 : Part relatives de familles d'espèces mesurées au SIRTa lors de la campagne de juillet 2009, la famille des COVO n'incluant pas les n-aldéhydes C₆-C₁₀

Contrairement aux études présentées précédemment, le site du SIRTa se situe en périphérie sud de Paris et comme le montre les cartes modélisées Flexpart représentatives (Figure 25), le site a été surtout impacté par des flux d'ouest, amenant des masses d'air qualifiées d'océaniques propres (à 59%) ou océaniques polluées (à 41%). Aucune masse d'air continentale n'a été enregistrée durant cette campagne. Par conséquent, les niveaux de concentration mesurés ont été faibles, de l'ordre de 100 ppb en moyenne pour le CO, 207 ppt pour le toluène ou encore 23 ppt pour le pentadécane.

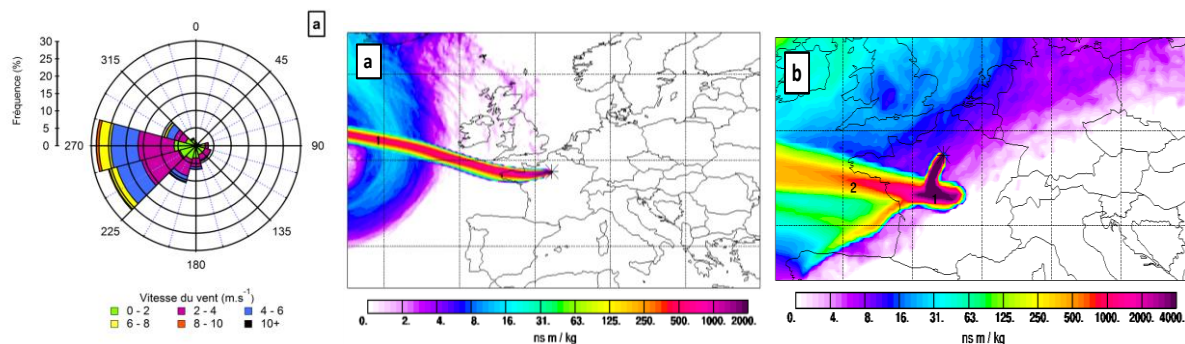


Figure 25 : Rose des vents et retro-trajectoires modélisées par FLEXPART représentatives des différents types de masse d'air arrivant au SIRTa lors des campagnes du juillet 2009 et qualifiées océanique propre (a) ou océanique polluée (b)

L'analyse PMF conduite avec cette base de données a permis d'identifier 5 facteurs dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 7. Environ 50% des COV mesurés sont expliqués par un facteur qualifié de pollution de fond. Il regroupe des espèces oxydées (Acétone, MEK,...) présentant des contributions plus élevées pour les masses d'air provenant du sud, sud ouest (océaniques polluées). Un facteur regroupant des COVO et des alcanes légers présente une contribution bien corrélée avec la température indiquant des sources évaporatives ou secondaires. Des facteurs associés aux sources locales (trafic, biogénique) contribuent assez faiblement aux teneurs mesurées en COV.

Tableau 7 : Caractéristiques et contribution des facteurs PMF déterminés à partir des concentrations COV mesurées sur le site du SIRTa en juillet 2009.

Facteur	Espèces clés	Critère	Nom	Contribution
F1-E	Aromatiques	Co-variation avec CO	Trafic automobile	11%
F2-E	Alcanes COV et COV-I (C ₉ -C ₁₆); aromatiques		Source primaire aux émissions épisodiques	8%
F3-E	Terpènes	Co-variation avec OOA	Terpènes biogéniques	7%
F4-E	HCHO, éthanal, alcanes C ₄ -C ₅	Co-variation avec T	COVO et évaporation	25%
F5-E	MEK, acétone, HCHO		Pollution de fond (remote)	49%

Cette étude montre toute la difficulté associée à la représentativité du site et à la période d'observation. De manière intéressante, des facteurs regroupent des espèces indiquant des masses d'air avec un degré d'oxydation important. Ces résultats sont peu comparables avec les études présentées précédemment mais donnent toutefois une bonne représentation des niveaux de fond impactant Paris par vent de sud.

L'accent a été mis sur de nouvelles espèces ciblées pour leur rôle de précurseur d'AOS. Le potentiel de formation d'AOS a donc été calculé pour chaque facteur. Nous avons utilisé les rendements de formation d'AOS (Y) de chaque espèce et le poids de chacune des espèces dans les facteurs PMF. Les résultats montrent que le facteur « remote » de contribution assez forte en concentration, contribue finalement faiblement au potentiel de formation. Le facteur lié au trafic, de contribution en concentration modeste (11%) est parmi les plus gros contributeurs (23%) pour la formation d'AOS. La contribution à la formation d'AOS du facteur biogénique (16%) est également amplifiée par rapport à sa contribution à la concentration totale en COV (7%). Avec les résultats PMF, ce travail fait l'objet d'un article en préparation (Ait-Helal et al, *in prep.*).

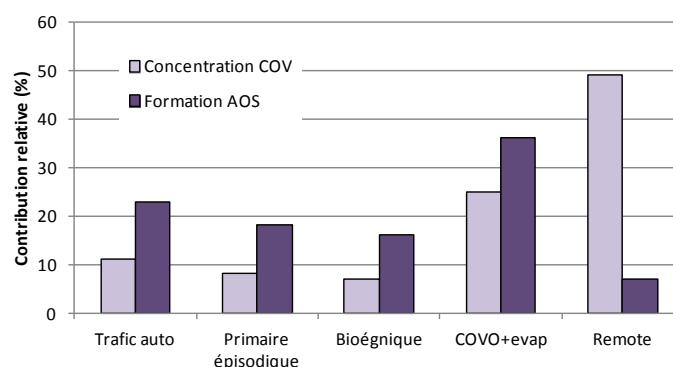


Figure 26 : Contributions moyennes des facteurs PMF à la concentration totale mesurées en COV au SIRTa en juillet 2009 et à la formation d'AOS

Ces estimations indiquent la quantité d'AOS que les COV mesurées sur le site du SIRTa peuvent encore former. Une approche complémentaire a été envisagée pour estimer le rôle des COV sur la formation d'AOS déjà formés. Nous avons pour cela adapté la méthode proposée par (de Gouw et al. 2008), et estimé la contribution des COV (anthropiques) à la formation d'AOS en déterminant les quantités d'AOS observées et celles estimées par rapport à un traceur peu réactif, le CO. Comme le montre la Figure 27, le rapport à l'émission de l'aérosol primaire ($\Delta AOP/\Delta CO$) est déterminé sur la partie basse du graphe MOP (Matière Organique Particulaire) versus CO coloré suivant un proxy de l'oxydation O_3/CO . De même sur la partie haute du graphe est déterminé le rapport MOP totale $\Delta MOP/\Delta CO$. La différence des deux ($80,4 \mu g.m^{-3}.ppm_{CO}^{-1}$) est considérée comme la MOP observée résultant de la formation secondaire. Parallèlement, nous avons déterminé à partir de mesures réalisées à l'émission ou en champs proches, des rapports (sur CO) de la plupart des COV anthropiques pour l'obtention de ratios caractéristiques des sources de combustion (automobile principalement). A partir des rendements de formations des différentes espèces, nous avons alors pu calculer la part estimée de MOP formée de manière secondaire.

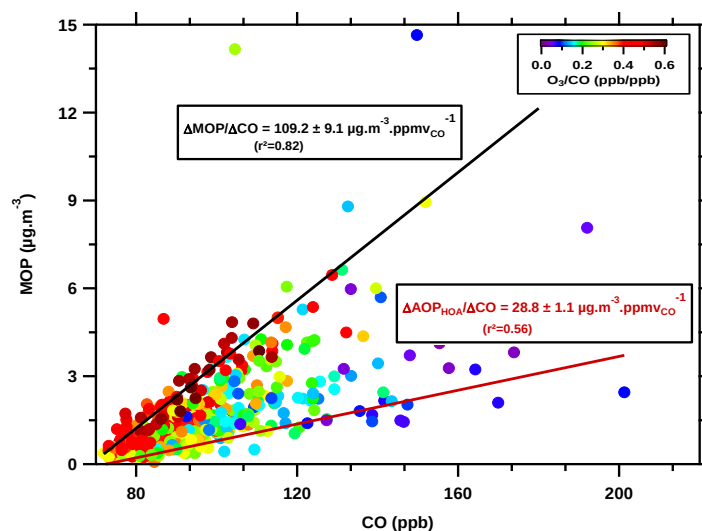


Figure 27 : Concentrations de la Matière Organique Particulaire (MOP) en fonction des concentrations en CO au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été et selon le rapport O₃/CO

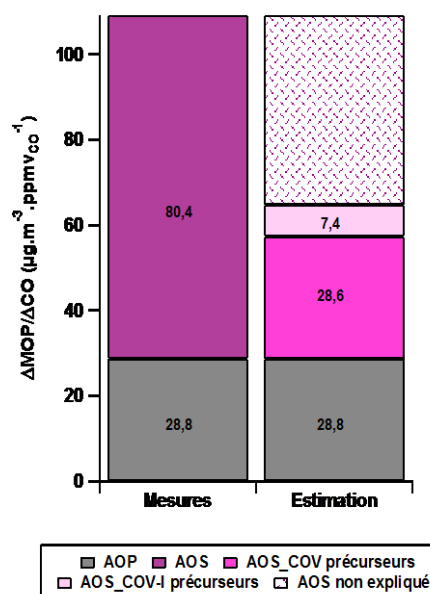


Figure 28 : Répartition de la MOP entre les sources primaire (AOP) et secondaire (AOS). Comparaison entre l'AOS observé et l'AOS estimé à partir des COV (AOS_COV précurseurs) et des COV-I (AOS_COV-I précurseurs) au SIRTa en Juillet 2009.

D'après les estimations (Figure 28), 35,6% (28,6 µg.m⁻³.ppmv_{CO}⁻¹) de l'AOS formé au SIRTa est le résultat de l'oxydation des COV anthropiques (composés aromatiques, alcanes C₄-C₆ et C₉-C₁₁). Les COV-I sont à eux seuls responsables de 9,2% de la production d'AOS. Comme le montre la Figure 29, des espèces abondamment émises sont caractérisées par des rendements Y faibles, et inversement. A noter le rôle important des composés aromatiques présentant des niveaux significatifs avec des potentiels de formations importants. Les COV-I contribuent significativement à la formation secondaire d'AOS en dépit de rapports à l'émission faibles.

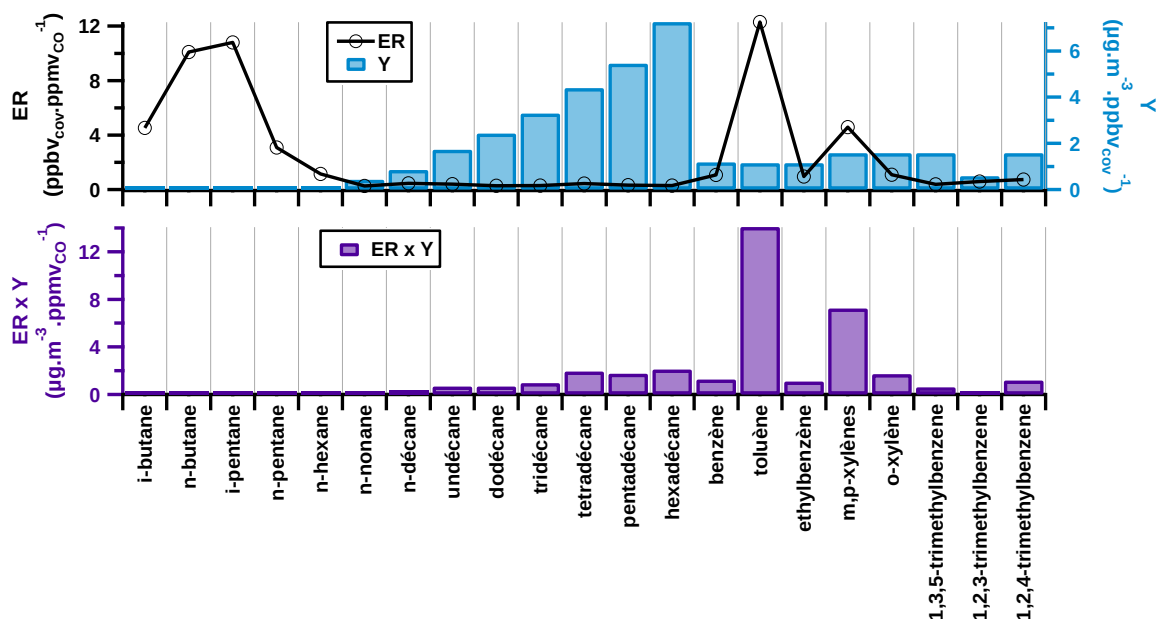


Figure 29 : Rapport à l'émission et rendement de formation d'AOS (haut) des espèces gazeuses mesurées au SIRTa et leur produit (bas).

Cette approche s'appuie sur plusieurs hypothèses fortes (la non prise en compte des COVB, des ratios à l'émission estimés pour les COV-I, des potentiels de formation issus d'expérience en chambre dans des conditions assez différentes, la considération d'une chimie homogène uniquement) et par conséquent, sous-estime très probablement les contributions obtenues. Néanmoins la prise en compte des COV-I permet d'améliorer la part expliquée d'AOS formé et souligne l'importance de ces espèces. Ces résultats ont été publiés dans le journal ACP (Ait-Helal et al. 2014). En outre, une autre étude (Zhao et al. 2014) a quantifié la totalité COV-I par un traitement chromatographique intégré pour montrer que cette fraction pouvait expliquer jusqu'à 30% de l'AOS formé dans le panache de Los Angeles. Ces résultats montrent tout l'intérêt de ces espèces et ouvrent des perspectives d'études importantes.

B.3.3 Sources de COV et évaluation d'inventaires sur des mégapoles méditerranéennes

Le bassin méditerranéen devrait subir au cours du 21^{ème} siècle un réchauffement plus marqué que celui prédit en moyenne sur la planète. Située à la confluence de plusieurs déversoirs naturels, la Méditerranée est le réceptacle de masses d'air chargées en polluants de natures variées (Lelieveld et al. 2012). La combinaison de la pression anthropique des villes côtières de la Méditerranée, de sources plus lointaines et de la forte biodiversité végétale font que cette région est reconnue pour être particulièrement marquée par la pollution atmosphérique. Des villes côtières comme Istanbul (12 millions d'habitants), Le Caire (16M), le Grand Athènes (5M) ou encore Beyrouth (2M) sont fréquemment marquées par des épisodes de pollution de l'air intenses impactant significativement la santé des populations. Une étude récente (Lelieveld et al. 2015) a estimé à 5600 le nombre de morts prématurées (dues aux pollutions à l'ozone et aux particules fines) à Istanbul en 2010, augmentant à 8500 en 2025 et à 13200 en 2050. Ces travaux s'appuient sur un modèle de chimie et du climat à échelle globale, modèle qui, notamment, ne tient pas compte des hétérogénéités urbaines. Par conséquent, il est nécessaire de mieux renseigner les sources et leur composition à des échelles plus fines. L'identification des sources de polluants, la connaissance de leur contribution à la qualité de l'air sont des données d'entrée fondamentales des modèles utilisés. En conséquence, il apparaît important d'obtenir des informations objectives sur le bassin Méditerranéen pour évaluer la variabilité spatio-temporelle des émissions anthropiques de polluants et pour évaluer les inventaires d'émission.

A ce titre, nous avons engagé des travaux initialement dans le cadre du projet ECOCEM (Emission and Chemistry of Organic Carbon in the East Mediterranean, coord. A. Borbon) et maintenant dans le cadre du chantier MISTRALS/ChArMEx (Mediterranean Integrative Studies at Regional and Local scales/Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment), en particulier du volet « Source apportement » que je coordonne depuis 2015. Les premiers résultats obtenus et présentés ensuite concernent la ville de Beyrouth. Nous disposons d'une base de données (campagne de septembre 2014) en cours d'analyse pour Istanbul et une campagne d'observations est en cours à Athènes. Des projets sont en cours d'évaluation et de montage respectivement pour le Caire et Marseille (Figure 30).



Figure 30 : Carte des sites étudiés en région méditerranéenne – les cercles rouges représentent les sites urbains, les cercles verts les sites de fond. Les cercles à fond blancs représentent les travaux réalisés, les fonds jaunes les travaux en cours. Les cercles en pointillés indiquent les projets d'étude. Les étoiles représentent des sites de fond disposant de mesure COV.

Dans ce cadre et dans celui des travaux de thèse en co-tutelle de Thérèse Salameh (2011-2014), nous avons étudié les sources du carbone organique gazeux à Beyrouth avec notamment une démarche orientée récepteur. En préalable à cette approche, des mesures de COV en champs proches ont été réalisées pour l'établissement de profils chimiques de sources spécifiques de cette région. Plus de 130 échantillons ont ainsi été prélevés pour l'obtention et la publication (Salameh et al. 2014) de profils chimiques représentatifs des principales sources présumées : le trafic automobile, les évaporations de carburants, les groupes électrogènes, l'usage de solvants. Comme le montre la comparaison (Figure 31) avec l'inventaire EMEP (SNAP 07), des différences significatives apparaissent comme une surestimation du propane par EMEP ou des sous-estimations du toluène et de l'éthylbenzène. Ces différences montrent la spécificité de la composition des sources à Beyrouth. Ce travail était un préalable utile dans notre approche, notamment pour une meilleure identification des facteurs PMF. En outre, ces informations constituent une ressource précieuse pour l'amélioration des inventaires d'émission spéciés.

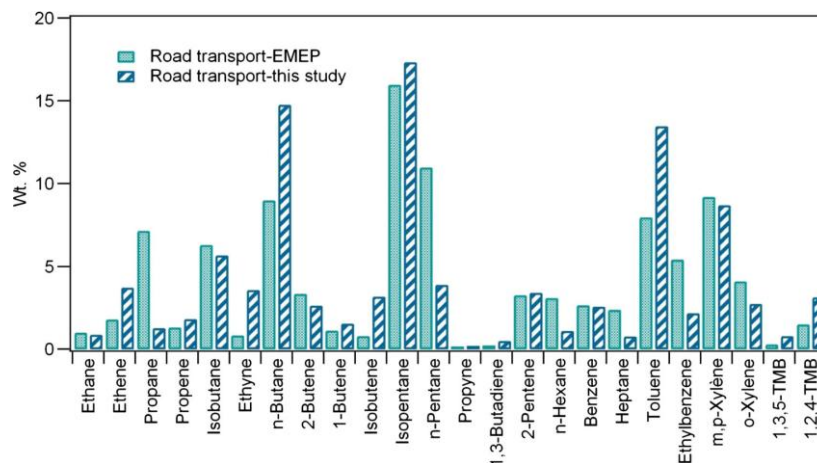


Figure 31 : Comparaison de la composition relative en HCNM mesurée pour l'échappement automobile et de celui issu de l'inventaire EMEP (SNAP 07 : « Transport routier »)

Deux campagnes d'observation estivales et hivernales ont été menées respectivement en juillet 2011 et février 2012 sur un site récepteur représentatif situé au Nord Est de Beyrouth. 70 COV de C_2 à C_{16} ont été mesurés par deux méthodes on-line (TD/GC/FID et PTRMS) et une méthode off-line (prélèvements sur tubes d'adsorbant et analyse par GC/MS). Une première description publiée (Salameh et al. 2015) a montré que les concentrations sont très majoritairement liées aux émissions locales des sources trafic et évaporation des carburants avec un impact très limité des processus photochimiques. Comme le montre la Figure 32, les concentrations enregistrées sont nettement plus élevées que celles observées à Paris ou Los Angeles, avec comme particularités, une part relative d'alcane plus importantes et des niveaux supérieurs en été.

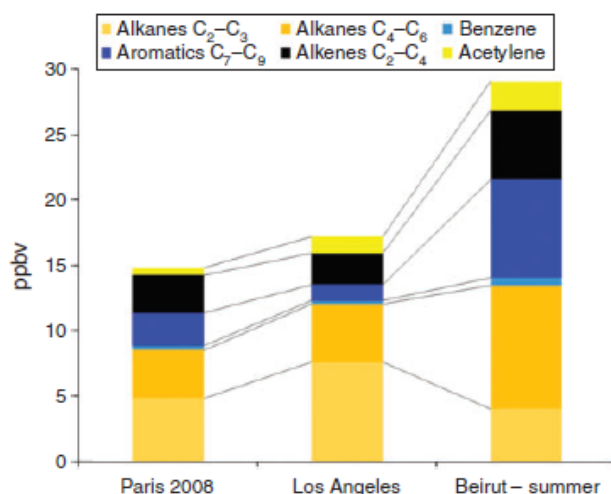


Figure 32 : Composition chimique en HCNMs observée à Paris (été 2008), à Los Angeles (printemps 2010) et à Beyrouth (été 2011)

L'analyse PMF des bases de données a permis d'identifier les principales sources de manière robuste, à partir de la comparaison des facteurs aux profils mesurés en champs proches (Figure 33) et de l'examen des variations journalières des contributions des facteurs. Ces dernières montrent l'élévation nette de l'intensité des sources en journée en lien avec l'évolution du trafic observée par Waked et al. 2012. Les sources comprenant l'échappement automobile et l'évaporation des carburants (issue du trafic) dominent très largement aussi bien en hiver (contribuant 51% des COV mesurés) qu'en été (74%).

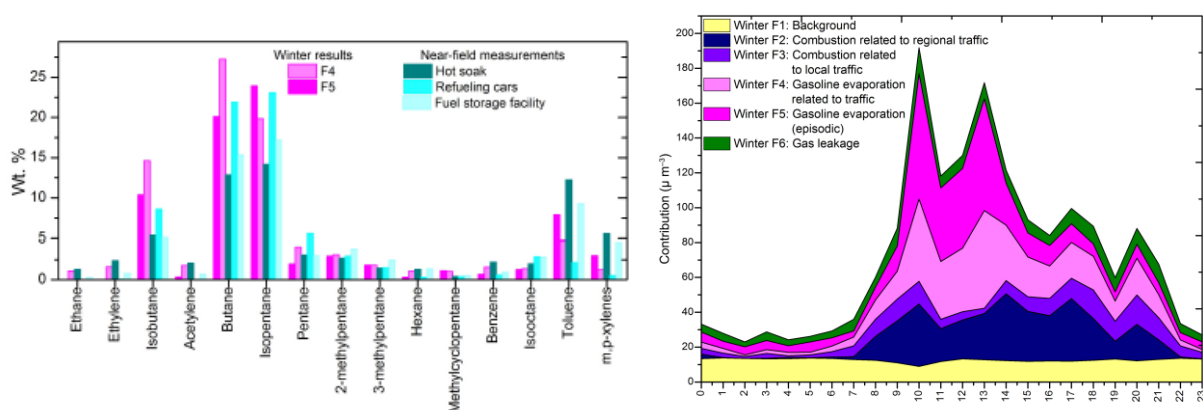


Figure 33 : (à gauche) - Composition chimique du facteur PMF « évaporation de carburant » comparée aux profils mesurés en champs proches. (à droite) - Variation journalière de la contribution des différents facteurs PMF en hiver

L'un des intérêts de la démarche est la comparaison avec les inventaires d'émission en termes d'attribution des sources. Nous avons réalisé ce travail en particulier pour la source liée au trafic. La première comparaison a été faite avec l'inventaire national du Liban (NEI) de 2010 (Waked et al. 2012) en calculant l'émission en HCNM (Q_{NMHC} en Gg) comme suit:

$$Q_{NMHC} = \left(\frac{[NMHCs]}{[CO]} \right)_{mesuré} \times Q_{CO_{inventaire}}$$

Avec

- [HCNM] la contribution totale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des 59 HCNMs pour les facteurs PMF liés au trafic
- [CO] la concentration moyenne mesurée en CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Q_{CO} la quantité de CO émise d'après l'inventaire (en Gg)

Les résultats, présentés Figure 34 pour l'agglomération de Beyrouth seule ou en considérant le Liban intégralement, sont supérieurs à ceux issus de l'inventaire. Toutefois, l'écart obtenu (autour de 30%) peut être considéré assez faible et peu significatif au regard des incertitudes potentielles à associer aux calculs à partir des facteurs PMF.

Les mêmes types de comparaisons ont été faits avec des inventaires globaux. 8 mailles couvrant la surface du Liban ont été utilisées pour le secteur transport de l'inventaire ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project). Le résultat est de 8Gg contre 70Gg calculé pour le Liban sachant que cet écart (presqu'un ordre de grandeur) peut être considéré comme la limite basse puisque seules 59 espèces ont été mesurées et que l'inventaire considère l'ensemble des COV non méthaniques. La même démarche de comparaison avec l'inventaire EDGARv4.2 (Emission Database for Global atmospheric Research) présente un écart moindre (23Gg contre 70Gg calculé à partir des mesures). Ces résultats montrent d'une part, le désaccord entre les deux inventaires globaux et, d'autre part, la forte sous-estimation de la source transport sur cette région.

La comparaison a été faite également de manière plus détaillée sur une espèce représentative (l'éthylène) avec l'inventaire spécié MACCity (Granier et al. 2011) qui présente une résolution temporelle mensuelle. En Juillet comme en Janvier, les émissions d'éthylène estimées à partir des observations sont supérieures d'un facteur 6 aux émissions issues de l'inventaire. Ces travaux ont fait l'objet d'un article (Salameh et al. 2016_a).

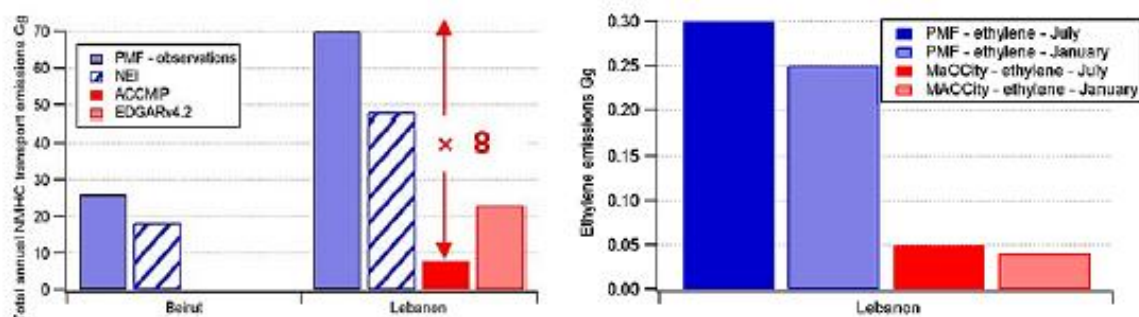


Figure 34 : Comparaison des émissions du secteur « Transport routier » calculées à partir des facteurs PMF avec celles issues des inventaires d'émission à l'échelle de la zone urbaine de Beyrouth ou à l'échelle du Liban

Au-delà des quantités émises, l'évaluation des inventaires a également été investiguée en termes de spéciation et de ratios à l'émission. Dans le cadre d'un travail de Post-Doctorant réalisé par Thérèse Salameh au LISA, les ratios à l'émission ont été dérivés des mesures en utilisant le CO ou l'acétylène comme traceur peu réactif de combustion. Il a été obtenu soit à partir de la pente de la droite de régression des graphes xy ($x=\text{HCNMs}$, $y=\text{CO}$ ou acétylène) des observations sur une période ou la photochimie peut être négligée, soit en traçant le ratio x/y en fonction de l'âge photochimique estimé à partir de deux espèces choisies, de réactivité contrastée, et issues de la même source (en l'occurrence le benzène et le 135-triméthylbenzène). Les ratios obtenus par les deux méthodes ont montré un bon accord ($\pm 10\%$) et ont pu être comparés aux ratios issus des inventaires d'émission spéciés (ACCMIP). Lorsque l'ensemble des secteurs anthropiques est considéré, les résultats montrent que la spéciation des inventaires est assez correctement représentée hormis pour les butanes, les pentanes et le benzène pour lesquels des différences d'un facteur supérieur à 2 sont observées.

Ces ratios pour Beyrouth ont été comparés avec ceux déterminés de la même façon pour d'autres villes dans le monde pour lesquelles des données d'observation sont disponibles notamment Strasbourg (France), Los Angeles (USA), Pekin (Chine), Mecca (Arabie Saoudite). Indépendamment de la saison considérée, des écarts d'un facteur supérieur à 2 sont observés (Figure 35) pour les aromatiques (toluène, xylènes) entre Beyrouth et les autres villes. Des écarts sont également importants pour quelques alcanes (éthane, isopentane, isobutane, ..). Ce travail fait l'objet d'un article actuellement sur ACPD (Salameh et al. 2016_b)

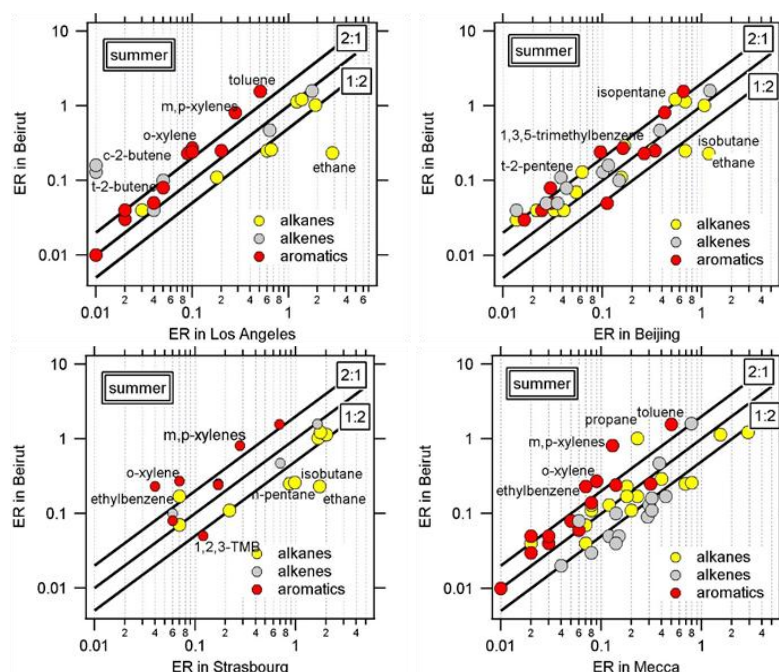


Figure 35 : Ratios à l'émission des COV observés à Beyrouth comparativement à ceux observés dans d'autres villes dans le monde

Ces résultats sont originaux puisqu'ils permettent une évaluation objective des inventaires d'émissions. L'hétérogénéité spatiale de ratios à l'émission a ainsi été mise en évidence alors que les inventaires d'émissions spéciés peuvent être utilisés à grande échelle. Il apparaît par conséquent nécessaire de disposer d'observations pour évaluer les inventaires existants et la variabilité des émissions sur cette région.

C'est l'objet de notre contribution à la campagne d'observations menée à Istanbul en septembre avec l'aide du projet MISTRAL/ENVI-MED TRANSEMED (Coord. A. Borbon, LISA). Une quarantaine de COV ont été mesurés pendant deux semaines, par GC on-line et par PTRMS, sur un site récepteur dans le quartier de Besiktas (sud de la partie occidentale d'Istanbul). Les résultats sont en cours d'analyse notamment avec l'application de la modélisation PMF. Des prélèvements proches des sources ont également menés à l'aide de canisters et de tubes pour l'obtention de profils de sources sur une large gamme d'espèces comprenant notamment les COV-I. Par exemple, la composition relative en COV mesurée à proximité du Trafic (Figure 36) indique des contributions majoritaires de l'isopentane comme observées à Beyrouth (Salameh et al. 2014) ou à Paris (Baudic et al. 2016). Toutefois, des différences significatives sont à noter (des contributions moindres en n-pentane, n-butanes et xylènes) et à mettre en relation avec la composition du parc automobile et la composition des carburants. A ce titre, des échantillons de carburants ont été prélevés pour une analyse de l'espace de tête (composition de la partie gazeuse à l'équilibre à pression atmosphérique à la surface du carburant). Le profil présenté montre aussi de manière originale des contributions, assez faibles, mais significatives des aldéhydes lourds (nonanal, decanal,..) qui sont des espèces à considérer compte tenu de leur implication dans les processus de formation d'AOS (Jordan et al. 2008, Ait-Helal et al. 2014).

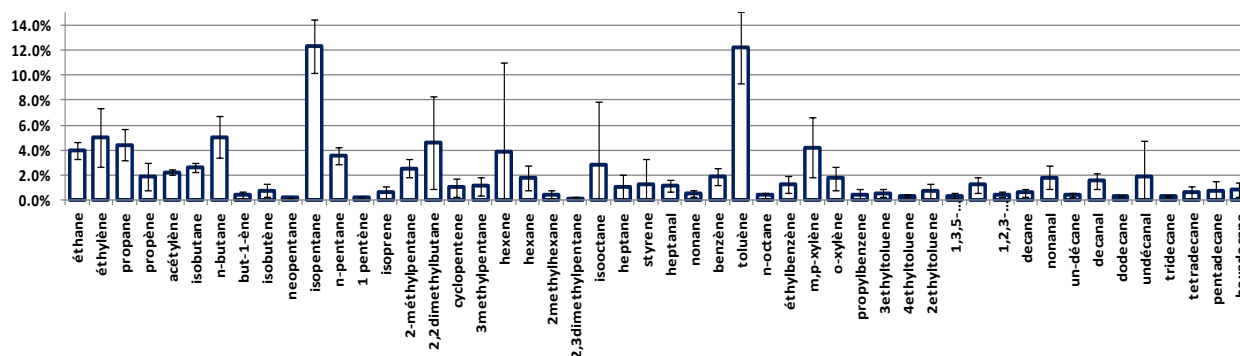


Figure 36 : Composition relative moyenne (n=3) en HCNM (C₂ à C₁₆) mesurée à proximité du trafic à Istanbul (Besiktas) en septembre 2014. Les barres d'erreur représentent +/- un écart-type.

De même, nous avons mis en place une collaboration avec le National Observatory of Athens (NOA) et le LSCE avec d'abord un stage de MASTER M2 et, depuis le 1^{er} juin, une thèse en co-tutelle (Mines Douai/NOA, Anastasia Panapoulo, 2016-2019). L'objectif principal de ce travail est d'identifier et estimer les contributions des principales sources de COV sur le grand Athènes et d'évaluer les inventaires d'émission. A l'identique, la stratégie est basée sur l'approche orientée récepteur. Dans ce but, une campagne d'observations des COV est en cours depuis octobre 2015 sur le site récepteur de Thisseo, au centre d'Athènes, avec 2 GC on-lines pour les HCNM (C₂ à C₁₂), auxquelles s'ajoutent deux campagnes intensives (décembre à février 2016, et depuis septembre) avec un PTRMS offrant une meilleure résolution temporelle et des espèces complémentaires (méthanol, acétaldéhyde, acétone,...). Des campagnes de mesure en champs proches de sources sont également prévues.

Les premiers résultats (Figure 37) indiquent des niveaux de concentrations très élevés pour le benzène (espèce classée cancérigène) en hiver, bien au-dessus de ceux relevés à Paris, avec des pointes dépassant 20 µg/m³.

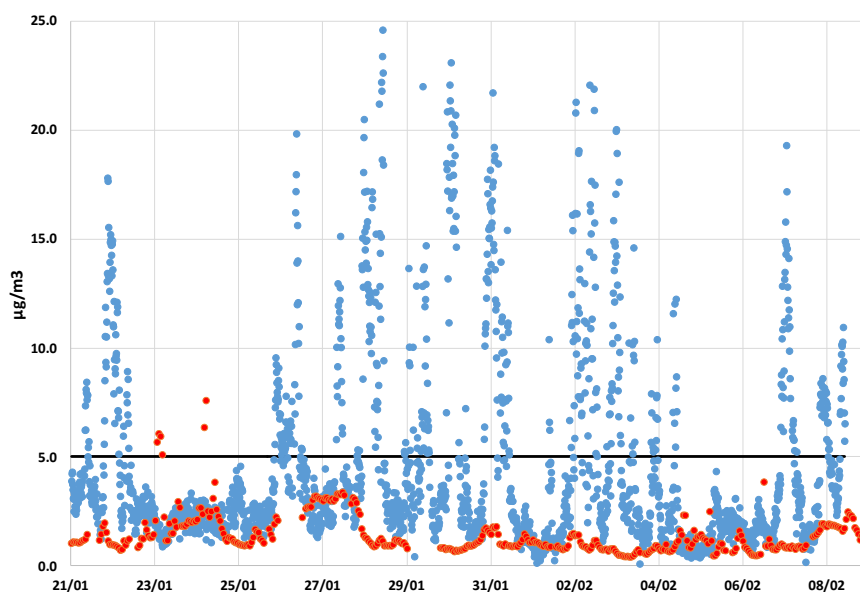


Figure 37 : Variation de la concentration ambiante en benzène (résultats préliminaires) à Athènes en janvier 2016 (bleu) et à Paris en janvier 2010. La barre horizontale indique la valeur limite pour la santé humaine (directive CE/50/2008).

La source chauffage bois est particulièrement ciblée (Paraskevopoulou et al. 2014, Paraskevopoulou et al. 2015). La mise en perspective des données COV avec les mesures de carbone suie dans les particules (ou BC : Black Carbone) renforce cette hypothèse. La mesure par un aéthéromètre à 7 longueurs d'onde, permet de décliner le BC associé ou non à la combustion de biomasse (BC_{wb} ou BC_{nw}). Cette mesure permet notamment d'identifier des périodes marquées par BC_{bw}. L'analyse différenciée des profils de variations journaliers du benzène (Figure 38) met en évidence une augmentation significative du benzène les mois d'hiver (à partir de décembre) et lors des périodes marquées par la combustion bois. Les débuts et fins de journée sont plus intenses en lien avec la présence au domicile des habitants. La dynamique atmosphérique explique par ailleurs l'augmentation des niveaux la nuit avec une plus faible hauteur de la couche de mélange.

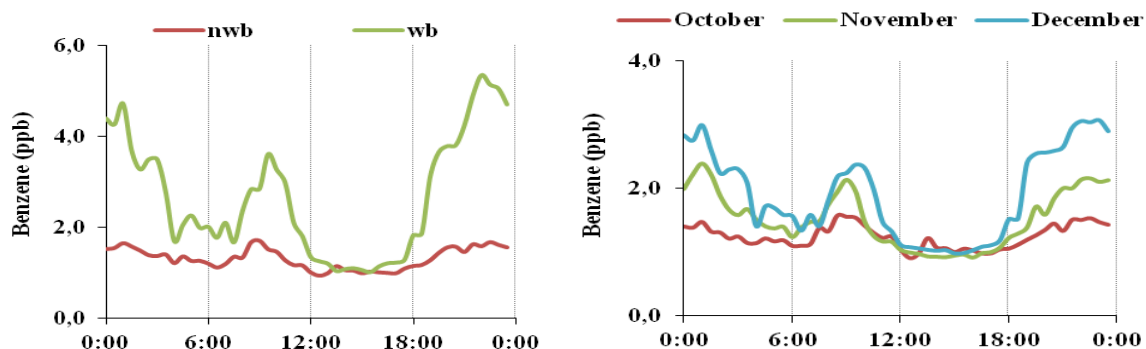


Figure 38 : Profils de variation diurnes du benzène (à gauche) de octobre à novembre 2015 et (à droite) en cas d'épisodes marqués par la combustion de bois (wb)

L'ensemble de ces observations et leur saisonnalité devraient permettre de déconvoluer la source chauffage de la source trafic ainsi que d'autres sources potentielles impactant Athènes. La comparaison des résultats avec Beyrouth et Istanbul permettra de compléter l'étude de la variabilité spatiale de la composition chimique des sources sur le bassin méditerranéen.

B.3.1 Conclusions et apports scientifiques

Cette partie s'est intéressée à l'identification des sources et l'évaluation de leur contribution en zone urbaine. La méthodologie générale s'appuie sur des approches orientées récepteur consistant en l'analyse statistique de la composition chimique des polluants gazeux (les COV) des sites récepteurs représentatifs.

Des études ont montré que les inventaires d'émissions peuvent être très incertains suivant les polluants et suivant les régions étudiées. L'attribution des sources à l'échelle urbaine est un moyen objectif d'évaluation des inventaires d'émission. Une première partie de mes travaux, en collaboration avec le LSCE, a porté sur l'étude des sources de COV à Paris. Nous avons montré que la source automobile reste majoritaire contribuant à 40% pour les COV (échappement des véhicules et évaporation des carburants) alors que la contribution n'est que de 21% pour l'inventaire EMEP. Le désaccord est également significatif pour l'usage de solvants. L'inventaire régional Ile de France réalisé par AIRPARIF, dans sa dernière version, présente une répartition des sources de COV plus proche de celle issue de nos travaux. Avec l'étude d'une autre zone urbaine (Strasbourg), nous avons pu mettre en évidence la similarité remarquable des signatures de sources observées et comparer la répartition des contributions. Si l'on raisonne en termes de potentiels de formation d'ozone et d'AOS, les résultats indiquent une contribution importante des sources « solvants » et « trafic » montrant l'importance de consolider l'évaluation de leur contribution dans les inventaires. Le travail réalisé sur un site périurbain (SIRTA) pour une liste étendue d'espèces a permis de montrer l'impact très significatif d'espèces comme les composés aromatiques ou les composés à longue chaîne (COV-I). Nous avons estimé que 45% de l'AOS formé au SIRTA est le résultat de l'oxydation des COV anthropiques (composés aromatiques, alcanes C_4 - C_{16}) dont 9% sont attribuables aux seuls alcanes C_{10} - C_{16} (COV-I).

Les grandes cités urbaines bordant le bassin méditerranéen sont fréquemment marquées par des épisodes de pollution de l'air intenses impactant la santé des populations et les études récentes indiquent des projections alarmantes. L'objectif des travaux menés dans le cadre du volet « source apportement » du programme ChArMEx, dont j'assure la coordination, est d'obtenir des informations objectives sur le bassin Est Méditerranéen pour étudier la variabilité spatio-temporelle des émissions anthropiques et pour évaluer les inventaires d'émission. Trois zones urbaines ont été investiguées : Beyrouth, Istanbul et Athènes. Les résultats concernant Beyrouth identifient l'échappement automobile et l'évaporation des carburants (liée du trafic) comme dominant très largement aussi bien en hiver (51% des COV mesurés) qu'en été (74%). A partir de ces résultats, les quantités émises en COV ont été estimées et comparées à celles issues des inventaires d'émissions. L'écart obtenu est peu significatif (30%) pour l'inventaire national. En revanche il atteint un facteur 8 pour l'évaluation des inventaires globaux. Des écarts significatifs ont été obtenus également s'agissant des facteurs d'émission en particulier pour des espèces comme le benzène ou les alcanes légers comme le butane et le pentane. Ces travaux intégrés sur plusieurs cités urbaines bordant la Méditerranée se poursuivent actuellement et feront encore l'objet de projets présentés en perspectives.

Thèses

- **Y. XIANG**, Analyse dynamique en champ proche de la contribution des sources de composés organiques volatils, en région urbaine sous influence industrielle, ED SMRE, USTL, ULCO, Dunkerque, France, Financement : Syndicat Mixte de la Côte d'Opale, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge et Pr Hervé Delbarre, Encadrant : S. Sauvage (50%), 14/12/2011, Devenir professionnel : Post Doctorant à l'université de Pékin

- **W. AÏT HELAL**, Le carbone organique réactif gazeux dans l'atmosphère polluée de la mégapole parisienne : sources, variabilité et impact sur l'aérosol organique secondaire, ED SMRE, USTL, Financement : ADEME/Ecole des Mines de Douai, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrants : S. Sauvage (50%), A. Borbon (LISA), soutenue 17/06/2013
- **T. SALAMEH**, Sources d'émissions du carbone organique gazeux à Beyrouth, co-tutelle ED SMRE, USTL et Université Saint-Joseph de Beyrouth (USJ), Financement: Armines/ CNRS Libanais, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge, C. Afiff (USJ), Encadrant : S. Sauvage (50%) 14/11/2014, Devenir professionnel : Post-Doctorante au LISA, Créteil, puis Ecole des Mines de Douai
- **A. PANOPOULOU**, VOC source apportionment and emission inventory evaluation over the great Athens, Co-tutelle ED SMRE, USTL, Université d'Heraklion, Crètes, Financement : ARMINES/National observatory of Athens, Directeurs de thèse : Pr N. Locoge et Pr N. Mihalopoulos, Encadrants : S. Sauvage (70%), V. Gros (LSCE), en cours, 2016-2019

PostDoc

- **A. WAKED** : Etude des COV précurseurs de l'ozone, Etude LCSQA, financement Mines Douai, encadrement S. Sauvage, Nadine Locoge, 14 mois, 2015-2016

Projets

- **ChArMEx** The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, CEA, + partenaires (MD, coordinateur du WP1 depuis 2015) MISTRALS, 2010-2020
- **CARBOSOR**, Sources et réactivité du carbone organique gazeux dans les panaches de pollution continentaux, Partenaires LISA, MD, CERE, LSCE, PRIMEQUAL Pollution longue Distance 2010-2013
- **TRANSEMED** (TRANSport Emissions and Mitigation in the East mediterranean), Partenaires : LISA, MD, USJ, AIBU, Cyl, Univ of Cairo, MISTRALS/ENVI-MED 2014-2015
- Etude **LCSQA** Analyses des évolutions spatio-temporelles des concentrations en COV précurseurs d'ozone en France, LCSQA, 2014-2015

Publications

- **S. SAUVAGE**, C. GAIMOZ, F. TROUSSIER, V. GROS, N. LOCOGE, Évaluation des contributions des différentes sources aux teneurs en Composés Organiques Volatils en atmosphère urbaine par l'utilisation de deux modèles sources-récepteur (PMF et CMB), Pollution Atmosphérique, Spécial, pp 121-130, 09/2010
- V. GROS, C. GAIMOZ, F. HERRMANN, T. CUSTER, J. WILLIAMS, B. BONSANG, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, J. SCIARE, Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I : qualitative analysis, Environmental Chemistry, Vol 8, N°1, pp 74-90, 2011. DOI: 10.1071/EN10068
- C. GAIMOZ, **S. SAUVAGE**, V. GROS, F. HERMANN, J. WILLIAMS, N. LOCOGE, O. PERRUSSEL, B. BONSANG, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, J. SCIARE, Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II : source apportionment using positive matrix factorisation , Environmental Chemistry, Vol 8, N°1, pp 91-103, 2011. DOI: 10.1071/EN10067
- Y. XIANG, H. DELBARRE, **S. SAUVAGE**, T. LEONARDIS, M. FOURMENTIN, P. AUGUSTIN, N. LOCOGE, Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area, Environmental Pollution, Vol 162, pp 15-28, 2012. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.10.012
- W. AIT-HELAL, A. BORBON, **S. SAUVAGE**, J. DE GOUW, A. COLOMB, V. GROS, F. FREUTEL, M. CRIPPA, C. AFIF, U. BALTENSPERGER, M. BEEKMANN, J. DOUSSIN, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, M. LOPEZ, V. MICHOU, K. MIET, S. PERRIER, A. PREVOT, J. SCHNEIDER, G. SIOUR, P. ZAPF, N. LOCOGE, Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation , Atmospheric Chemistry and Physics, Vol 14, pp 10439-10464, 2014. DOI: 10.5194/acp-14-10439-2014

- T. SALAMEH, C. AFIF, **S. SAUVAGE**, A. BORBON, N. LOCOGE, Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 21, N°18, pp 10867-10877, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2978-5
- T. SALAMEH, **S. SAUVAGE**, C. AFIF, A. BORBON, T. LEONARDIS, J. BRIOUDE, A. WAKED, N. LOCOGE, Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics, *Environmental Chemistry*, Vol 12, N°3, pp 316-328, 2015. DOI: 10.1071/EN14154
- T. SALAMEH, **S. SAUVAGE**, C. AFIF, A. BORBON, N. LOCOGE, Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East : local and global perspectives, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 16, pp 3595–3607, 2016. DOI: 10.5194/acp-16-3595-2016
- A. BAUDIC, V. GROS, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, O. SANCHEZ, R. SARDA-ESTEVE, C. KALOGRIDIS, J.E. PETIT, N. BONNAIRE, D. BAISNEE, O. FAVEZ, A. ALBINET, J. SCIARE, B. BONSANG, Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2016: 1-51. DOI : 10.5194/acp-2016-185
- T. SALAMEH, A. BORBON, C. AFIF, **S. SAUVAGE**, T. LEONARDIS, C. GAIMOZ, N. LOCOGE, Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon: new observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, pp1-32, 2016, 10.5194/acp-2016-543
- A. WAKED **S. SAUVAGE**, O. SANCHEZ, C. RIO, V. GROS, A. BAUDIC and N. LOCOGE, Source apportionment of NMHCs in French urban sites (Paris and Strasbourg) for a period of 8 years (2005-2013), *en préparation*
- W. AIT-HELAL, **S. SAUVAGE**, A. BORBON, A. COLOMB, C. AFIF, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, V. MICHOU, K. MIET, S. PERRIER, G. SIOUR, P. ZAPF, and N. LOCOGE, Volatile and Intermediate-volatility Organic Compounds in sub-urban Paris : source identification and potential contribution to SOA formation, *en préparation*

Indiquées en préparation, phase finale de relecture des co-auteurs, soumission en cette fin d'année

Rapports finaux associés aux projets

- F. DULAC, E. HAMONOU, M. BEEKMANN, K. DESBOEUF, M. MALLET, P. RICAUD, **S. SAUVAGE**, J. SCIARE ET AL., Mediterranean Integrated Studies at regional and local Scales (MISTRAL) / the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx) : Perspectives 2016-2020, Mars 2016
- E. HAMONOU, F. DULAC, J.-L. ATTIE, M. BEEKMANN, A. CHOLAKIAN, B. D'ANNA, K. DESBOEUF, C. DELON, L. EL AMRAOUI, P. FORMENTI, V. GROS, C. KALOGRIDIS, B. LAURENT, S. MAILLER, M. MALLET, N. MARCHAND, L. MENUT, P. NABAT, J. PEY, G. REA, P. RICAUD, K. SARTELET, **S. SAUVAGE**, A. N. SCHWIER, J. SCIARE, K. SELLEGRI, S. TURQUETY, ChArMEx (the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) : Rapport d'activité de juillet 2014 à Janvier 2016 , Projet de recherche coordonné par : François DULAC Appel à projet de recherche : AO2014 N° de contrat : 1462C0031, Janvier 2016

B.4 Déterminant de la variabilité de la composition chimique des polluants en zones éloignées

Le transport des polluants atmosphériques contribue à dégrader la qualité de l'air jusque dans des zones éloignées des sources de pollution. L'impact de ce transport dépend à la fois de la nature et de l'intensité des émissions primaires mais aussi des processus de transformation auxquels sont soumis les polluants. L'ensemble de ces transformations chimiques conduit notamment à la formation de composés secondaires comme l'ozone, l'AOS mais aussi des composés organiques secondaires encore réactifs et très fonctionnalisés, même plusieurs jours après l'émission (Aumont et al. 2005, Madronich 2006). Les déterminants, parmi lesquels le lien aux sources, sont toutefois assez mal quantifiés (Goldstein and Galbally 2007, Heald et al. 2008, Legreid et al. 2008).

Pour améliorer les connaissances sur ces déterminants notre démarche s'appuie sur l'observation sur des sites de fond. L'analyse de la variabilité de la composition chimique des polluants nous permet de faire le lien avec les sources (locales & distantes, naturelles & anthropiques) et d'identifier des processus conduisant à la formation de polluants secondaires (Ozone, AOS, COVO). D'un point de vue méthodologique, nous complétons l'analyse factorielle avec la trajectographie des masses d'air pour identifier les zones sources potentielles et les différents régimes déterminant la variabilité des observations sur le site récepteur.

Les limites et les incertitudes des rétro-trajectoires ont été reportées par plusieurs études (Charron et al. 2001). Toutefois elles peuvent être réduites par une approche statistique considérant un grand nombre d'observations. La construction de ces modèles combine les données d'observations sur un site récepteur avec les informations fournies par les rétro-trajectoires de masses d'air finissantes sur ce même site (positions géographiques et temps de résidence). Les résultats sont donnés sous forme de cartes de champs de concentrations révélant les zones potentiellement à l'origine d'émissions polluantes. Le CF (Concentration Fields) est une méthode bien adaptée pour mettre en évidence des zones à fortes émissions (Charron et al. 1998). Elle permet d'obtenir une concentration moyenne exprimée dans une échelle logarithmique $\log \overline{C}_{ij}$ pour chaque élément de la grille d'un domaine (Seibert et al. 1994) :

$$\log \overline{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M n_{ijl} \times \log C_l}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}}$$

Avec (i,j) les coordonnées géographiques de la cellule de maille, $l=1,..,M$, les indices des rétrotrajectoires, C_l la concentration mesurée sur le site récepteur associée à la rétrotrajectoire l , n_{ijl} est le nombre de points de rétro-trajectoire correspondant à la trajectoire l et attribués à la cellule de maille (i,j) .

L'application combinée des modèles PMF et CF permet de déterminer la contribution de zones sources potentielles pour un facteur donné. Nous avons, au travers des différentes études, amélioré la méthode CF notamment dans le choix des rétro-trajectoires, dans la détermination des temps de remontée des rétro-trajectoires avec la prise en compte suivant les cas i) d'une altitude limite pour les rétro-trajectoires (suivant la hauteur de couche de mélange), ii) des événements de précipitations significatifs ou iii) la durée de vie des espèces (pour les études COV). Nous avons également utilisé cette approche en compilant les bases d'observations de plusieurs sites.

B.4.1 Sources et impact des COV à l'Echelle régionale

La mesure des COV sur des sites de fond est pour cela une source d'informations intéressante pour évaluer l'impact des sources anthropiques à l'échelle régionale. L'analyse des données de HCNM issues de 3 sites de l'observatoire MERA avait, par exemple, permis d'identifier les signatures des sources liées au transport routier, à l'évaporation des carburants ou au chauffage domestique (Sauvage et al. 2009). D'autres études ont aussi mis en évidence des co-variations d'espèces traceurs de sources anthropiques (Lanz et al. 2008, Leuchner et al. 2015). L'identification et l'attribution des sources de COV à partir d'observations faites sur des sites éloignés sont limitées puisqu'il s'agit de composés réactifs et que le principe de conservation de masse propre aux modèles récepteurs n'est pas respecté. Toutefois, les analyses multi-espèces et l'examen des co-variations amènent des éléments intéressants quant aux signatures de sources ou de processus conduisant à la formation de polluants secondaires. Par ailleurs, ce type de sites est en général entouré d'un couvert végétal émettant des espèces biogéniques. L'observation de ces COVB est donc pertinente pour la spéciation de ces émissions, leur variabilité spatio-temporelle et l'évaluation des modèles d'émissions. En outre, elle permet également l'étude de la formation différenciée d'espèces secondaires sous influence biogénique et/ou anthropique.

B.4.1.1 Impact des COVB sur la chimie atmosphérique

A l'échelle globale, les COV sont à 90% d'origine naturelle et à 10% d'origine anthropique (Kansal et al 2009). Par ailleurs la nature des espèces émises dépend du type de végétation. D'après le modèle d'émission MEGAN, à l'échelle globale, l'isoprène est l'espèce biogénique majoritairement émise suivi par les terpènes (α -pinène, β -pinène, limonène, ..) et les composés oxygénés (méthanol, éthanol, acétone..) (Guenther et al 2012). L'intensité des émissions dépend des paramètres environnementaux comme la température, le rayonnement ou l'humidité relative ainsi que les concentrations ambiantes en dioxyde de carbone ou d'ozone.

Les principaux COVB sont très réactifs en particulier l'isoprène et les terpènes. Par conséquent ils jouent un rôle clé en chimie atmosphérique. Leurs réactions avec les principaux oxydants atmosphériques (le radical hydroxyle, l'ozone ou les radicaux nitrate) conduisent à la formation de composés oxygénés (COVO). Outre la formation de COVO, les COVB peuvent conduire à la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS).

L'évaluation des émissions de COVB et de leurs impacts sur la chimie atmosphérique reste donc déterminante pour une meilleure prise en compte dans les modèles de prévisions compte tenu notamment des évolutions de cette problématique avec les conditions environnementales. En effet, une augmentation significative de +70% des émissions en COVB est projetée à l'horizon 2020 en prenant en compte différents scénarios de changement climatique (Lathiere et al. 2005).

C'est avec l'objectif de mieux documenter la spéciation des COVB et leurs produits de dégradation qu'ont été menés les travaux de thèse d'Anais Detournay (2009-2011). Suite aux développements métrologiques présentés en première partie de ce document (section B.2.2), plusieurs instruments on-line et off-line de mesure des COV ont été implémentés sur le site MERA de Peyrusse-Vieille en période estivale (juillet 2009). Ce site (Figure 39) présente une situation géographique intéressante : il est suffisamment éloigné des sources anthropiques, est entouré par une végétation assez abondante et se trouve potentiellement sous influence de la forêt des Landes principalement composés de pins.

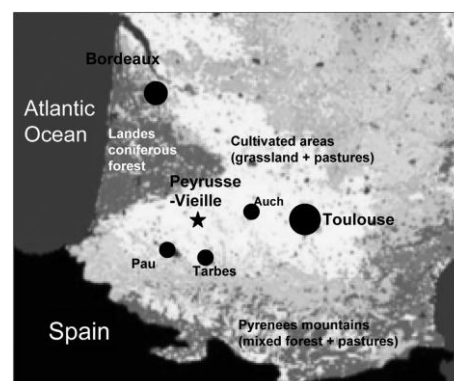


Figure 39 : Localisation du site (MERA) de Peyrusse-Vieille objet d'une campagne intensive de mesure des COV en juillet 2009

La spéciation des COVB a montré des concentrations majoritaires en isoprène pouvant dépasser 4 ppb certains jours aux heures les plus chaudes suivant un profil de variation lié à la température et l'ensoleillement. Des concentrations significatives en monoterpènes (α -pinène jusqu'à 383ppt, terpinène<229ppt, limonène<66ppt, camphène <99ppt) ont été relevées en dépit de leur forte réactivité avec des profils de variation (Figure 40) montrant des maxima en début (08h) et en fin (21h) de journée. Ce type de profil, déjà observé par ailleurs (Warneke et al. 2004), est caractéristique de composés transportés depuis des sources distantes, avec des concentrations plus élevées aux heures où la déplétion photochimique potentielle est minimale. Par ailleurs, contrairement à l'isoprène, les émissions de composés terpéniques sont moins directement liées à l'ensoleillement et peuvent se poursuivre tard en soirée (Harrison et al. 2001).

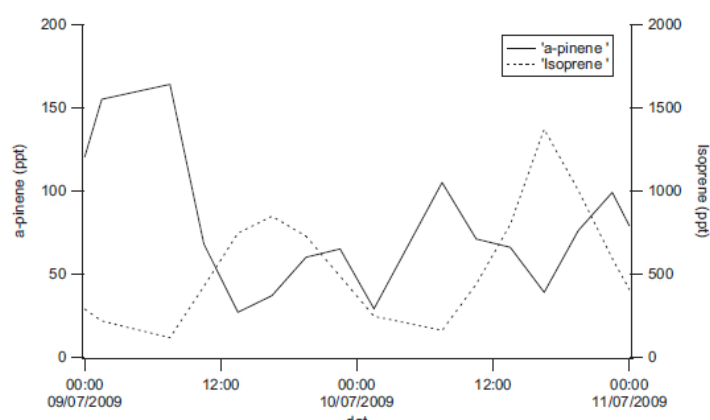


Figure 40 : Profils de variation des concentrations en α -pinène et en isoprène mesurées à Peyrusse-Vieille

Comme indiqué par les cartes d'évolution du panache des émissions de la forêt des Landes (Figure 41) réalisées de manière indicative sans prise en compte de la réactivité, les observations indiquaient la combinaison plus ou moins marquée d'émissions locales d'isoprène et d'émissions plus distantes de monoterpènes. La prise en compte de la dilution et de la réactivité (avec O_3 , les radicaux OH et NO_3 .) a permis de confirmer la pertinence des niveaux enregistrés et les profils de variations obtenus.

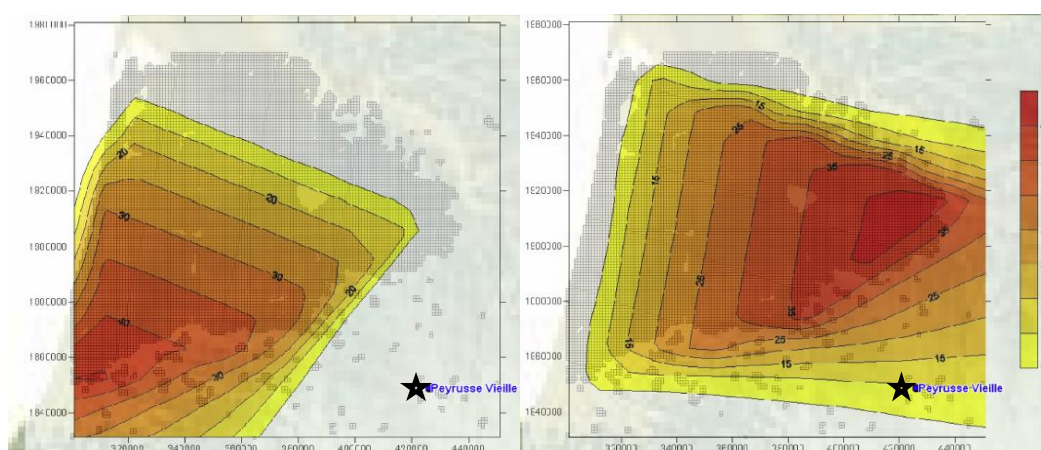


Figure 41 : Cartes indicatives du panache de concentrations en α -pinène ($\mu g/m^3$) issu de la forêt des Landes en condition de vent Nord-Est (influence continentale, à gauche) ou Ouest (océanique à droite). Cartes réalisées avec le modèle de dispersion gaussien CALPUF, les flux d'émissions ont été déterminés avec le modèle de Guenther et al (1995)

Il a également été intéressant de mettre en perspective l'évolution des espèces oxygénées comme le méthacroléine (MACR) et le méthylvinily cétone (MVK), les principaux produits de première génération issus de l'oxydation de l'isoprène. Il apparaît (Figure 42) que le ratio MVK/MACR s'élève sous influence océanique pour atteindre des valeurs correspondant plutôt à une dégradation de l'isoprène par les radicaux OH, potentiellement de concentrations élevées sous cette influence. A l'inverse, en situation continentale, les composés anthropiques à longue durée de vie (benzène, acétylène) sont plus élevés ainsi que les produits secondaires comme l'ozone indiquant des masses d'air plus oxydées. Dans ce cas les valeurs de ratios MVK/MACR suggèrent une contribution plus importante de l'oxydation de l'isoprène par l'ozone.

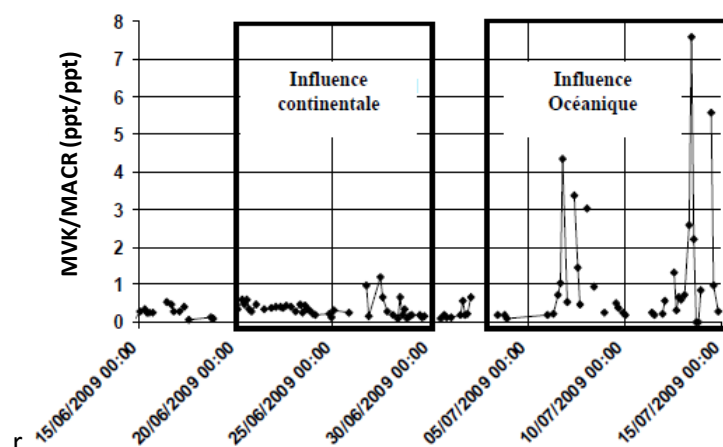


Figure 42 : Evolution du ratio MVK/MACR mesuré à Peyrusse-Vieille sous influence continentale ou océanique

Ce type de site constitue un terrain d'expérimentation prometteur pour l'observation de l'évolution de la composition chimique des masses d'air sous influence de sources biogéniques et/ou anthropiques. Ces travaux publiés (Detournay et al. 2013) ouvrent donc un potentiel de recherche intéressant avec la mesure d'un panel d'espèces gazeuses et particulaires plus larges. Ils constituent l'une des pré-analyses motivant les travaux envisagés dans le cadre du chantier LANDEX (voir partie prospectives).

B.4.1.2 Déterminant de la variabilité des COV sur des sites de fond du bassin méditerranéen

La région méditerranéenne est à la croisée de différentes masses d'air transportant des polluants de différentes sources et aux caractéristiques diverses. Nous avons vu que le programme ChArMEx a pour but, d'une part, d'améliorer les inventaires régionaux d'émissions (sources biogéniques et marines). Il vise également à étudier les relations entre le transport de polluants et la qualité de l'air en méditerranée (effets locaux, pollution à distance, ...), l'évolution chimique des masses d'air au-dessus du bassin et les processus de formation d'espèces secondaires (ozone, aérosols organiques...). Pour répondre à ces objectifs, la stratégie expérimentale s'appuie, d'une part, sur la mise en place d'un suivi moyen/long terme de la composition chimique de l'atmosphère pour documenter les variations spatio-temporelles des constituants atmosphériques.

Nous avons donc équipé le site du Cap Corse (Figure 43) de mesures off-line pour le suivi de juin 2012 à mai 2014 des NMHC (C₂ à C₉) et des COVO (carbonylés de C₁ à C₆), suivant le même protocole que celui appliqué pour MERA. En outre et dans le cadre du projet complémentaire PRIMEQUAL CARBOSOR (Coord. A. Borbon, LISA), nous avons participé à la campagne intensive de l'été 2013 avec le déploiement d'un ensemble d'instruments (2 GC, PTRMS, Préleveur sur tubes d'adsorbant, cartouches pour dérivatisation) permettant de mesurer autour de 150 COV de C₁ à C₁₆ (Tableau 8).



Figure 43 : Localisation et vue Nord/Sud du site de mesure instrumenté dans le cadre du programme ChArMEx au Cap Corse de 2012 à 2014

Tableau 8 : Méthodes déployées par Mines Douai pour la mesure de COV sur le site ERSA au Cap Corse lors de la campagne intensive de 15 juillet au 08 Août 2013

Instrument	Time resolution	# species	# species > LD	Examples	Mean $\pm 1\sigma$ (ppt)	LD (ppt)	Interest
PTR-ToFMS	10 min	18	18	isoprene	194 $\pm$ 224	20	B (most abundant biogenic)
				sum terpenes	407 $\pm$ 462	15	B (precursors of SOA)
				acetaldehyde	329 $\pm$ 118	50	S
				formic acid	1550 $\pm$ 763	500	A, B, S
online GC/FID/FID	60 min	68 NMHC C2-C10	40	ethane	891 $\pm$ 187	50	A
				butane	65 $\pm$ 92	20	A
				propene	31 $\pm$ 13	10	A (mainly combustion)
				ethyne	92 $\pm$ 49	20	A (main tracer of car exhaust)
				toluene	77 $\pm$ 65	20	A (precursor of SOA)
online GC/FID/MS	90 min	43 17 NMHC (C5-C10) 18 OVOC (C2-C10)	34	α -pinene	108 $\pm$ 77	10	B (precursor of SOA)
				B-Pinene	141 $\pm$ 124	10	B (precursor of SOA)
				limonene	31 $\pm$ 35	10	B (precursor of SOA)
				hexanal	101 $\pm$ 50	20	S
Offline Ads tubes	180 min	47 C6-C16	42	nonane	8 $\pm$ 46	5	A
				methylhexane	2 $\pm$ 1	5	A
Offline DNPH	180 min	18 C1-C6	16	formaldehyde	2483 $\pm$ 868	40	A, S
				propionaldehyde	148 $\pm$ 62	20	S
				acetone	3430 $\pm$ 1126	20	A, B, S
				MEK	481 $\pm$ 385	20	A, S
				MACR	59 $\pm$ 35	15	S (biogenic)
				Glyoxal	146 $\pm$ 81	15	S (radical precursor)

Ces données observations ont été mises à disposition sur la base de données partagée de ChArMEx (<http://mistrals.sedoo.fr/ChArMEx/>) et sont en cours de reporting sur ebas (<http://ebas.nilu.no/>) au label ACTRIS. Le nombre d'espèces mesurées et la région concernée font de cette base de données originale une ressource précieuse pour la communauté scientifique par exemple pour l'évaluation des modèles.

Le profil de variation de HCNM (Figure 44) mesurés sur le long terme par canisters montre une saisonnalité importante des concentrations suivant la conjonction des processus d'émission, de dilution et de déplétion photochimique. Les espèces anthropiques à faible durée de vie restent à des niveaux faibles comparables à ceux enregistrés sur les sites MERA confirmant le caractère « remote » du site avec l'absence d'influence de sources locales. En revanche, les espèces anthropiques à longue durée de vie comme l'acétylène atteignent des niveaux de concentrations assez élevées en hiver indiquant l'impact significatif de masses d'air anthropiques.

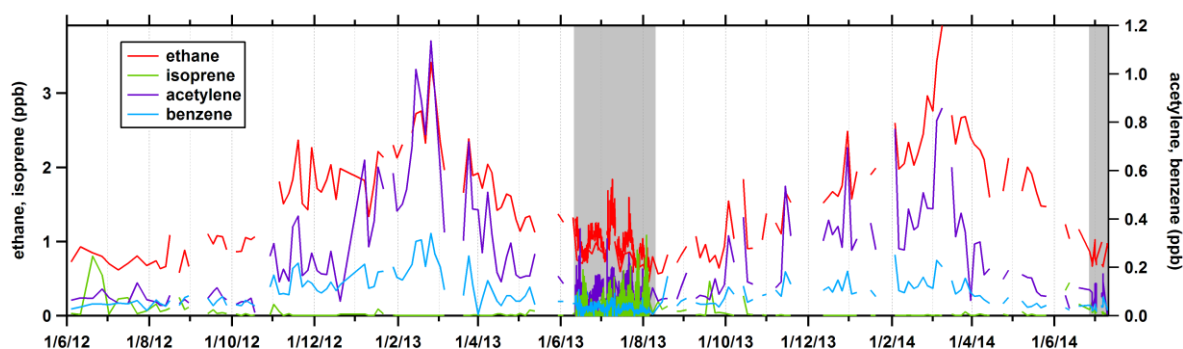


Figure 44 : Evolution des concentrations en COV mesurées au Cap Corse, sur le long terme par méthode off-line (canisters) et par méthode on-line (TD/GC/2FID) ainsi que lors de la campagne intensive de l'été 2013 (période grisée)

La campagne intensive a été menée en été avec des conditions favorisant les processus physicochimiques et, par conséquent, avec des niveaux de concentrations en espèces anthropiques très faibles demandant de hautes performances analytiques. L'analyse factorielle de la base de données associée aux rétro-trajectoires des masses d'air a permis d'identifier différentes typologies de sources. Deux facteurs biogéniques ont ainsi été identifiés, l'un associant des composés directement émis (isoprène et monoterpènes) caractéristiques de la végétation méditerranéenne, et l'autre regroupant des produits d'oxydation de ces espèces, principalement MVK, MACR, nopinone et pinonaldéhyde. Les contributions de ces facteurs présentent des cycles journaliers caractéristiques avec une amplitude liée à la température. La distinction primaire et secondaire de ces facteurs est assez originale pour nous conduire à une analyse plus ciblée sur ces espèces (cf perspectives). Trois facteurs ont été attribués aux sources anthropiques avec une différenciation suivant la durée de vie des espèces traceurs. L'application du modèle « concentration fields » sur les contributions de ces facteurs a permis d'identifier les zones sources régionales impactant les sites d'observation. La vallée du Pô et le Sud-Est de la France, dans une moindre mesure le nord de la Tunisie, apparaissent comme des régions impactant significativement le bassin nord occidental (Figure 45).

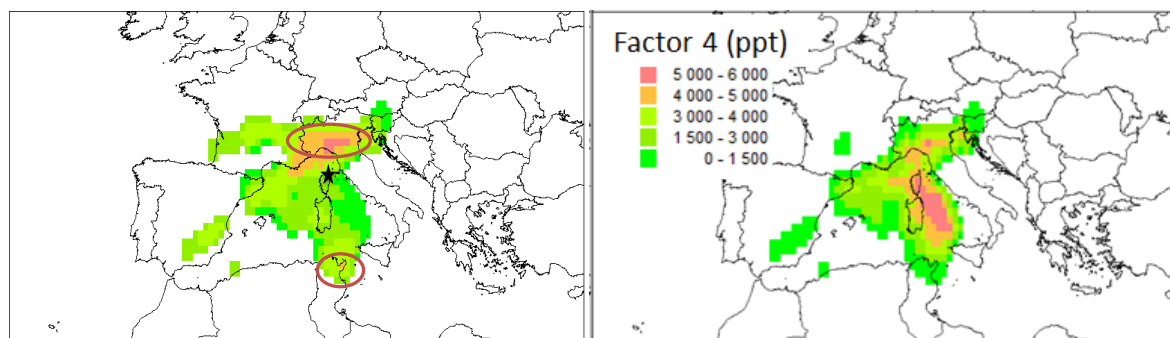


Figure 45 : Zones sources potentielles contribuant aux facteurs anthropiques (à gauche) et oxygénés (à droite) mesurés sur le site du Cap Corse durant l'été 2013.

Enfin, un facteur composé d'espèces oxygénées caractérise des masses d'air ayant subi des processus d'oxydation durant leur transport à l'échelle régionale. Ce facteur montre un lien étroit avec la concentration en fraction organique de l'aérosol ($r^2=0.6$) mesurée par ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) sur ce même site. En outre, l'étude de la concentration en isotope 14 du carbone (LCE) a montré une prédominance du carbone organique non-fossile dans les PM_{10} (76%) montrant l'origine biogénique des composés oxygénés et de l'aérosol organique au Cap Corse avec toutefois une part non négligeable d'origine anthropique. Cette origine à la fois biogénique et anthropique des COVO est confirmée Figure 45 avec la mise en évidence d'une part, de zones à fortes émissions anthropiques (Nord de l'Italie) et, d'autre part, d'un secteur (Sud de la Corse) caractérisé par les émissions biogéniques. De manière originale, la factorisation réalisée (ou le poids des espèces

oxygénées déterminés pour chacun des facteurs), permet d'évaluer les contributions des émissions biogéniques primaires, des émissions anthropiques et de la part secondaire issue des processus de formation photochimiques. Ces travaux font l'objet d'un article en préparation (Michoud et al).

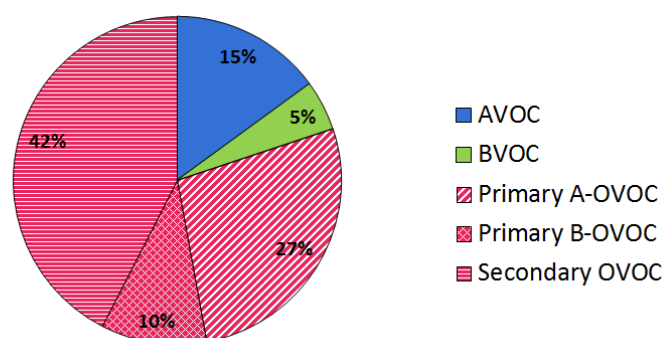


Figure 46 : Répartition des différents groupes de COV - AVOC : HCNM anthropiques, BVOC : HCNM biogéniques, et les OVOCs anthropiques (A) ou biogéniques (B).

Il est à noter qu'il s'agit de répartition des espèces mesurées. Les mesures de réactivité réalisées sur ce site (Zannoni et al. 2016) en comparaison avec la réactivité calculée à partir des COV mesurés ont montré une réactivité manquante significative en période intense biogénique suggérant la non prise en compte de terpènes (très réactifs). Cette réactivité manquante a été aussi importante sous influence de masses d'air très oxydées suggérant également le manque de mesure d'un certain nombre de COVO. Toutefois la validation de données est encore en cours pour la mesure d'espèce oxygénées poly-fonctionnalisées (hydroxylées, carbonylées, acides,...) déployées par le LISA (A. Borbon, V. Michoud). De même, des mesures de Composés Organique Semi-Volatil (COSV) ont été réalisées dans le cadre de la thèse d'Elise Alleman (INERIS/LISA). L'ensemble de ces données est en cours de compilation pour compléter ces travaux.

L'un des intérêts de cette campagne intensive est de pouvoir analyser conjointement (Figure 47) les facteurs COV et les fractions organiques et inorganiques de l'aérosol (mesures LSCE, Jean Sciare) pour distinguer les influences anthropiques et biogéniques sur la composition de l'aérosol. Une première période entre le 19 et le 27 juillet se distingue avec de fortes contributions à la fois en COV anthropiques et oxygénés et associés à des fractions partagées d'inorganiques et d'organiques pour l'aérosol. Cela correspond à des masses d'air provenant d'Europe du Nord pour lesquelles les âges photochimiques sont les plus faibles. Se distingue également la période du 30/07 au 03/08 avec des contributions des facteurs COV anthropiques nettement plus faibles, de fortes amplitudes des facteurs biogéniques (primaire et secondaire), des niveaux d'aérosols diminués d'un facteur 3 avec une fraction organique très majoritaire. Par ailleurs, la mise en perspective de données de comptage de particules fines (par Scanning Mobility Particle Sizer), fait apparaître, sur cette période, des événements de formation de nouvelles particules en phase avec les débuts de cycle des facteurs COV biogéniques. La situation faible apport anthropique et faible niveau en particules (condensation potentielles des COV réduite) a conduit à un événement de nucléation à partir des émissions biogéniques.

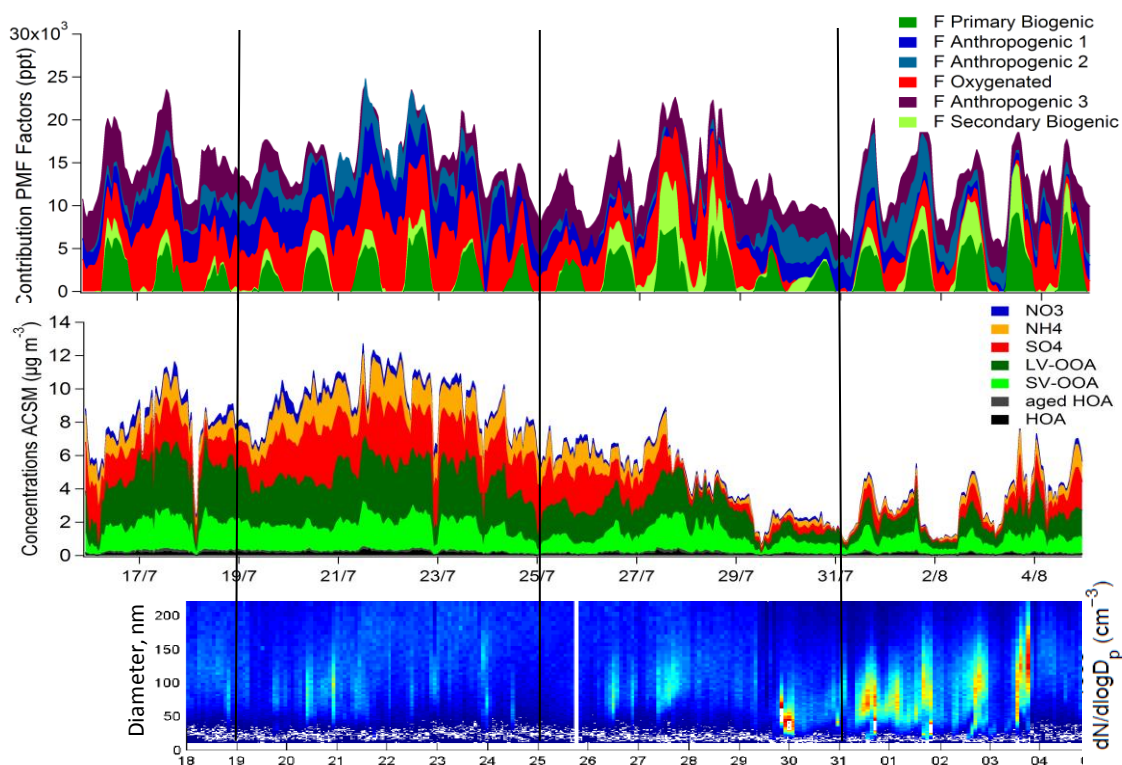


Figure 47 : Evolution temporelle des contributions de facteurs COV (haut) et des contributions des différentes fractions de l'aérosol mesurées par ACSM. Le graphe du bas représente la distribution en taille des particules fines, mesures SMPS (réalisées par le CNRM)

Cette période est un cas d'étude intéressant encore en cours d'investigation. Avec le complément des bases de données évoquées précédemment, une analyse est en cours avec un Post-Doctorant commun (Antoine Waked, MD/LISA/LAMP, financement CHArMEx) pour poursuivre l'étude des liens entre l'évolution (la croissance) des particules et l'évolution des précurseurs organiques.

Des travaux sont également en cours de valorisation dans le cadre de l'ANR SAFMED (Coord CEREa, K. Sartelet) combinant des mesures in-situ, des mesures aréoportées et de la modélisation. Des mises en commun sont organisées entre les équipes pour tirer profit de la complémentarité de ces travaux.

Nous menons le même type de travail sur le site d'Agia Marina à Chypre avec dans le cadre de CHArMEx, du projet MISTRAL/Envi-Med CYaR (Cyprus-aerosol, Coord. J. Sciare) et de la thèse de Cécile DEBEVEC (Mines Douai/LSCE, 2015-2017), le déploiement pour l'année 2015 de 2 chromatographes en-ligne pour la spéciation des COV. Le site est également équipé d'un ACSM pour la spéciation de l'aérosol. En outre, un PTRMS et des mesures par méthode off-line ont été ajoutés lors d'une campagne intensive menée sur le mois de Mars 2015. Des compteurs de particules nanométriques (The Neutral cluster and Air Ion Spetromecter-NAIS et SMSP) ont également été implémentés (LAMP) et ont permis la mise en évidence d'évènements de formation de nouvelles particules.

Après la Corse, les objectifs des travaux menés sur Chypre sont i) d'étudier l'évolution de la composition chimique de la matière organique gazeuse suivant l'origine des masses d'air dans un contexte différent de celui du Cap Corse en termes d'émission (biogénique et anthropique) et de climatologie, ii) d'étudier la variabilité spatiale (bassin Est versus Ouest) et temporelle (saisonnalité) des déterminants de cette composition chimique des gaz et des aérosols, et iii) d'étudier d'autres situations de formation de nouvelles particules.

Une première analyse factorielle a été conduite sur la base de données acquise lors de la campagne intensive du mois de Mars. Elle confirme l'intérêt de ce site de mesures impacté à la fois par des sources biogéniques et des sources anthropiques plus ou moins distantes.

Deux facteurs biogéniques distincts ont été mis en évidence, le premier se compose principalement de monoterpènes. Le second facteur regroupe des espèces comme l'isoprène et ses premiers produits de dégradation (MACR et MVK) ainsi que d'autres espèces potentiellement biogéniques comme le méthanol ou l'acétone. L'analyse des contributions montre une distinction intéressante. Le facteur 1 présente une rose de contribution (Figure 48) orientée sud, ciblant plutôt les zones forestières composés de pins, quelques épisodes intenses (Figure 49) et un profil de variation plutôt nocturne (Figure 50).

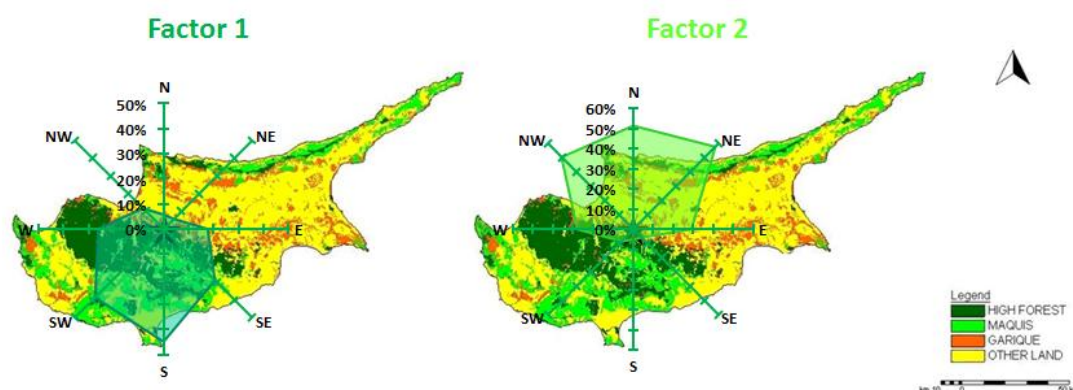


Figure 48 : Roses CPF des contributions des facteurs PMF biogéniques déterminés à partir des mesures COV sur le site d'Agia Marina à Chypre. Le CPF (Conditional probability function) détermine l'occurrence de dépassement du 75th percentile par secteur de vents.

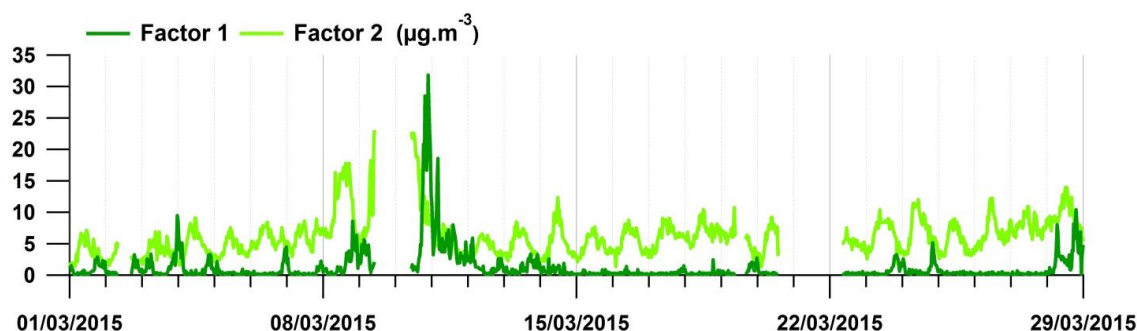


Figure 49 : Séries chronologiques des contributions des facteurs PMF biogéniques déterminés à partir des mesures de COV à Agia Marina

Le facteur 2, quant à lui, est prépondérant lorsque les vents sont de secteurs Nord et présente, tout au long de la campagne, des cycles journaliers associés aux évolutions de la température et de l'ensoleillement. Ces contrastes notamment provoqués par des effets de brise offrent un potentiel d'analyse intéressant encore en cours avec la mise en perspective des espèces secondaires.

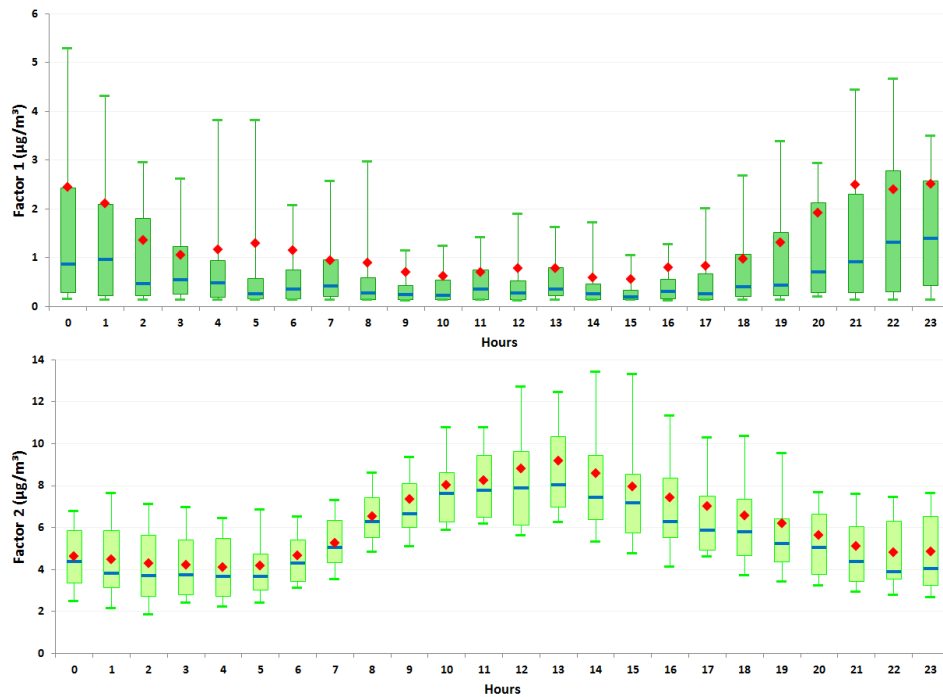


Figure 50 : Profils journaliers de variation des contributions des facteurs PMF biogéniques. Les boîtes à moustaches représentent la distribution des contributions moyennes horaires sur la durée de la campagne intensive

L'analyse fait également apparaître un impact anthropique marqué avec un facteur plutôt représentatif de sources locales, un autre attribué en partie à une zone industrielle (stockage de carburant) au sud de Chypre et un facteur plutôt régional. Enfin, un facteur qualifié de « fond » regroupant des espèces à longue durée de vie (benzène, acétylène, éthane, acétone) est associé au transport longues distances de polluants. Sa contribution (Figure 51) corrèle très bien avec la fraction organique très oxydée (LV-OOA : Oxygenated Organic Aerosol-Low Volatility). Les zones sources potentielles expliquant la variabilité de ce facteur sont principalement celles situées sur les côtes sud-est de la Turquie (Figure 52) avec des zones d'activités anthropiques importantes comme Adana, Gaziantep ou Mersin marquées par des activités industrielles (raffinerie,...) et portuaires. En outre, le trafic maritime intense autour de Chypre est une source à considérer.

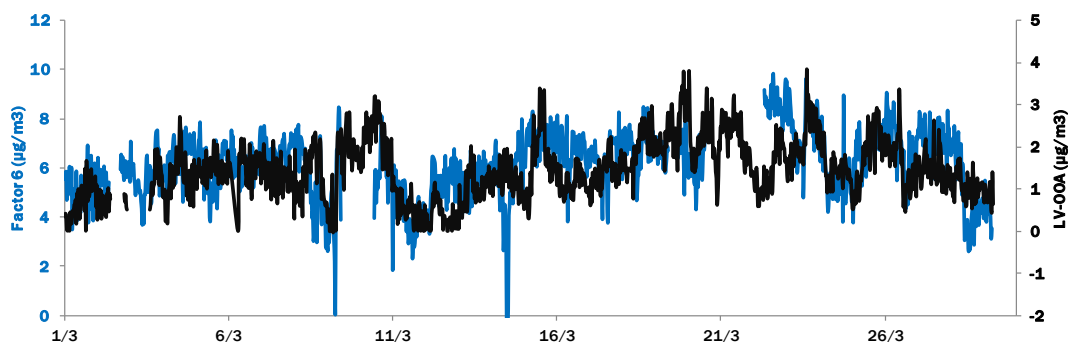
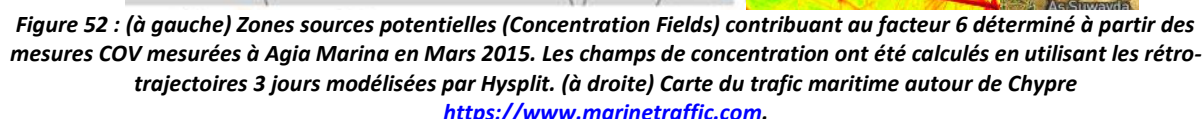


Figure 51 : Evolution temporelle des contributions du facteur 6 PMF « regional background » déterminé à partir des mesures COV et du facteur PMF « Oxygenated organic aerosol-Low volatility » (OOA-LV) déterminé à partir des mesures ACSM co-localisées à Agia Marina en Mars 2015



L'ensemble des résultats ainsi obtenus montre tout l'intérêt, dans le cadre d'une stratégie de surveillance des déterminants de la pollution atmosphérique, d'un déploiement co-localisé d'instruments pour l'observation à la fois de polluants gazeux et particulaires.

La composition chimique des dépôts atmosphériques est un indicateur des nombreux processus physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère : sources et processus d'émissions, transport, transformations physico-chimiques, mécanismes de dépôts humides et/ou secs. Nos travaux (projet SESAME) ont porté sur la caractérisation des sources régionales qu'elles soient anthropiques ou non, déterminant l'évolution spatiale et temporelle de ces retombées atmosphériques.

Pour répondre à cet objectif, notre démarche s'est appuyé sur une approche orientée récepteur à partir de séries de plus quinze années des concentrations de 9 espèces inorganiques pour 6 sites représentatifs de la métropole française. Les données du dispositif MERA sont particulièrement pertinentes pour cet objectif puisqu'il s'agit de mesures des dépôts « wet only » (humides) journalières représentant un ou deux évènements pluvieux représentatifs du transport longue distance.

Une analyse PMF a d'abord permis d'identifier cinq profils chimiques communs aux 6 sites. Trois facteurs, contribuant de 43 à 70% suivant les sites ont été qualifiés d'anthropiques : un facteur qualifié d'acide primaire (H^+ , NO_3^- et $nssSO_4^{2-}$) pour indiquer des acides non neutralisés (acides nitrique et sulfurique) issus de l'oxydation de polluants primaires associés aux sources anthropiques (ex : les processus de combustion), et deux facteurs associés aux espèces secondaires comme le nitrate d'ammonium (NO_3^- et NH_4^+) et le sulfate d'ammonium ($nssSO_4^{2-}$ et NH_4^+). Un facteur *dit* « crustal » (dominé par Ca^{2+}) contribue jusqu'à 40% pour un site du sud de la France. Enfin le facteur représentant les sources marines présente une contribution significative de 11 à 40% sur l'ensemble des sites.

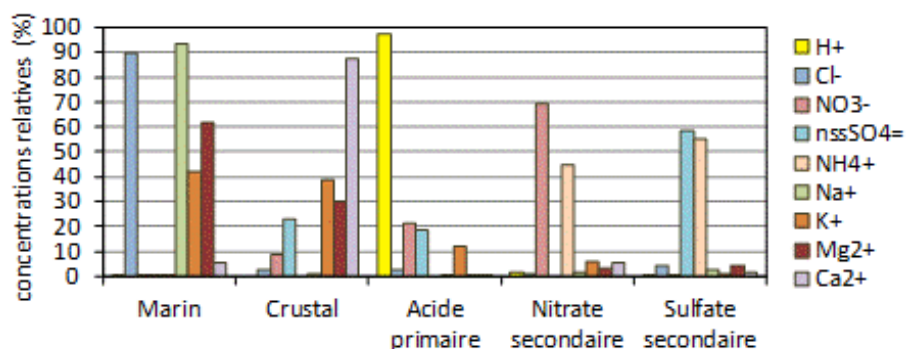


Figure 53 : Parts relatives expliquées par les profils chimiques modélisés (PMF) pour les espèces inorganiques mesurées dans les pluies collectées sur 6 sites MERA de 1995 à 2007

Dans cette analyse factorielle, ce sont les variabilités saisonnières des espèces qui déterminent ces profils chimiques et qui peuvent alors être associées à la variabilité saisonnière des sources et des processus. Par exemple, le facteur anthropique primaire contribue davantage l'hiver lorsque les sources liées à la combustion sont plus intenses. Une élévation modérée en été est à noter et peut être attribuée aux acides organiques (non mesurés). Les facteurs secondaires sont par contre plus intenses au printemps en lien avec les émissions d'ammoniac renforcées par les épandages agricoles. La contribution du facteur « crustal » est plus importante également au printemps, période présentant une plus grande occurrence d'événements de transport de poussières sahariennes.

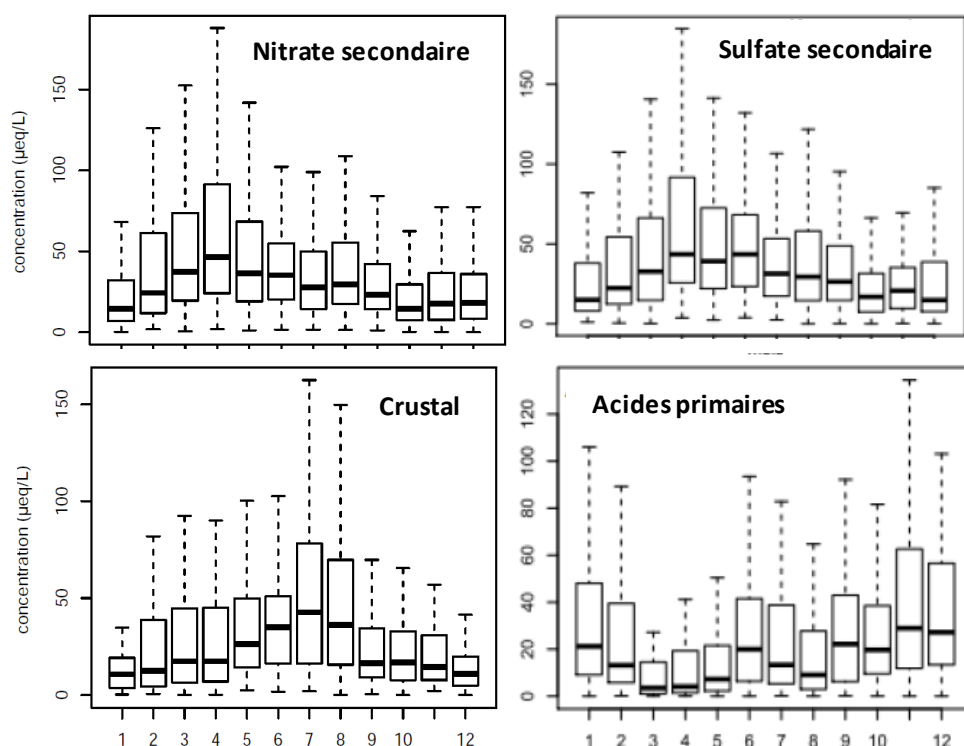


Figure 54 : Profils de variation mensuels des contributions (µeq/l) des facteurs PMF déterminés à partir des concentrations en espèces ioniques dans les pluies mesurées sur les sites représentatifs, le Casset pour le facteur « crustal », Revin pour l'acide primaire et Donon pour les nitrates et sulfates secondaires. Les boîtes à moustaches représentent la distribution des valeurs mensuelles sur la période d'étude

Dans un second temps, le modèle CF appliqué aux 6 sites compilés a permis de distinguer des zones sources potentielles contribuant aux concentrations ioniques observées dans les pluies. Ainsi, les Pays du Benelux contribuent significativement au facteur « nitrate secondaire » (Figure 55) alors qu'une zone plutôt localisée en Europe Centrale se distingue pour le facteur sulfate secondaire. Ces cartes sont cohérentes avec les cartes d'inventaires d'émission des espèces précurseurs, les NO_x et SO₂. Les Pays du Benelux contribuent également au facteur « acide primaire ». Une contribution notable d'une zone étendue sur la Mer du Nord apparaît et peut être associée avec les émissions du trafic maritime. Enfin, les résultats pour le facteur « crustal » mettent logiquement en évidence l'Afrique du Nord à l'origine d'épisodes de poussières sahariennes.

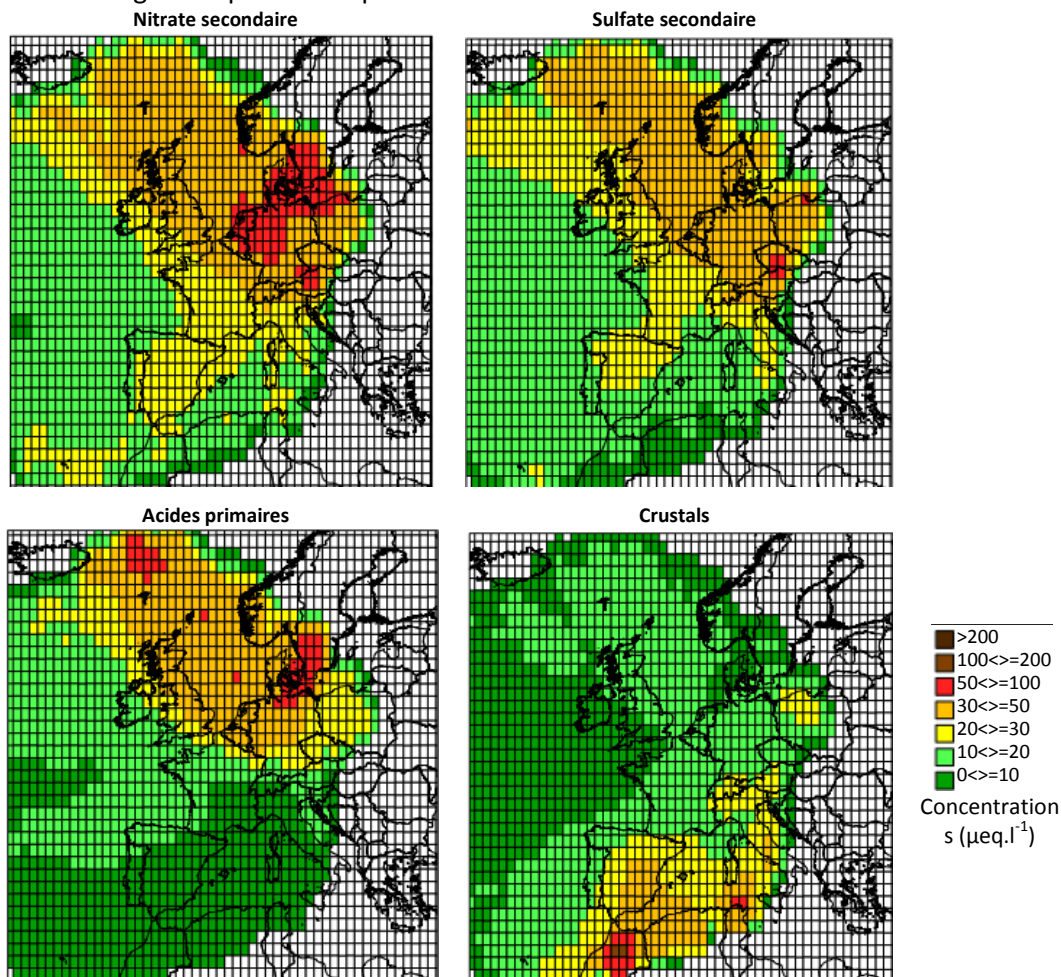


Figure 55 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF avec des rétro-trajectoires de 3 jours de temps remontée pour 4 facteurs de l'analyse PMF en intégrant les six sites sur la période 2000-2008

Ce travail a montré tout l'intérêt des observations long terme en particulier des retombées atmosphériques. Il a mis en évidence les principales zones sources impactant le territoire national. Les résultats sont cohérents avec ceux des approches orientées sources (matrice source-récepteur EMEP ou modélisation à l'échelle européenne). Avec des collègues du département SAGE, nous menons des travaux avec la même approche sur les déterminants de la chimie des PM₁₀ sur la région Nord pas de Calais. Les dépôts constituant un puits pour les aérosols, une mise en perspective des résultats PM et dépôts serait intéressante.

Sur le plan méthodologique, il faut noter que cette approche implicite s'appuie sur un principe de conservation de la masse alors que pour les espèces secondaires les liens avec les sources de précurseurs ne sont pas linéaires. Il est par conséquent difficile d'être quantitatif. Toutefois, ce travail amène de manière complémentaire, des éléments d'observation objectifs de l'évolution spatiale et temporelle des contributions de signatures de sources et de processus.

B.4.3 Conclusions et apports scientifiques

Cette partie de mes travaux étudie les déterminants des COV et des retombées atmosphériques observés à l'échelle régionale à savoir l'impact longue distance des sources anthropiques auquel s'ajoute la contribution des sources naturelles.

L'analyse des COV sur des sites de fond a fourni des éléments intéressants quant aux signatures de sources ou de processus conduisant à la formation de polluants secondaires. Les sites de fond sont en général entourés d'un couvert végétal émettant des espèces biogéniques. L'observation de ces COVB s'est avérée pertinente pour documenter la composition des espèces émises, leur variabilité spatio-temporelle et leur impact sur la composition en carbone organique gazeux secondaire (*i.e.* COVO). De manière originale, la factorisation réalisée pour le Cap Corse a permis d'évaluer les fractions de COVO associées aux émissions biogéniques, aux émissions anthropiques et à la part secondaire issue des processus de formation photochimiques. La mise en perspective des facteurs COV avec les fractions organiques et inorganiques de l'aérosol ont permis de distinguer les influences anthropiques et biogéniques sur la composition de l'aérosol. En outre, des données de comptage de particules fines (par SMPS) ont mis en évidence des conditions favorables à des événements de formation de nouvelles particules en phase notamment avec des périodes biogéniques intenses, de faibles apports anthropiques et de faibles niveaux en particules. Le même type de travail est en cours sur le site d'Agia Marina à Chypre. Il s'agit d'étudier l'évolution de la composition chimique de la matière organique gazeuse d'air dans un contexte différent, et d'étudier la variabilité spatiale (bassin Est vs. Ouest) et temporelle (saisonnalité) des déterminants de cette composition chimique

Des travaux ont été menés sur les dépôts atmosphériques d'espèces inorganiques, pour caractériser les sources régionales, qu'elles soient anthropiques ou non, déterminant l'évolution spatiale et temporelle de la composition chimique des retombées atmosphériques. Nous avons analysé des séries de plus de quinze années de concentration de 9 espèces inorganiques pour 6 sites représentatifs de la métropole française. Une analyse PMF a d'abord permis d'identifier cinq profils chimiques communs aux 6 sites, 3 anthropiques, un facteur marin et un crustal. Nous avons pu également distinguer des zones sources potentielles contribuant aux concentrations ioniques observées comme les Pays du Benelux, les pays d'Europe centrale en cohérence avec les inventaires d'émission spatialisés des composés précurseurs (NO_x , SO_2 , NH_3).

Thèses

- **A. DETOURNAY**, Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural : du développement métrologique à l'impact sur la chimie atmosphérique, ED SMRE, USTL, , Financement: CIFRE : TERA ENVIRONNEMENT, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrant : S. Sauvage (50%), soutenue le 07/07/2011
- **A. PASCAUD**, Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection, ED SMRE, USTL, Financement: Ecole des Mines de Douai, Directeur de thèse : Pr P. Coddeville, Encadrant : S. Sauvage (100%), soutenue le 14/06/2013, Devenir professionnel : Ingénieur de recherche Ecole des Mines de Douai
- **D. M. BARROS DE OLIVEIRA**, Identification des principales sources et origines géographiques des PM10 dans le nord de la France, ED SMRE, USTL, Financement : INERIS/Mines Douai, Directrice de thèse : V. Riffault, Encadrants : O. Favez (INERIS), E. Perdrix, S. Sauvage (30%), en cours 2013-2016
- **C. DEBEVEC**, Identification des déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux dans le bassin Méditerranéen Est, ED SMRE, USTL, Financement : Mines Douai, Directrice de thèse : Pr N. Locoge, Encadrants : S. Sauvage (70%), V. Gros (LSCE) en cours, 2014-2017

Pos-Doc

- **V. MICHOU**D : Déterminant de la variabilité des COV, Campagne ChArMEx Cap Corse 2013, financement Mines Douai, encadrement S. Sauvage, S. Dusanter, 12 mois, 2015-2016
- **W. AIT-HELAL** : Déterminant des niveaux de fond en COV au Cap Corse, Financement Mines Douai, encadrement S. Sauvage, 3 mois, 2014

Projets

- **ChArMEx** The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, CEA, + partenaires (MD, coordinateur du WP1 depuis 2015) MISTRALS, 2010-2020
- **DEMO**, Mesure du dépôt atmosphérique et validation de sa représentation dans les modèles régionaux, Partenaires LISA, MD, IRSN, LA, LOV, CEREGE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2012
- **SESAME** (coordinateur), 20 ans de mesure des retombées atmosphériques en France, Partenaires MD, ECOLAB, ONF, Météo France, EMSE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2013
- **CARBOSOR**, Sources et réactivité du carbone organique gazeux dans les panaches de pollution continentaux, Partenaires LISA, MD, CEEA, LSCE, PRIMEQUAL Pollution longue Distance 2010-2013
- **TRANSEMED** (TRANSport Emissions and Mitigation in the East mediterranean), Partenaires : LISA, MD, USJ, AIBU, Cyl, Univ of Cairo, MISTRALS/ENVI-MED 2014-2015
- **CyAr**, Cyprus Aerosols and Gas Precursors, Partenaires LSCE, MD, LAMP, LISA, LA, NOA, USJ, MISTRALS/ENVI-MED, 2014-2016
- Cartographie des sources locales et longue distance à l'origine des dépassements des valeurs limites journalières en PM10 dans le Nord – Pas-de-Calais, DREAL NPdC, 2013-2015

Publications

- **S. SAUVAGE**, H. PLAISANCE, N. LOCOGE, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, Atmospheric Environment, Vol 43, N°15, pp 2430-2441, 2009. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.001
- J. VINCENT, B. LAURENT, R. LOSNO, E. BON NGUYEN, P. ROULLET, **S. SAUVAGE**, S. CHEVALLIER, P. CODDEVILLE, N. OUBOULMANE, A. G. DI SARRA, A. TOVAR-SANCHEZ, D. SFERLAZZO, A. MASSAMET, S. TRIQUET, R. MORALES-BAQUERO, M. FORNIER, C. COURSIER, K. DESBOEUF, F. DULAC, and G. BERGAMETTI, Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and South-East of France, Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, doi:10.5194/acp-16-8749-2016
- N. ZANNONI, V. GROS, R. SARDA-ESTEVE, C. KALOGRIDIS, B. BONSANG, V. MICHOU, S. DUSANTER, **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, A. COLOMB, Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean basin, Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2016: 1-28.
- V. MICHOU, **S. SAUVAGE**, J. SCIARE, S. DUSANTER, T. LEONARDIS, V. GROS, C. KALOGRIDIS, A. FEROND, J.-E. PETIT, V. CRENN, D. BAISSNEE, R. SARDA-ESTEVE, N. BONNAIRE, N. MARCHAND, H. L. DEWITT, J. PEY, A. COLOMB, F. GHEUSI, S. SZIDAT, I. STAVROULAS, A. BORBON, N. LOCOGE, Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: composition, sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment, en préparation
- C. DEBEVEC, **S. SAUVAGE**, V. GROS, J. SCIARE, M. PIKRIDAS, T. SALAMEH, T. LEONARDIS, V. GAUDION, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL, R. SARDA-ESTEVE, D. BAISSNEE, B. BONSANG, C. SAVVIDES, N. LOCOGE, . Origin and variability of volatile organic compounds observed at an eastern Mediterranean background site (Cyprus) en préparation

Indiquées en préparation, phase finale de relecture des co-auteurs, soumission en cette fin d'année

Rapports scientifiques associés aux projets

- A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE, A. PROBST, A. MANSAT, O. ROUSTANT, L. CROISE, M. NICOLAS et A. MEZDOUR, 20 ans de mesures des retombées atmosphériques en France (SESAME), Programme PRIMEQUAL2, Rapport final, décembre 2014

- F. DULAC, E. HAMONOU, M. BEEKMANN, K. DESBOEUF, M. MALLET, P. RICAUD, **S. SAUVAGE**, J. SCIARE ET AL., Mediterranean Integrated Studies at regional and local Scales (MISTRAL) / the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx) : Perspectives 2016-2020, Mars 2016
- E. HAMONOU, F. DULAC, J.-L. ATTIE, M. BEEKMANN, A. CHOLAKIAN, B. D'ANNA, K. DESBOEUF, C. DELON, L. EL AMRAOUI, P. FORMENTI, V. GROS, C. KALOGRIDIS, B. LAURENT, S. MAILLER, M. MALLET, N. MARCHAND, L. MENUT, P. NABAT, J. PEY, G. REA, P. RICAUD, K. SARTELET, **S. SAUVAGE**, A. N. SCHWIER, J. SCIARE, K. SELLEGRI, S. TURQUETY, ChArMEx (the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) : Rapport d'activité de juillet 2014 à Janvier 2016 , Projet de recherche coordonné par : François DULAC Appel à projet de recherche : AO2014 N° de contrat : 1462C0031, Janvier 2016

B.5 Tendances spatio-temporelles

L'analyse de tendances à partir d'observations multi-polluants sur des sites récepteurs est un autre moyen objectif d'évaluer l'efficacité des politiques mises en place (Tørseth et al. 2012) et d'étudier les principaux déterminants des évolutions comme le transport longues distances ou la variabilité météorologique. Cette section présente une synthèse de mes travaux menés concernant les tendances sur les COV et l'ozone d'une part, et sur les dépôts atmosphériques d'autre part.

B.5.1 L'ozone et ses précurseurs

B.5.1.1 Evolutions des concentrations en COV

Depuis les années 1970, les COVs sont soumis à une réglementation (JO de l'UE 2008) en raison de la toxicité de certaines espèces comme le benzène ou le butadiène. Ils font également l'objet de stratégies de réduction des émissions compte tenu de leur rôle clé en tant que précurseurs de polluants secondaires comme l'ozone ou les aérosols organiques secondaires (AOS). Les premiers objectifs de réduction des émissions de COV ont été engagés avec le protocole de Genève (1991). Le dernier protocole (Göteborg, 1999) a fait l'objet d'amendement en 2012 avec notamment pour la France, un nouvel engagement d'une réduction des émissions des COVNM de -43% en 2020 par rapport aux émissions de 2005.

Nous avons vu, dans la section portant sur les sources urbaines, les incertitudes inhérentes aux inventaires d'émission en particulier pour les COV. L'identification des sources, d'une part, et la difficulté de quantification des émissions, d'autre part, amènent le besoin d'une évaluation objective de ces inventaires notamment à partir des observations. Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'avais réalisé une première étude de tendances des niveaux de fond observés en France à partir des données issues de trois sites de l'observatoire MERA (Sauvage et al 2009). Les résultats étaient en accord avec ceux d'autres études en Europe montrant une baisse significative des HCNM anthropiques associés à la combustion en cohérence avec la baisse des émissions. Les travaux ont été poursuivis et ce constat a été confirmé sur plusieurs sites européens (Figure 56) dans le cadre du rapport d'évaluation de la TFMM EMEP (EMEP 2016). Les mesures d'HCNM (toutefois assez peu nombreuses en Europe) montrent une baisse généralisée sur l'Europe (en moyenne 40% entre 2002 et 2012) des produits de combustion et le principal déterminant mis en avant est l'évolution drastique des normes concernant les véhicules routiers.

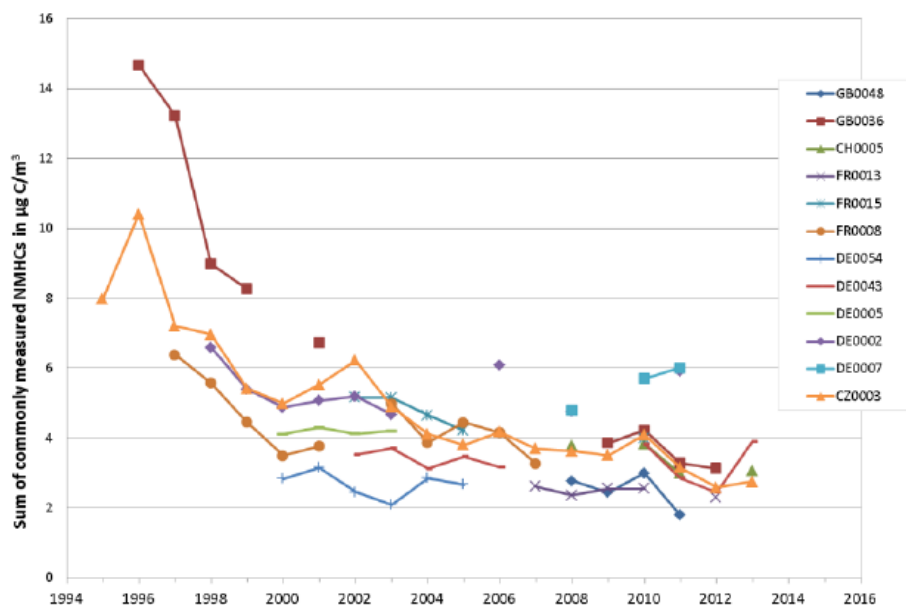


Figure 56 : Evolution des moyennes annuelles de la somme d'HCNMS communément mesurés sur une sélection de sites EMEP (EMEP 2016) incluant les sites français (FR). Les espèces considérées sont : acétylène, benzène, n-butane, isobutane, éthylène, hexane, isopentane, n-pentane, propène et toluène.

Cependant, nous avons aussi montré que l'évolution des espèces à longue durée de vie comme l'éthane ou le propane ne présentent pas d'évolution significative indiquant potentiellement l'influence de sources plus lointaines. Une mauvaise appréciation ou l'absence de régulation sur d'autres sources d'émission comme les réseaux urbains de distribution de gaz ou l'extraction de gaz, ont pu conduire à une augmentation de ces composés. Des études récentes mettent également en avant une augmentation de ces espèces liée à l'exploitation plus importante du gaz naturel outre Atlantique (Hakola and Hellen 2016, Helmig et al. 2016).

Par ailleurs, les concentrations en isoprène (principalement biogénique) mesurées sur les sites français sont parmi les plus élevées en Europe. Les émissions de ce composé sont fortement liées à la température. En considérant la base de données MERA, nous n'avons pas observé de tendance significative à la hausse de la température moyenne sur la période étudiée. En revanche il apparaît que l'occurrence de températures extrêmes tend à augmenter conduisant ainsi à une évolution légèrement à la hausse des niveaux d'isoprène.

Ces études sont basées sur des observations sur des sites éloignés des sources anthropiques et donc indiquant l'évolution d'espèces à longue durée de vie et transportées sur de longues distances, ou des espèces plus réactives mais ayant déjà subi des transformations photochimiques. Il a donc été utile de compléter le diagnostic avec une analyse des observations plus proches des sources, en zone urbaine.

Dans le cadre des activités du LCSQA, le département SAGE a mis en place en 1998 le monitoring des COV en milieu urbain selon une méthode validée et harmonisée (Voir section B2.2). Ce programme de mesure a conduit à l'obtention d'une base de données d'une trentaine de COV sur plus de dix ans, suffisamment consistante pour une analyse des évolutions spatiales et temporelles. La détection de tendances a été réalisée avec la Méthode Mann Kendall qui est robuste et largement utilisée pour l'analyse de données environnementales. Les résultats (Figure 57), qui ont été publiés (Waked et al. 2016), sont issus des séries de données de la période commune 2002-2013. Ils confirment l'absence de tendance pour les alcanes légers comme l'éthane ou le propane. Les produits de combustion comme le benzène ou l'acétylène sont nettement à la baisse sur le site de Strasbourg en accord avec les baisses observées sur les sites ruraux. Il en est de même pour les espèces traceurs de sources évaporatives (butanes, pentanes) et des usages de solvants (toluène, xylènes). Les observations faites à Lyon sur une période plus (trop) courte ne montrent pas de tendance. Pour les mesures réalisées sur Paris, la variabilité interannuelle et une évolution de l'environnement du site expliquent l'absence de tendance cohérente. Cela souligne la difficulté d'obtenir de longues séries de données avec une même représentativité.

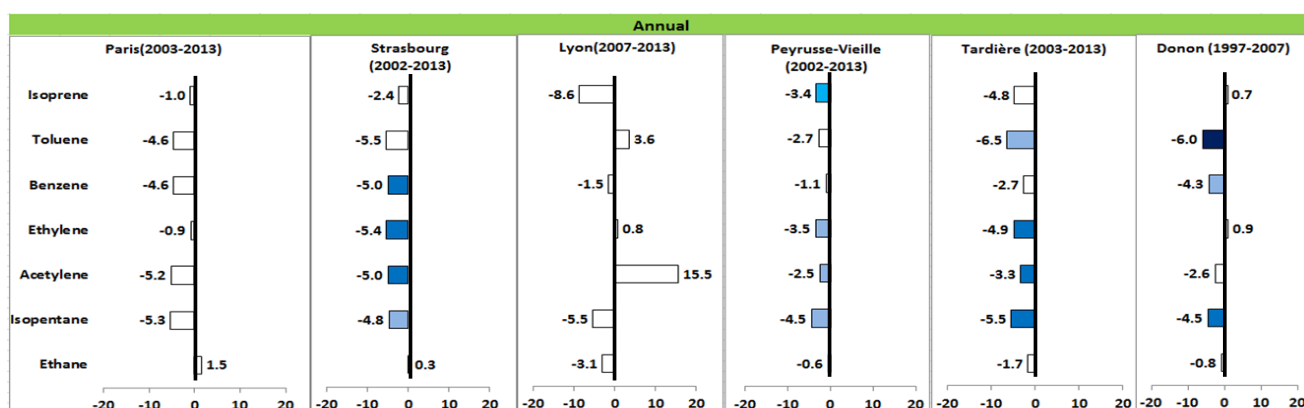


Figure 57 : Tendances annuelles (%.an⁻¹) d'une sélection de COV traceurs sur les sites urbains (Strasbourg, Lyon, Paris) et de fond (Peyrusse-Vieille, La Tardière et le Donon). Les tendances représentées en blanc ne sont pas significatives (pour un intervalle de confiance de 90%). Plus le bleu est foncé plus la tendance est significative.

La plupart des COV présentent une forte saisonnalité comme le montre la Figure 58 en exemple. Des niveaux plus importants sont observés l'hiver en raison de sources additionnelles liées au chauffage résidentiel (ou encore le démarrage à froid des véhicules), à la dynamique atmosphérique favorisant la concentration de polluants proche du sol et aux processus de déplétion photochimiques plus limités à cette période. L'analyse des tendances saisonnières peut donc faire apparaître des résultats contrastés suivant la saisonnalité des sources. C'est le cas du benzène, espèce d'intérêt pour son impact sanitaire, qui montre une tendance annuelle plutôt à la baisse comme conséquence, principalement, de la limitation du benzène (en 2000) dans la composition des carburants. Lorsque l'on se focalise sur les hivers (Figure 59), il n'y a pas de tendance et des épisodes intenses peuvent être enregistrés en lien avec les températures hivernales. Ces observations sont à mettre en lien avec le secteur résidentiel qui est devenu le principal émetteur de benzène (48% des émissions totales en 2013) en particulier du fait du chauffage bois (CITEPA 2015).

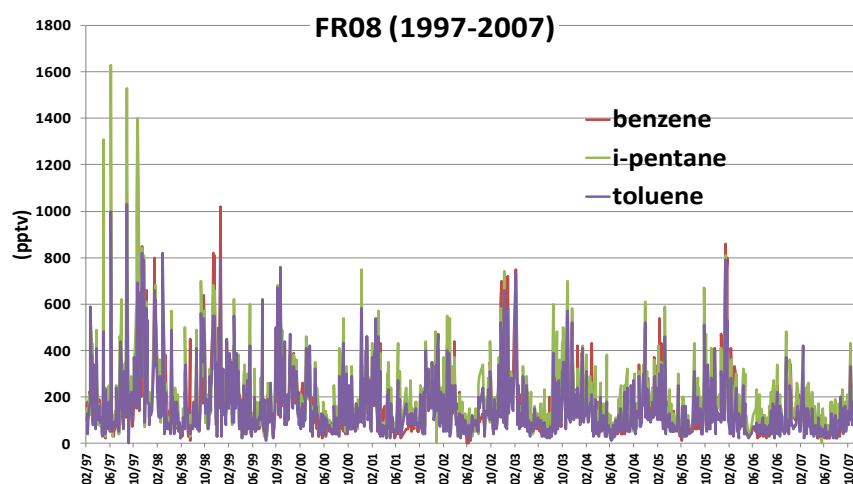


Figure 58 : Séries chronologiques des concentrations observées sur le site MERA du Donon entre 1997 et 2007

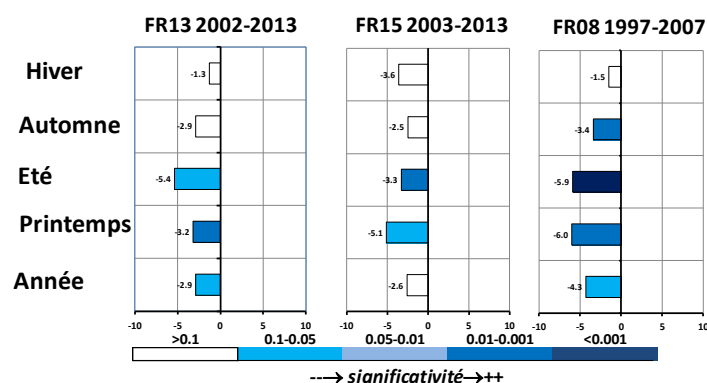


Figure 59 : Tendances annuelles et saisonnières (%.an⁻¹) des concentrations en benzène sur les sites MERA (FR13-Peyrusse-Vieille, FR-15-Tardièrre et FR08-Donon). Les tendances représentées en blanc ne sont pas significatives (pour un intervalle de confiance de 90%)

L'observation des COV reste particulièrement intéressante car cette spéciation comprend différents traceurs qui peuvent être mis en lien avec différents secteurs d'émission pour une évaluation des stratégies de réduction. Cela reste toutefois un enjeu d'obtenir de longues séries de données représentatives en particulier en zone urbaine. Pour cela, les réseaux d'observations sur des sites de fond constituent des moyens importants pour l'étude objective des tendances. Par ailleurs, Les résultats présentés ici ne portent que sur les composés hydrocarbonés ne représentant qu'une partie des COV. L'évolution des composés oxygénés, de terpènes ou de COV-I est pour le moment très peu renseignée dans la littérature.

B.5.1.2 Tendances des concentrations en ozone observées sur les sites de fond

Nous venons de voir une baisse généralisée des concentrations de la plupart des COV anthropiques. C'est également le cas des NO₂ avec une baisse moyenne de 39% des concentrations pour les sites EMEP sur la période 1990 à 2012. Les concentrations en ozone sont la résultante d'un ensemble de processus complexes entre les émissions locales ou plus lointaines de précurseurs (NO_x et COV), les transformations chimiques, le transport et le dépôt. En dépit des baisses de précurseurs, les concentrations moyennes annuelles ou estivales observées en ozone sur les sites MERA ne montrent pas de tendance significative (Figure 60). Les maxima estivaux représentant les épisodes intenses de formation d'ozone sont, quant à eux, en baisse généralisée sur l'ensemble des sites ce qui est en cohérence avec la baisse des précurseurs.

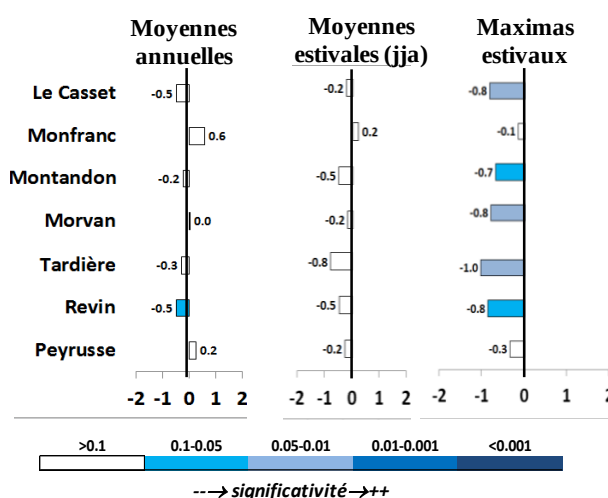


Figure 60 : Tendances (%.an⁻¹) des concentrations en ozone mesurées sur les sites MERA. Les tendances représentées en blanc ne sont pas significatives (pour un intervalle de confiance de 90%)

L'évolution des niveaux moyens en ozone semble plutôt déterminée par l'évolution des niveaux de fond (transport longue distance, échange stratosphère-troposphère). Ces niveaux de fond dépendent de l'évolution de la production d'ozone à plus grande échelle y compris sur d'autres continents. Nous avons vu, par exemple, une stabilité des espèces à longue durée de vie comme l'éthane ou le propane. Il est également suggéré que le méthane (espèce à longue durée de vie) distribué de manière globale a tendance à augmenter et aurait une influence sur l'ozone hémisphérique (HTAP, 2010). Par ailleurs, la réduction des émissions en oxydes d'azote peut avoir un impact sur la durée de vie de l'ozone puisque la titration par NO s'en trouve réduite (EMEP 2016). Enfin, un déterminant important à considérer pour les niveaux de fond est la variabilité des émissions biogéniques de précurseurs. Elles présentent une variabilité interannuelle importante à associer à la variabilité météorologique. L'impact de l'évolution climatique sur les émissions naturelles de précurseurs est une problématique importante.

B.5.2 Les dépôts atmosphériques

B.5.2.1 Evolution de la chimie des précipitations et des dépôts en France

De nombreux travaux ont porté sur l'évolution de la composition chimique des dépôts atmosphériques en Europe (Sicard et al 2007, Vet et al 2014 ; Waldner et al 2014). Dans tous les cas des décroissances des sulphates et de l'ion hydrogène sont observées et peuvent être mises en lien avec l'évolution des émissions de précurseurs qui ont baissées de 60% pour le SO₂ et de 30% pour les NO_x depuis 1990. Les conséquences ont été positives sur la problématique d'acidification des écosystèmes. En revanche, l'azote reste une problématique majeure car il est impliqué à la fois dans l'acidification et l'eutrophisation. En 2000, 98% du territoire français avait encore un risque potentiel de subir des dommages liés à l'eutrophisation (Hettelingh et al 2011). Les projections pour 2020 indiquent encore de 50 et 87% de territoire concerné suivant le scénario considéré.

Il est donc utile d'apporter des éléments de compréhension quant aux déterminants des liens entre l'évolution des émissions et l'évolution des dépôts atmosphériques. Outre les travaux sur l'identification des sources réalisés dans le cadre du projet PRIMEQUAL SESAME, la mise en cohérence des bases de données des trois observatoires sur 20 années offrait un potentiel statistique unique pour une étude de tendances réactualisée et plus fine spatialement.

Les calculs se sont basés sur la méthode Mann Kendall pour détecter une tendance significative et la méthode de Sen pour la détermination d'une amplitude et de son intervalle de confiance. En préalable, nous avons travaillé sur la pluviométrie, l'un des principaux déterminants des dépôts atmosphériques. Trois types de données (Météo-France, MERA/CATAENAT/BAPMoN et modélisation SAFRAN décrite dans Vidal et al. 2010) ont été analysés. Pour les données annuelles, les hauteurs de précipitation ont été déterminées significativement à la baisse pour le sud du territoire (Figure 61). Des contrastes saisonniers apparaissent avec une pluviométrie à la hausse dans le Nord du territoire et significativement à la baisse sur quelques sites du centre et de l'Est de la France en automne.

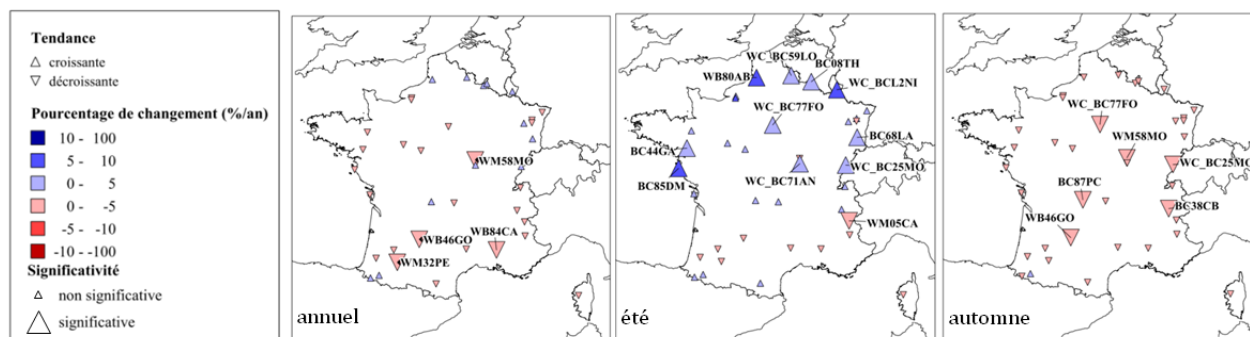


Figure 61 : Tendances des hauteurs de précipitations annuelles (gauche) et saisonnières (été et automne) sur la période 1993-2008.

La même approche a été appliquée aux concentrations et aux dépôts ioniques sur la période 1995-2007. Les changements sur les valeurs annuelles de pH sont généralisés à la hausse, en moyenne de $0,3 \pm 0,1$ unité pH sur 13 années, à l'image des importantes baisses des concentrations et des dépôts de NO_3^- . En revanche, les réductions des dépôts d'azote sont faibles. Trois sites présentent des concentrations de NO_3^- significativement à la hausse et neuf sites sont à la baisse. L'implication de ces espèces dans de nombreux processus de chimie atmosphérique rend complexe la compréhension des liens entre les émissions et les retombées. Plusieurs hypothèses sont avancées comme i) une mauvaise évaluation de certaines émissions comme celles liées au trafic maritime (Marchetto et al. 2013) ii) l'évolution du partitionnement soufre/azote dans les dépôts (Fowler et al. 2007) et iii) une augmentation de la formation des aérosols de nitrate d'ammonium (Pun and Seigneur 2001). Les analyses combinées de l'évolution de la spéciation des dépôts et de la spéciation des PM pourraient apporter des éléments de réponse intéressants.

De manière cohérente avec d'autres sites en Europe (Tørseth et al. 2012), les dépôts de NH_4^+ sont significativement à la baisse principalement sur certains sites du nord, du Nord-Est et du grand centre de la France. Ces tendances peuvent être associées à la baisse des émissions de NH_3 (1,5 % an^{-1} entre 1995 et 2007) mais peuvent également être mises en lien avec les tendances décroissantes des émissions de SO_x (Fagerli and Aas 2008, Monks et al. 2009). L'analyse des données par saison montre que les tendances sont fortement influencées par la pluviométrie. En effet, la hausse des pluviométries dans le nord de la France en période estivale compense la diminution des concentrations. L'ammonium réagissant en phase aqueuse préférentiellement avec le sulfate, les baisses observées des concentrations de NH_4^+ et de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques, particulièrement observées l'été, peuvent conduire à un changement significatif dans les équilibres de formation d'ammonium particulaire (Fagerli and Aas 2008).

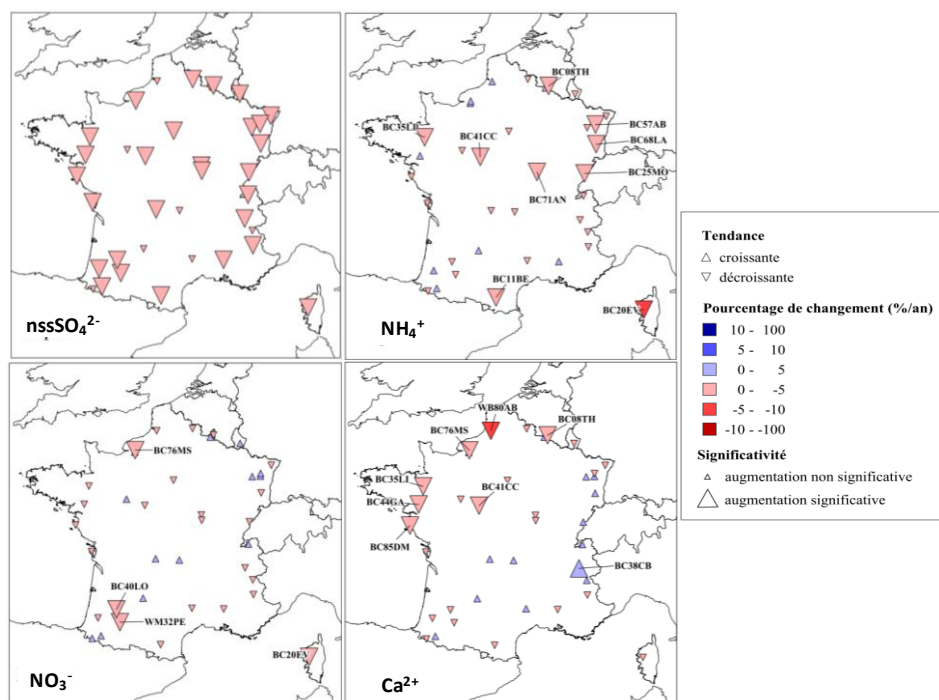


Figure 62 : Tendances annuelles dans les dépôts observés sur les sites des observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN sur la période 1995-2007.

L'évolution des cations basiques non marins (BCnss) est surtout contrôlée par le calcium non marin qui représente en moyenne 84% des BCnss. Les concentrations en Ca^{2+} ont tendance à baisser plus fortement en été en particulier dans le nord de la France où parallèlement la pluviométrie est à la hausse. Dans la zone méditerranéenne italienne, Rogora et al. (2004) ont indiqué que 70 % des dépôts de Ca^{2+} sont apportés par quelques événements sahariens qui ont été plus fréquents ces 15-20 dernières années. L'impact du transport de poussières sahariennes sur les sites MERA du sud de la France a également été mis en évidence par les travaux menés dans le cadre du projet PRIMEQUAL DEMO (Coord LISA) pour lequel nous étions partenaires (Vincent et al. 2016). Même si la fréquence des événements de transport de « dust » est plus importante au printemps, une augmentation des BCnss en automne est également observée. Elle peut s'expliquer par une augmentation du transport des poussières sahariennes, associée à un changement dans la circulation générale atmosphérique sur la zone Ouest-méditerranéenne (Chiapello et Moulin et al. 1997).

Au final, ces travaux publiés (Pascaud et al. 2016) montrent l'efficacité des politiques de réduction pour les composés soufrés. En revanche les liens émissions-observations sont beaucoup moins évidents pour les composés azotés. Par ailleurs, l'évolution des dépôts est également déterminée par l'évolution de variables climatiques comme la saisonnalité des pluies.

En termes d'impacts de l'évolution des retombées atmosphériques, nous avons travaillé en collaboration avec Anne Probst de l'unité CNRS ECOLAB. Par exemple, le potentiel d'acidité, noté P_{acid} est défini comme simulant le maximum de neutralisation des ions H^+ au sein des retombées atmosphériques. Il est déterminé à partir d'une équation bilan qui permet de mettre en évidence la distinction entre les composés acidifiants et les capacités tampon. Par comparaison avec les mesures d' H^+ , nous avons montré la contribution potentielle significative d'éléments non mesurés comme les acides organiques ou les ions bicarbonate HCO_3^- .

La prise en compte conjointe des dépôts de cations basiques et des dépôts d'azote et de soufre est déterminante dans les calculs de charges critiques d'acidification. Pour disposer de données d'entrée pour le calcul des charges critiques et de leur dépassement, il était nécessaire d'obtenir une cartographie des dépôts. La compilation de 3 bases de données offrait une densité de sites suffisante pour mener une approche géostatistique et obtenir une spatialisation des dépôts observés comparables aux cartographies issues des modèles déterministes (EMEP rv4, maille 50x50 km). Cette comparaison a d'ailleurs mis en évidence des désaccords entre observations et modélisation, en particulier pour l'ammonium en Bretagne (Pascaud et al. 2014). Cette nouvelle évaluation des charges critiques et de leur dépassement a, en premier lieu, permis de montrer que la diminution des dépôts de cations basiques a conduit parallèlement à une baisse du pouvoir tampon dans les sols forestiers et donc, à une augmentation de la sensibilité de certains écosystèmes. Bien qu'ayant diminués, les dépôts atmosphériques de soufre sont encore à l'origine de l'acidification des sols dans certaines régions (forêt Landaise, sud du Massif Central). Les composés azotés ont un impact important dans les régions du nord-est de la France. Toutefois, les résultats ont montré que globalement, environ 80 % des unités écosystémiques françaises sont protégées. Il faut noter que les dégradations déjà encourues ou les délais de régénération des écosystèmes ne sont pas pris en compte dans le calcul des charges critiques d'acidité. Cette étude serait intéressante avec l'utilisation du concept plus récent de charges cibles qui considère l'accumulation et la régénération d'un écosystème (Moncoulon et al. 2007).

B.5.2.2 Projections des dépôts atmosphériques à l'horizon 2020-2040

Les modèles CTM permettent de prévoir les évolutions spatiales et temporelles des concentrations en polluants dans l'atmosphère et d'en déduire leurs dépôts (de Vos et Zhang, 2012). Une approche complémentaire consiste à réaliser une analyse statistique des observations. Il s'agit de construire pas à pas un modèle après identification des principaux déterminants de l'évolution historique des dépôts. Après validation, ce modèle fournit des évolutions possibles des dépôts en combinant différents scénarios prédictifs des émissions anthropiques de polluants et des hauteurs de précipitation.

Le choix s'est porté sur un modèle régressif linéaire pour pouvoir décomposer et comprendre les évolutions de la série temporelle étudiée (Makridakis et al. 1998). Parmi l'ensemble des variables explicatives testées, les émissions, la hauteur de pluie et la saisonnalité sont les plus significatives. Un exemple de formalisation est donné ci-après pour les dépôts mensuels (mois i) de sulfates non marins ($nssSO_4^{2-}$)

$$\log_{10}(nssSO_4^{2-})_i = 0,001 + 0,002 \times SO_{xi} + 0,644 \times \log_{10}(PI)_i - 0,071 \times \text{sais.cos}_i + 0,013 \times \text{sais.sin}_i + e_i$$

SO_{xi} représente les émissions (Tg) en SO_x pour l'Union européenne des 27 (UE27), les données annuelles d'émissions ont été affectées de clés temporelles pour obtenir des données mensuelles sur la période 1990-2008. Les données mensuelles de précipitations (PI en mm) ont été obtenues à partir des ré-analyses météorologiques (Quintana-Seguí et al. 2008). Sin.cos et sais.sin sont des indices de saisonnalité.

Pour la validation, les co-variations des variables d'entrée et les résidus ont été examinés. L'application de la validation croisée a fourni des résultats satisfaisants (Figure 63).

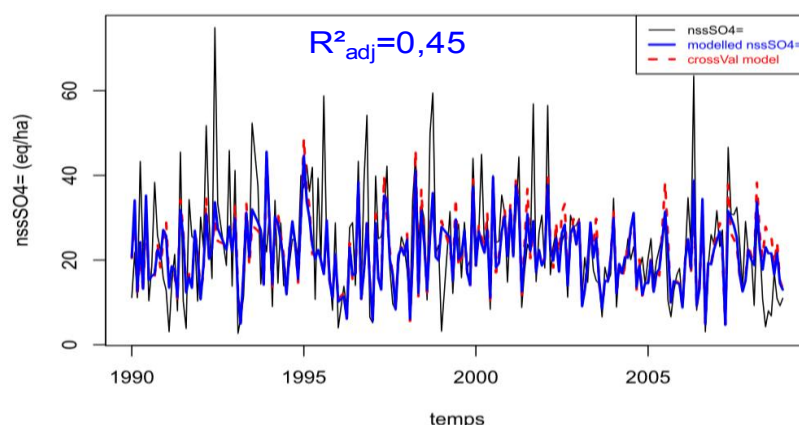


Figure 63 : Prévisions du modèle de régression linéaire multiple et du modèle de validation croisée comparées aux données initiales de dépôts mensuels de sulfate non marin au site de Revin sur la période 1990-2008 ($R_{adj}^2 = 0,45$; R_{adj}^2 est une version modifiée de R^2 qui a été ajustée pour le nombre de variables explicatives du modèle).

Pour la prévision à partir de ce modèle, les données d'émissions ont été issues du modèle GAINS-Europe online. Pour prendre en compte les incertitudes, plusieurs scénarios climatiques Arpege-A1B, Arpege1, Hadgem2 et CNCM33 ont été utilisés pour reproduire l'évolution attendue des précipitations sur la France pour la période 2020-2040.

La Figure 64 représente les différences relatives entre les projections moyennes (4 scénarios) des dépôts pour 2020-2040 et les dépôts projetés 2020-2040 de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par rapport à la moyenne des dépôts modélisés entre 1990 et 2008. Les baisses sont marquées et généralisées (jusqu'à -45%) pour les dépôts de nssSO_4^{2-} . En revanche les projections ne sont pas homogènes pour les dépôts de NO_3^- avec une baisse moyenne de 21% pour 25 stations contre une augmentation de 23% pour 12 autres. Dans ce modèle, la non-linéarité observée entre dépôts et émissions est reproduite pour les évolutions futures. Suivant les mêmes hypothèses que celles proposées pour les tendances sur l'historique, malgré la réduction annoncée des émissions de NO_x , il n'y aurait pas de diminution globale des dépôts de NO_3^- à l'horizon 2020-2040. Les projections des dépôts de NH_4^+ affichent des changements d'amplitude faibles et contrastés entre les sites. Ceci est principalement dû au scénario d'émission plutôt à la hausse (+1,8 % entre 2005 et 2030) pour NH_3 .

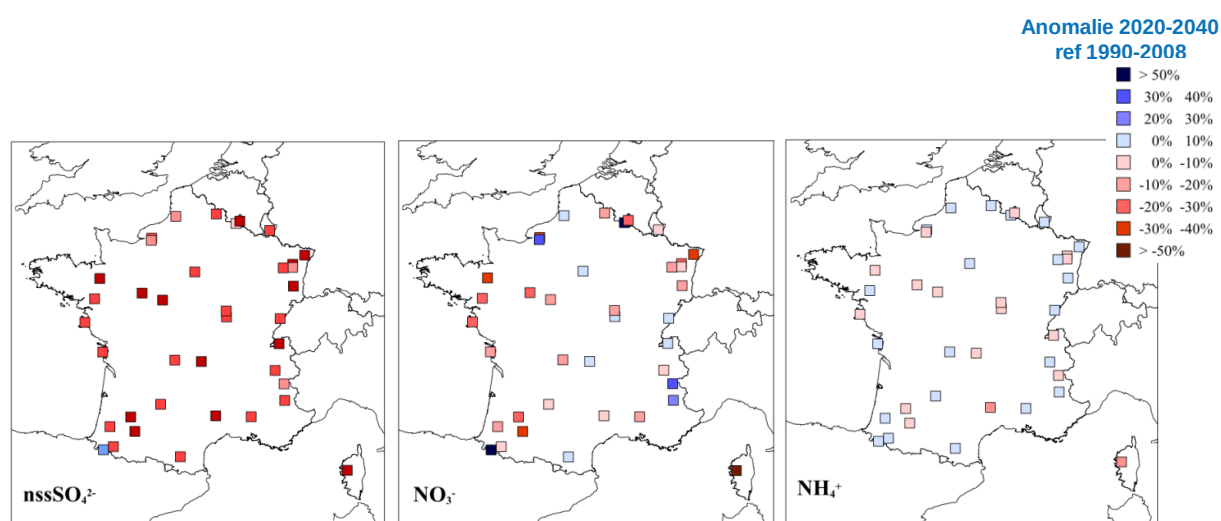


Figure 64 : Différences relatives entre les projections des dépôts annuels de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et NH_4^+ , moyennées sur le 4 scénarios de changement climatique, et les dépôts de la période 1990-2008

L'examen des profils mensuels des projections 2020-2040 montre des déplacements de la saisonnalité des précipitations comme le montre en exemple le site du Donon avec une diminution en hiver et une augmentation en été (Figure 65). Quel que soit le scénario de changement climatique considéré, le pic de dépôt de sulfate ne serait alors plus au printemps mais déplacé en été.

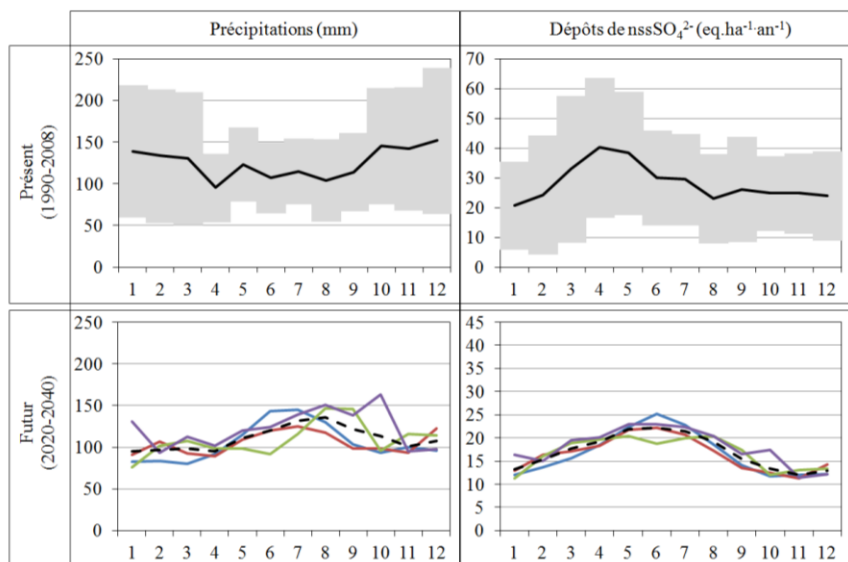


Figure 65 : Profils mensuels des projections 2020-2040 des hauteurs de précipitation et des dépôts de SO_4^{2-} (moyenne multi-scénarios) par rapport à la période 1990-2008

Ces travaux publiés récemment (Pascaud et al. 2016_b) montrent que le déterminant majeur dans la modélisation statistique des dépôts d'espèces ioniques est la hauteur de précipitation. Cela vient modérer l'influence certes non négligeable des émissions et montre l'impact potentiel du changement climatique.

Il faut noter que les limites importantes de ce modèle statistique sont, d'une part, la non prise en compte de l'évolution de la température (effets sur les émissions, sur les processus photochimiques) et, d'autre part, la non prise en compte d'un possible changement dans la saisonnalité des émissions (lié à une adaptation des activités anthropiques).

A l'inverse des CTM, cette approche reste implicite et tente de refléter des processus complexes. Toutefois la consistance de la base de données a permis d'obtenir une validation satisfaisante du modèle, de tester les principaux déterminants, et d'obtenir au final des projections des dépôts et de leur saisonnalité. C'est au final une approche complémentaire qui permet d'améliorer les prévisions en combinaison avec les modèles CTM.

B.5.3 Conclusions et apports scientifiques

Les relations entre les émissions et le devenir des polluants sont complexes en particulier s'agissant des polluants secondaires comme l'ozone et les aérosols organiques ou inorganiques secondaires. Ces travaux ont pour but d'étudier les principaux déterminants de l'évolution de la composition chimique de l'air sur une zone donnée et d'évaluer l'impact effectif des réductions des émissions des polluants primaires. Il s'agit également de s'interroger sur l'évolution des problématiques (ex. pollution photo-oxydante, l'acidification et l'eutrophisation) dans un contexte de changement climatique.

Pour les COV, nous avons constaté, sur les sites de fond ou en zone urbaine, une baisse généralisée des produits de combustion montrant l'efficacité des politiques de réduction mises en place, en particulier l'évolution drastique des normes concernant les véhicules routiers. En revanche, les observations indiquent que d'autres sources d'émission comme les réseaux urbains de distribution de gaz ou l'extraction de gaz, ont pu conduire à une augmentation de composés à longue durée de vie comme l'éthane ou le propane. L'analyse saisonnière des tendances a mis en avant un maintien des niveaux de benzène en hiver qui est principalement associé au Chauffage bois. Ces travaux ont montré la difficulté de disposer de base de données représentatives sur le long terme, d'où l'importance de la pérennité des réseaux d'observations pour leur représentativité stable et optimisée pour répondre aux objectifs. De plus un certain nombre d'espèces clés comme les composés oxygénés pourraient apporter des informations complémentaires sur l'évolution des sources et des processus.

L'isoprène principalement biogénique montre une variabilité interannuelle en lien avec celle de la météorologie. Les bases de données ne sont pas encore suffisamment longues pour évaluer les conséquences d'un changement climatique comme le prédisent les modèles de prévisions.

La baisse des COV se traduit par une baisse des maxima d'ozone. En revanche les moyennes annuelles d'ozone sont plutôt stables. Plusieurs hypothèses sont mises en avant parmi lesquelles l'impact des espèces à longue durée de vie sur les niveaux de fond en ozone (éthane, propane, mais aussi le méthane). L'évolution des émissions des COV biogéniques constituera aussi l'un des déterminants de l'évolution des niveaux en ozone.

La composition chimique des retombées atmosphériques est aussi une ressource intéressante pour étudier les liens entre l'évolution des émissions et l'évolution des dépôts. L'analyse des tendances a montré l'efficacité des politiques de réduction pour les composés soufrés. En revanche les liens émissions-observations sont beaucoup moins évidents pour les composés azotés. Nous avons pu montrer que les tendances sur les dépôts sont déterminées par l'évolution de variables climatiques comme la saisonnalité des pluies. En termes d'impact, la baisse enregistrée des cations basiques a conduit parallèlement à une baisse du pouvoir tampon et donc à une augmentation de la sensibilité de certains écosystèmes. Néanmoins, les résultats ont montré qu'avec la baisse des émissions, environ 80 % des unités écosystémiques françaises sont protégées (dépôts inférieurs aux charges critiques)

La construction d'un modèle statistique à partir de l'historique des mesures de dépôts a permis de tester les principaux déterminants et d'obtenir au final des projections des dépôts et de leur saisonnalité. Ils ont confirmé le rôle majeur de l'évolution de la pluviométrie et de sa saisonnalité sur la composition chimique des retombées. Cela vient modérer l'influence, certes non négligeable, des émissions et montre l'impact potentiel du changement climatique.

Thèses

- **A. PASCAUD**, Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection, ED SMRE, USTL, Financement: Ecole des Mines de Douai, Directeur de thèse : Pr P. Coddeville, Encadrant : S. Sauvage (100%), soutenue le 14/06/2013, Devenir professionnel : Ingénieur de recherche Ecole des Mines de Douai

Pos-Doc

- **A. WAKED** : Etude des COV précurseurs de l'ozone, Etude LCSQA, financement Mines Douai, encadrement S. Sauvage, Nadine Locoge, 14 mois, 2015-2016

Projets

- **MERA** (coordinateur) : Observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance, en réponse à l'EMEP, Financement MEEM, Programme pérenne, Partenaires : MD, 12 AASQAs
- **DEMO**, Mesure du dépôt atmosphérique et validation de sa représentation dans les modèles régionaux, Partenaires LISA, MD, IRSN, LA, LOV, CEREGE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2012
- **SESAME** (coordinateur), 20 ans de mesures des retombées atmosphériques en France, Partenaires MD, ECOLAB, ONF, Météo France, EMSE, PRIMEQUAL Pollution longue distance 2010-2013
- Etude **LCSQA** Analyses des évolutions spatio-temporelles des concentrations en COV précurseurs d'ozone en France, LCSQA, 2014-2015

Publications

- P. SICARD, P. CODDEVILLE, **S. SAUVAGE**, J.-C. GALLOO, Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990-2003 period, Water Air and Soil Pollution, Vol 7, N°1-3, pp 49-58, 2007. DOI: 10.1007/s11267-006-9093-7
- **S. SAUVAGE**, H. PLAISANCE, N. LOCOGE, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, Atmospheric Environment, Vol 43, N°15, pp 2430-2441, 2009. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.001
- **S. SAUVAGE**, N. LOCOGE, H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, J.-C. GALLOO, Identification et contribution des sources de HCNM en zone rurale, Pollution Atmosphérique, Spécial, pp 131-142, 09/2010
- A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, P. CODDEVILLE, M. NICOLAS, L. CROISE, A. MEZDOUR, A. PROBST, Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France, Atmospheric Environment, 2016. DOI: doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.019
- A. WAKED, **S. SAUVAGE**, A. BORBON, J. GAUDUIN, C. PALLARES, M. P. VAGNOT, T. LEONARDIS, N. LOCOGE, Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, Atmospheric Environment, 2016, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.059
- A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, C. PAGE, O. ROUSTANT, A. PROBST, M. NICOLAS, L. CROISE, A. MEZDOUR, P. CODDEVILLE, Composition chimique des dépôts atmosphériques à l'horizon 2020-2040, La météorologie, N°92, pp 57-65, 2016
- P. CODDEVILLE, M. NICOLAS, E. MATHIAS, A. PASCAUD, **S. SAUVAGE**, A. PROBST, Evolution des émissions, de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques dans les espaces ruraux (forestiers), Pollution Atmosphérique, soumis 2016

Participation à rapports scientifiques

- S. SOLBERG, C. HORGER, A. CLAUDE, C. PLASS-DULMER, S. REIMANN, **S. SAUVAGE**, VOC measurements 2012 - 2013, EMEP/CCC-Report 4/2015 - REFERENCE : O-7726, NILU, Août 2015
- A. COLETTE, W. AAS, C. F. BRABAN, J. PUTAUD, S. SOLBERG, O. TARASOVA, X. QUEROL, **S. SAUVAGE**, K. TORSETH, . ET AL., Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012, Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W) - NILU : EMEP CCC-Report 1/2016 - Réf O-7726 - May 2016 - ISBN 978-82-425-2833-9 (printed) - ISBN 978-425-2834-6 (electronic)

C. Perspectives de recherche

Le bilan présenté a montré que les COV sont au centre de problématiques nécessitant encore des investigations pour une meilleure compréhension des processus et un meilleur diagnostic des liens entre les émissions et leurs impacts. En complément des études en laboratoires et de la modélisation, les observations constituent des éléments objectifs pour étudier les processus en conditions réelles et évaluer les modèles. Mon projet de recherche se place dans la continuité des travaux présentés et basés sur l'observation in-situ, avec d'une part, l'étude des composés biogéniques et, d'autre part, l'évaluation des sources anthropiques. Ces travaux ne sont pas sans challenge notamment pour la mesure de nouvelles espèces. Par ailleurs, je garderai le souci de mettre en cohérence les projets de recherche, la contribution à l'infrastructure de recherche ACTRIS (Centre de calibration pour les gaz traces) et la gestion de l'observatoire MERA.

L'étude des dépôts atmosphériques est également un domaine d'intérêt pour lequel nous pouvons envisager des perspectives que je présenterai ci-après. Toutefois, à moyen terme, je souhaite recentrer mes activités de recherche sur la problématique des COV. Une enseignante-chercheuse travaillant sur les dépôts a été récemment recrutée dans notre département. Je l'accompagnerai pour le développement des projets proposés.

C.1 Evolution de la composition chimique des dépôts atmosphériques

Les dépôts atmosphériques constituent un puits notamment pour les aérosols. Une meilleure prise en compte des dépôts atmosphériques dans les modèles est nécessaire. La caractérisation chimique des dépôts atmosphériques est aussi une ressource intéressante pour étudier l'évolution spatiale et temporelle de la chimie atmosphérique, pour identifier les sources qu'elles soient anthropiques ou naturelles et pour étudier le lien entre la composition des polluants atmosphériques et la composition des retombées.

Nous avons pu voir dans les travaux présentés, que l'évolution des dépôts est fortement déterminée par l'évolution de variables climatiques, comme la saisonnalité des pluies (Pascaud et al. 2016_a, Pascaud et al. 2016_b). D'une manière générale, les changements climatiques auront des impacts sur les émissions, les processus physico-chimiques, les processus de dépôts et leurs impacts.

L'observation des dépôts atmosphériques reste, par conséquent, cruciale pour apporter des éléments de compréhension des processus, pour l'analyse de tendances effectives et pour l'évaluation des modèles. Plusieurs perspectives peuvent être proposées dans la continuité de nos travaux.

Avec la baisse généralisée des composés acidifiants inorganiques, nous avons pu mettre en évidence un manque dans la balance d'acidité, des dépôts attribués aux espèces organiques, comme les carbonates ou les acides organiques. L'évolution de cette composante pourrait être mise en lien avec l'évolution de l'aérosol organique. Par conséquent, nous souhaitons mieux renseigner la partie organique des dépôts avec, dans un premier temps, une optimisation de la mesure incluant à la fois la maîtrise des conditions de prélèvement et l'optimisation de la méthode d'analyse. L'objectif pourrait être de suivre cette partie organique sur quelques sites du dispositif MERA (variation spatiale de cette contribution) sur un an (variation saisonnière) et d'évaluer la pertinence d'un suivi à plus long terme dans le cadre du programme MERA.

L'étude des liens entre la composition atmosphérique et les dépôts pourrait permettre d'amener des éléments de compréhension pour tester et améliorer la modélisation des dépôts humides. Nous disposons de bases de données très complètes dans le cadre du programme MERA à la fois sur la composition chimiques des dépôts et la composition chimiques des PM. Cette composition chimique comprend les espèces ioniques majeures, les métaux lourds et les HAP. Un projet d'analyse de ces bases de données est envisagé.

Comme première étape des axes de travail présentés ci-dessus, nous avons proposé un exercice de comparaison qui est en cours sur le site d'Agia Marina à Chypre. Il regroupe différents types de collecteurs de précipitations utilisés dans plusieurs réseaux (INDAAF, MOOSE, SDT, MERA). Ce travail prévu, sur au moins un an, est co-financé par ACTRIS, ChArMEx, et l'IR ATMOS et il implique le LISA, le LA, le Cyl et Mines Douai. Les objectifs sont d'évaluer et d'optimiser les protocoles de mesures et d'obtenir une base de données originale de dépôts secs et humides, solubles et insolubles sur cette région. Il permet de faire le lien entre les différents observatoires et entre les bases de données qui en résultent. Les résultats obtenus pourront être mis en relation avec la composition chimique de l'aérosol mesurée sur ce site.

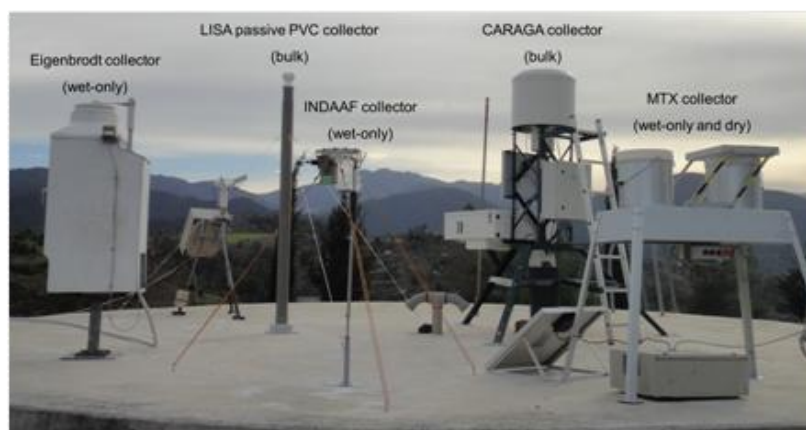


Figure 66 : Exercice de comparaison en cours depuis février 2016 sur le site EMEP d'Agia Marina à chypre

Par ailleurs comme indiqué dans le dernier rapport d'évaluation EMEP (EMEP 2016) des mesures différenciées de la composition inorganique de la phase gaz et de la phase particulaire permettraient une meilleure compréhension des processus déterminants l'évolution de la composition de l'aérosol et des dépôts. C'est une réflexion que nous avons engagée pour l'évolution du programme MERA avec le développement de la mesure des gaz inorganiques. Un effort particulier est porté sur la mesure d'ammoniac avec la participation récente à une intercomparaison européenne (Ecosse, Août 2016) et le démarrage du projet « AmPAIR » retenu dans le cadre du programme PRIMEQUAL « Agriculture et Qualité de l'air » (coord INRA) en partenariat avec l'INRA, l'INERIS, le LISA, AIRBREIZ et Atmo Champagne Ardennes. Notre rôle sera d'étudier la représentativité de la mesure d'ammoniac à différentes échelles de maille en déployant des méthodes de mesure au sol (Analyseurs automatiques, capteurs passifs et micro-capteurs). Ces mesures pourront être comparées aux inventaires d'émissions, aux données satellitaires et aux modèles. Nous pourrions alors proposer une stratégie de mesure (techniques, densité de sites) pertinente pour des observations long terme (MERA).

C.2 Sources et devenir des COV biogéniques

Nous avons vu dans la partie bilan que les COV biogéniques ont un rôle déterminant dans les processus atmosphériques conduisant notamment à la formation de polluants secondaires comme l'Aérosol Organique Secondaire. Des études ont notamment montré qu'en été, l'AOS d'origine biogénique domine le budget globale de l'aérosol organique même dans de grandes cités urbaines impactées par de fortes émissions anthropiques comme Paris (Beekmann et al. 2015) ou Marseille (El Haddad et al. 2013).

Les travaux menés sur le site MERA de Peyrusse Vieille ont montré une évolution de la composition chimique contrastée suivant le type d'influence biogénique (Detournay et al. 2013). De même, les travaux menés dans le cadre du programme ChArMEx, ont mis en avant une contribution significative des COVB dans l'évolution des COV oxygénés d'une part, et comme origine de l'aérosol organique d'autre part (Michoud et al, en préparation). En outre, il reste une part de COVB encore non mesurés (Zannoni et al. 2016). Des événements de formation de nouvelles particules ont, par ailleurs, été observés conjointement avec des élévations marquées de début de cycle d'émissions des COVB.

Des progrès significatifs ont été faits pour une description des processus liés à l'AOS s'agissant des potentiels de formation ou de l'introduction de nouveaux précurseurs (Jimenez et al. 2009, Hodzic et al. 2010). Toutefois ces progrès ne permettent pas encore d'expliquer l'état très oxydé des aérosols organiques observés lors de campagne de mesure. Les observations indiquent également une sous-estimation par les modèles de la fraction d'AOS qui augmente avec l'âge photochimique des masses d'air indiquant une connaissance encore incomplète des précurseurs et des processus de vieillissement des particules (Volkamer et al. 2006, Hallquist et al. 2009, Shrivastava et al. 2011, Murphy et al. 2012, Sartelet et al. 2012).

L'évaluation des émissions de COVB et de leurs impacts sur la chimie atmosphérique reste donc essentielle pour l'amélioration des modèles de prévisions compte tenu notamment des évolutions de cette problématique avec les conditions environnementales. En effet, les projections prévoient, par exemple, une augmentation de 27% des émissions en isoprène et de 51% en monoterpènes à l'horizon 2100 compte tenu des scénarios de changements climatiques (Lathiere et al. 2005).

En complément des travaux mécanistiques réalisés en chambre de simulation, les observations in-situ sont des ressources précieuses pour avancer sur ces problématiques. Il s'agit, par exemple, d'identifier de la manière la plus exhaustive, les précurseurs de l'AOS, en documentant la spéciation des COVB, les niveaux et les évolutions spatio-temporelles des concentrations. L'impact des COVB sur l'évolution de la composition chimique gazeuse des masses d'air peut fournir des éléments d'appréciation des processus. De même, les études combinées du carbone organiques gazeux et de la composition chimique de l'aérosol organique constituent un potentiel d'informations complémentaires aux études en conditions simulées.

Je souhaite donc poursuivre et développer mes actions de recherches sur cette problématique suivant trois axes.

D'abord dans le cadre du programme ChArMEx à la fois pour documenter les sources (WP1) et les processus (WP2), nous souhaitons, en collaboration avec le LSCE (V. Gros) et dans la continuité des travaux de thèse de Cécile Debevec (2014-2017) réaliser une étude spécifique sur les COVB intégrée sur le bassin méditerranéen. Disposant de bases de données acquises sur plusieurs sites (Cap Corse, Chypre, Finokalia, Mallorca), sur plus d'un an ou par des campagnes intensives, il s'agira de documenter une spéciation des COVB à mettre en relation avec la typologie de la végétation et la climatologie du site (Est versus Ouest méditerranéen), de renseigner les évolutions temporelles (saisonniers, journalières). Les mesures conjointes d'espèces oxygénées viendront compléter la spéciation pour les émissions et par ailleurs fournir des informations sur les processus de photo-oxydations. L'évolution de la composition chimique de la phase gaz sera à mettre en perspective avec

la composition de l'aérosol organique. Par ailleurs, il s'agira de s'intéresser aux événements de formation de nouvelles particules. Un travail est en cours avec le LISA (JF Doussin et V. Michoud) et le LaMP (Karine Sellegri & A. Borbon) pour, à partir des données physiques et chimiques disponibles, identifier les conditions favorables à la nucléation et étudier les évolutions des précurseurs biogéniques et des produits d'oxydation qui en découlent. L'objectif est également d'identifier des espèces jouant un rôle déterminant, notamment des espèces mesurées de manière plus exploratoires (poly-fonctionnalisées, fragments de masse en PTRMS). Sur ces travaux, un Post doc (A. Waked) financement ChArMEx a commencé au 1^{er} octobre à Douai. Une deuxième phase de postDoc pourrait être envisagée dans le cadre du labex Cappa sur le volet expérimentation in-situ du thème « de la phase gaz à la phase aérosol ».

Le deuxième axe de travail est lié à notre contribution au chantier LANDEX coordonnée par le laboratoire EPOC (E. Villenave). Ce projet a vocation à fédérer la communauté française sur les COVB et la formation d'aérosols. L'originalité du projet serait de travailler sur un transect en instrumentant 3 sites de mesure, en entrée de la zone d'étude, au sein et en aval de la forêt des Landes (Figure 67). Il s'agirait de renseigner la composition chimique de la phase gaz et particulaire pour l'identification et la quantification des espèces émises et des espèces produites jusqu'à la formation de l'aérosol.

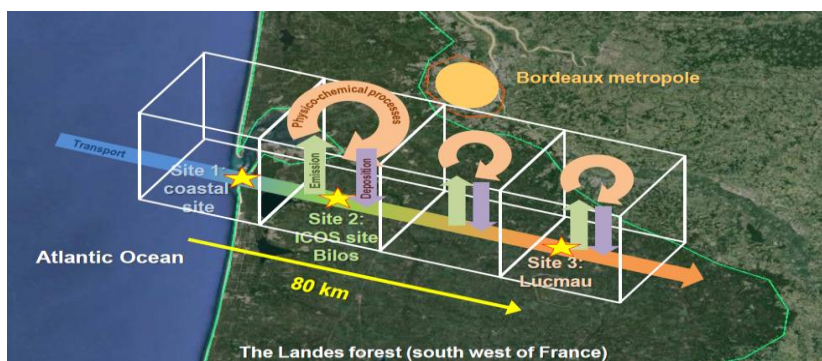


Figure 67 : Approche lagrangienne pour l'étude de la formation d'aérosols secondaires organiques à partir des émissions de COV biogéniques sur la forêt des Landes

Ce projet a fait l'objet d'un dépôt d'ANR (Coord. E. Villenave, EPOC) en 2016 qui n'a malheureusement pas été retenu. D'autres projets connexes ont, par contre, été acceptés et vont permettre des premiers travaux pour nourrir un nouveau dépôt d'ANR envisagé en 2018. Par exemple, nous avons obtenu un soutien de LEFE et une bourse ADEME (Kenneth Mermet, 2016-2019) pour une première étude sur le site de Bilos (site 2). Nous prévoyons de travailler au développement de méthodes de mesure pour une meilleure spéciation des COVB avec en parallèle le développement spécifique d'une chaîne TD/GC haute sensibilité ($LOD < 10\text{ppt}$) et des essais sur le PTR-TOF/MS avec fast GC. Le PTRMS permet une mesure rapide de la somme des monoterpènes. La fast GC est placée en amont pour tenter de séparer quelques monoterpènes. La TD/GC de résolution moindre (1h) devrait permettre une bonne séparation pour une liste plus complète des monoterpènes. Parallèlement nous développerons encore notre méthode GC en ligne pour la mesure des COVO notamment pour la mesure des premiers produits d'oxydation des monoterpènes (nopinone, pinonaldéhyde, limonaldéhyde...). Ces méthodes seront déployées en juillet 2017 pour une campagne intensive ayant pour but de caractériser la composition chimique de cette phase gaz, de mieux identifier les espèces émises suivant les paramètres physiques (température, humidité, rayonnement, ..), d'évaluer les rapports entre espèces émises et produits d'oxydation en fonction de l'évolution des oxydants, et de faire le lien avec les événements de nucléation.

Enfin le dernier axe sur cette problématique consiste à **poursuivre les observations sur le long terme de COVB**. Il s'agit de disposer de données d'observations pour la comparaison avec des données satellitaires (dans le cas de l'isoprène) ou l'évaluation des modèles. L'évolution sur le long terme des niveaux de concentration observés ainsi que l'évolution des cycles saisonniers sont également des informations pertinentes à mettre en lien avec les changements climatiques. Nous devons donc maintenir le monitoring existant (par exemple pour l'isoprène) mais aussi développer la mesure de monoterpènes pour compléter ce suivi ce qui constitue un enjeu majeur compte tenu de l'évolution probable des températures. De même, la mesure de COVO est à développer davantage pour disposer de traceurs de processus, pour évaluer leur part primaire (anthropique et biogénique) et également pour l'évaluation des modèles. Par exemple, les tendances, pour des espèces comme l'acétaldéhyde ou l'acétone, sont encore à ce jour peu renseignées.

Ce travail d'observation nécessite encore des développements. La dernière intercomparaison in-situ ACTRIS organisée en 2013 a mis en évidence des désaccords pour la mesure des aldéhydes par TD/GC. Nous travaillons à l'optimisation de notre système avec comme objectif une autre intercomparaison planifiée en juin 2017. Ce sera un test de performance préalable à la campagne Landex.

Nous souhaitons également travailler à l'optimisation des méthodes off-line (sur tubes d'adsorbants, par canisters ou par cartouches avec dérivation) à la fois pour les COVB et les COVO. Ces méthodes sont très complémentaires aux méthodes en ligne. Elles sont parmi les méthodes recommandées pour les observatoires GAW ou EMEP. Une harmonisation à l'échelle européenne est nécessaire. A ce titre, nous sommes partenaires d'un projet européen EURAMET (3 ans) déposé en septembre avec les laboratoires de référence européens pour la métrologie (VSL, METAS, NPL,...), l'un des axes étant le développement d'étalons pour les COVO. Sur ce projet, nous serions leader de la partie concernant « les nouvelles techniques d'échantillonnage » qu'il s'agira de valider avec une évaluation des incertitudes. La finalité serait de publier spécifiquement sur ces méthodes. En outre les résultats seraient utiles à l'écriture de guides de recommandations et de procédures opérationnelles dans le cadre des activités ACTRIS.

L'ensemble de ces développements est en cohérence, également, avec la préparation des activités du centre de calibration ACTRIS pour les COV.

C.3 Attribution des sources anthropiques de COV, évaluation d'inventaires d'émission

Les travaux présentés précédemment pour Paris, Strasbourg ou des cités méditerranéennes ont montré que les inventaires d'émissions peuvent être très incertains suivant les polluants et suivant les régions étudiées. L'identification et l'attribution des sources à l'échelle urbaine est un moyen objectif d'évaluation des inventaires d'émission. Les COV sont des espèces émises par différents types de sources naturelles et anthropiques et la mesure à bonne fréquence de traceurs spécifiques fournit des informations pertinentes pour l'identification de signatures de sources et l'évaluation des contributions. Le bilan présenté a surtout porté sur les HCNM. Il reste un manque important d'information sur les COVO (pourtant majoritaires globalement) et sur des espèces à plus faibles volatilité ayant un rôle significatif dans le grossissement ou la formation de particules. Par exemple, des espèces (Phénol, Naphtalène, o-benzendiols..) ayant des potentiels de formation d'AOS importants ont été mises en évidence dans les profils d'émission de la combustion de biomasse (Bruns et al. 2016).

Mon projet de recherche continuera donc de s'intéresser à l'identification et la quantification des sources de COV en zone urbaine. L'identification des impacts anthropiques à partir des mesures sur des sites de fond viendra également compléter ce travail.

Avec le programme ChArMEx et en particulier la partie « Source apportement » que je coordonne, nous travaillons depuis 5 ans sur le bassin méditerranéen et nous avons défini des perspectives pour les 5 années à venir. L'objectif général est d'évaluer les sources anthropiques et naturelles pour une meilleure modélisation de la qualité de l'air et une meilleure définition des politiques d'abattement. La zone d'étude porte à la fois sur les parties occidentale et orientale du bassin avec l'ambition d'améliorer les inventaires d'émission sur des zones peu renseignées, de mieux documenter des sources mal connues avec une attention particulière sur des espèces peu renseignées.

Le premier axe est de poursuivre les travaux sur les grandes cités urbaines du pourtour Est-méditerranéen. Les inventaires d'émission à l'échelle globale suggèrent que les émissions du Moyen-Orient deviennent les plus élevées et continueront de croître (Figure 68) à l'inverse de l'Europe et des USA (Salameh et al. 2016). Les mégapoles de cette région connaissent régulièrement des épisodes intenses de pollution. Les données disponibles sont pourtant assez rares et reposent sur des observations très ponctuelles. Il apparaît donc important de disposer d'informations plus complètes pour évaluer de manière spatiale et temporelle les inventaires d'émission sur ces zones urbaines.

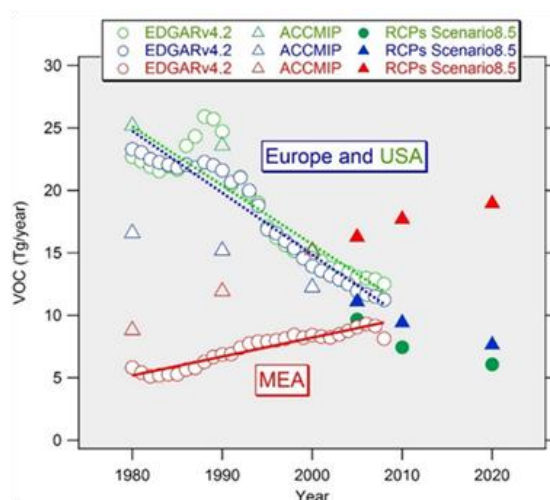


Figure 68 : Evolution sur la période 2000-2050 des émissions anthropiques de COV sur le Moyen Orient (MEA, en rouge), l'Europe (en bleu) et les USA (en vert)

Dans la continuité de ce que nous avons engagé à Beyrouth, Istanbul et Athènes, nous avons déposé en juin 2016 (réponse attendue en cette fin d'année) le projet POLCAIR (Coord A. Borbon, LaMP) en collaboration avec l'université du Caire, le NRC (National Research Center) d'Égypte, l'Université de Port Saïd (Égypte), et l'USJ de Beyrouth, le ENHL-AUB (Department of Environmental Health at the American University of Beirut) en réponse à l'appel à projet commun de l'IRD (Institut de Recherche pour le Développement), du SDTF (Science and Technology Development Fund) et de l'AUF (Agence Universitaire de la Francophonie). L'objectif serait d'évaluer sur la grande zone urbaine du Caire, les sources de pollution anthropiques et l'impact sur la santé. Il s'agirait de mettre en perspectives les données de types de sources, types d'espèces et niveaux de concentrations aux données locales et régionales de santé. Les polluants ciblés sont gazeux (COV, Ozone, NOx) et particulaires (EC, OC, spéciation inorganique et organique, notamment les HAP). En ce qui me concerne, je coordonnerais le volet orienté récepteur et nous participerions, pour la mesure des COV, aux campagnes d'observations prévues en 2018, une sur l'année avec une instrumentation plus légère complétée par une période intensive de 3 semaines. Le choix du site ferait l'objet d'une étude préalable à partir des données de qualité de l'air existantes. Si le projet est retenu, nous travaillerions au montage d'une thèse en cotutelle pour la partie caractérisation des polluants atmosphériques.

Le deuxième axe s'inscrit encore dans les perspectives de travail ChArMEx pour les zones urbaines mais de la partie Ouest méditerranéenne. Partant du constat que les émissions liées à l'automobile sont en nette réduction en Europe, en particulier avec la mise en place de la norme EURO6, il est suggéré qu'à terme le transport routier ne sera plus le secteur d'émission dominant dans les zones urbaines. Les connaissances sur la composition en polluants gazeux des sources autres, en particulier diffuses ou surfaciques comme l'usage de solvants, les fuites de gaz, les émanations liées au bitume sont encore parcellaires. Les inventaires d'émissions sont, pour ces sources, très incertains. Ce type d'émissions pouvant être lié à la température, se pose également la question de leur évolution dans un contexte de changement climatique.

Par ailleurs, les émissions liées au trafic sont assez bien documentées pour les HCNM. Il reste toutefois des manques d'information assez importants pour les COVO et les COV-I. Nous avons pu voir dans le bilan, le rôle déterminant des COV-I dans la formation de l'AOS. Il existe encore peu de mesures à l'émission ou dans l'air ambiant permettant de mieux prendre en compte cette fraction dans les modèles de qualité de l'air. Au-delà de ce que nous avons montré sur Paris (Ait-Helal et al. 2014), des études basées sur les modèles ou des expériences en conditions simulées ont confirmé le rôle des COSV et COV-I dans la formation d'AOS (Lim and Ziemann 2009, De Gouw et al. 2011, Li et al. 2013) et par ailleurs le manque d'information sur les sources.

Nous sommes donc en cours de montage d'un projet sur Marseille, ville portuaire de la côte méditerranéenne, impactée par des sources industrielles, des sources liées à l'activité portuaire et de sources associées à la zone urbaine. Il s'agirait, en collaboration avec le LCE et AIRPACA, de compléter, pour la phase gaz, un site récepteur déjà en cours d'instrumentation pour la spéciation des aérosols. Également en complément des travaux déjà réalisés pour les aérosols (El Haddad et al. 2011), des mesures en champs proches seraient envisagées pour documenter des profils de sources pour les COV. L'idée est dans cette perspective, de documenter plus largement la fraction organique gazeuse y compris les composés oxygénés et les COV-I pour une évaluation de l'inventaire régional.

L'un des challenges pour l'originalité de ces projets est de poursuivre le développement de la mesure des COVO et des COV-I. Comme vu dans la section précédente, ces développements sont multi-intérêts pour répondre aux problématiques scientifiques d'une part, et à l'amélioration et l'harmonisation des méthodes dans les observatoires d'autre part.

L'ensemble de ce travail sur l'évaluation des inventaires d'émission à partir d'observations nous amène à nous intégrer davantage dans la communauté GEIA (Global Emissions Initiative) qui a pour but de faire le lien entre les sciences environnementales et les politiques en regroupant les

expertises, les données et les outils pour communiquer les meilleures informations possibles sur les émissions.

Par ailleurs, un groupe français se met en place pour participer à l'évaluation internationale des émissions des gaz à effet de serre et des gaz réactifs. L'ensemble des données et des résultats acquis dans les différentes études réalisées ou envisagées pourront être utiles à cette initiative.

Un dernier axe porte sur **l'approche orientée récepteur appliquée sur les sites de fond**. Cette démarche fournit des éléments intéressants quant aux signatures de sources ou de processus conduisant notamment à la formation de polluants secondaires. Ce type d'approche, mené pour des espèces réactives, nécessite des précautions (base de données robuste, tests de sensibilité, prise en compte de la réactivité) et une interprétation prudente. Néanmoins elles fournissent des informations pertinentes sur l'évolution spatiale et temporelles des co-variations d'espèces et des signatures de sources. Je souhaiterais donc proposer (collaborations envisagées DWD, EMPA) une analyse de ce type, intégrée sur une base de données plus large, comme la base de données ACTRIS pour les gaz réactifs. L'objectif serait d'étudier les cohérences et les particularités à l'échelle européenne des facteurs pour les COV. Nous pourrions analyser l'évolution des contributions de ces facteurs sur plusieurs observatoires et sur plusieurs années. Par ailleurs cela permettrait de tester différents modèles (PMF contraint ou non) et d'envisager une harmonisation de la méthodologie pour les COV qui pourrait être proposée dans le cadre des activités ACTRIS.

Conclusion générale

Mon travail a été axé sur la compréhension de l'évolution de la composition chimique des COV et des dépôts. Parce qu'il y a beaucoup à faire sur chacune des problématiques, je souhaite à moyen terme focaliser mes recherches sur les COV. Ce sont des espèces d'intérêt, pour lesquelles il y a encore des zones d'ombre à explorer et des questionnements à investiguer notamment s'agissant des interactions climat/qualité de l'air. Ma démarche générale restera basée sur l'observation in-situ comme moyen objectif et complémentaire d'évaluation et de compréhension de la pollution atmosphérique.

Avec ce bilan, je mesure souvent la chance d'être dans une structure qui a favorisé mon parcours et qui met à disposition des moyens privilégiés pour mener à bien nos travaux. Plus largement, les résultats obtenus et les projets proposés ne seraient pas tels que présentés sans des collaborations fortes, en interne, au niveau national et international, que j'ai eu beaucoup de plaisir à développer et qui continueront à motiver mon action.

J'essaie de trouver un équilibre entre la gestion d'un observatoire opérationnelle, la coordination scientifique et les activités de recherche avec notamment la formation de futurs chercheurs. C'est un ensemble finalement plutôt complémentaire et surtout très enrichissant sur les plans scientifique et humain. A cela s'ajoute le métier d'enseignant qui, en pleine mutation, constitue un challenge non moins passionnant.

Références bibliographiques

ACTRIS-WP4 (2014). Trace gases networking: Volatile organic carbon and nitrogen oxides Deliverable D4.9: Final SOPs for VOCs measurements

Ait-Helal, W. (2013). "Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur l'Aérosol Organique Secondaire" PhD USTL

Ait-Helal, W. et al. (2014). "Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation." *Atmos. Chem. Phys.* 14(19): 10439-10464.

Aumont, B. et al. (2005). "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach." *Atmos. Chem. Phys.* 5(9): 2497-2517.

Badol, C. et al. (2004). "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378(7): 1815-1827.

Baudic, A. et al. (2016). "Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2016: 1-51.

Beekmann, M. et al. (2015). "In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity." *Atmos. Chem. Phys.* 15(16): 9577-9591.

Bessagnet, B. et al. (2016). "Presentation of the EURODELTA III intercomparison exercise – evaluation of the chemistry transport models' performance on criteria pollutants and joint analysis with meteorology." *Atmos. Chem. Phys.* 16(19): 12667-12701.

Brown, S. G. et al. (2007). "Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization." *Atmospheric Environment* 41(2): 227-237.

Bruns, E. A. et al. (2016). "Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion." *Scientific Reports* 6: 27881.

Cai, C. et al. (2010). "Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China." *Atmospheric Environment* 44(38): 5005-5014.

Carmichael, G. R. et al. (2003). "Evaluating regional emission estimates using the TRACE-P observations." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108(D21): n/a-n/a.

Charron, A. et al. (2001). "Possible source areas and influential factors for sulphur compounds in Morvan, France." *Atmospheric Environment* 35(8): 1387-1393.

Charron, A. et al. (2000). "A study of the source–receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France." *Atmospheric Environment* 34(22): 3665-3674.

Charron, A. et al. (1998). "Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation." *Science of The Total Environment* 223(1): 53-63.

CITEPA (2015). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues

De Gouw, J. et al. (2011). "Organic aerosol formation downwind from the Deepwater Horizon oil spill." *Science* 331(6022): 1295-1299.

de Gouw, J. A. et al. (2008). "Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer: 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113(D8): n/a-n/a.

Detournay, A. (2011). "Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural: du développement métrologique à l'évaluation de l'impact sur la chimie atmosphérique " PhD USTL

Detournay, A. et al. (2011). "Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas." *Journal of Environmental Monitoring* 13(4): 983-990.

Detournay, A. et al. (2013). "Source and behavior of isoprenoid compounds at a southern France remote site." *Atmospheric Environment* 77: 272-282.

- El Haddad, I. et al. (2013). "Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille." *Atmos. Chem. Phys.* 13(15): 7875-7894.
- El Haddad, I. et al. (2011). "Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille." *Atmos. Chem. Phys.* 11(5): 2039-2058.
- EMEP (2014). EMEP Manual for Sampling and Analysis. Revision 1/2014.
- EMEP (2016). Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012
- ENV13005, N. (1999). 13005. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM, 1995). 7: 8.
- EPA (1984). Method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance chromatography. TO-05.
- Erismann, J. W. and G. P. J. Draaijers (1995). Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication, Studies in Environmental Science, Elsevier.
- Fagerli, H. and W. Aas (2008). "Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003." *Environmental Pollution* 154(3): 448-461.
- Fagerli, H. and W. Aas (2008). "Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003." *Environmental Pollution* 154(3): 448-461.
- FAIRMODE (2014). Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models
- Fang, Y. et al. (2013). "Impacts of 21st century climate change on global air pollution-related premature mortality." *Climatic Change* 121(2): 239-253.
- Fowler, D. et al. (2007). "Long Term Trends in Sulphur and Nitrogen Deposition in Europe and the Cause of Non-linearities." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* 7(1): 41-47.
- Gaimoz, C. et al. (2011). "Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation." *Environmental Chemistry* 8(1): 91-103.
- Goldstein, A. H. and I. E. Galbally (2007). "Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere." *Environmental Science & Technology* 41(5): 1514-1521.
- Granier, C. et al. (2011). "Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980-2010 period." *Climatic Change* 109(1): 163-190.
- Gros, V. et al. (2011). "Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis." *Environmental Chemistry* 8(1): 74-90.
- Grosjean, E. and D. Grosjean (1995). "Performance of Dnph-Coated C18 Cartridges for Sampling C1-C9 Carbonyls in Air." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 61(4): 343-360.
- Hakola, H. and H. Hellen (2016). "Atmospheric chemistry: The return of ethane." *Nature Geosci* 9(7): 475-476.
- Hallquist, M. et al. (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9(14): 5155-5236.
- Harrison, D. et al. (2001). "Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir (*Abies Borisii-regis*) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations." *Atmospheric Environment* 35(27): 4699-4711.
- Heald, C. L. et al. (2008). "Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113(D5): n/a-n/a.
- Helmig, D. et al. (2016). "Reversal of global atmospheric ethane and propane trends largely due to US oil and natural gas production." *Nature Geosci* 9(7): 490-495.
- Ho, S. S. H. et al. (2014). "Biases in ketone measurements using DNPH-coated solid sorbent cartridges." *Analytical Methods* 6(4): 967-974.
- Hodzic, A. et al. (2010). "Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation." *Atmos. Chem. Phys.* 10(12): 5491-5514.

- Hoerger, C. C. et al. (2015). "ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks." *Atmos. Meas. Tech.* 8(7): 2715-2736.
- Hopkins, J. R. et al. (2003). "A two-column method for long-term monitoring of non-methane hydrocarbons (NMHCs) and oxygenated volatile organic compounds (o-VOCs)." *Journal of Environmental Monitoring* 5(1): 8-13.
- Jimenez, J. et al. (2009). "Evolution of organic aerosols in the atmosphere." *Science* 326(5959): 1525-1529.
- JO de l'UE (2008). DIRECTIVE 2008/50/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. 2008/50/CE. J. O. d. l. U. européenne.
- Jordan, C. E. et al. (2008). "Modeling SOA formation from OH reactions with C₈–C₁₇ n-alkanes." *Atmospheric Environment* 42(34): 8015-8026.
- Kansal, A. (2009). "Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review." *Journal of Hazardous Materials* 166(1): 17-26.
- Karagulian F., B. C. A. (2012). "Enhancing source apportionment with receptor models to foster the air quality directive implementation." *International Journal of Environment and Pollution*.
- Lanz, V. A. et al. (2008). "Receptor modeling of C₂–C₇ hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006." *Atmos. Chem. Phys.* 8(9): 2313-2332.
- Lathiere, J. et al. (2005). "Past and future changes in biogenic volatile organic compound emissions simulated with a global dynamic vegetation model." *Geophysical Research Letters* 32(20).
- Legreid, G. et al. (2008). "Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfraujoch (Switzerland): Seasonal variation and source allocations." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113(D5): n/a-n/a.
- Lelieveld, J. et al. (2015). "The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale." *Nature* 525(7569): 367-371.
- Lelieveld, J. et al. (2012). "Climate change and impacts in the Eastern Mediterranean and the Middle East." *Climatic Change* 114(3): 667-687.
- Lequy, E. et al. (2016). "Assessment of the uncertainty of trace metal and nitrogen concentrations in mosses due to sampling, sample preparation and chemical analysis based on the French contribution to ICP-Vegetation." *Ecological Indicators* 71: 20-31.
- Leuchner, M. et al. (2015). "Can positive matrix factorization help to understand patterns of organic trace gases at the continental Global Atmosphere Watch site Hohenpeissenberg?" *Atmos. Chem. Phys.* 15(3): 1221-1236.
- Li, J. et al. (2013). "Role of stabilized Criegee Intermediates in the formation of atmospheric sulfate in eastern United States." *Atmospheric Environment* 79: 442-447.
- Lim, Y. B. and P. J. Ziemann (2009). "Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x." *Aerosol Science and Technology* 43(6): 604-619.
- Lin, J. T. et al. (2010). "Constraint of anthropogenic NO_x emissions in China from different sectors: a new methodology using multiple satellite retrievals." *Atmos. Chem. Phys.* 10(1): 63-78.
- Lioussé, C. et al. (2010). "Updated African biomass burning emission inventories in the framework of the AMMA-IDAF program, with an evaluation of combustion aerosols." *Atmos. Chem. Phys.* 10(19): 9631-9646.
- Madronich, S. (2006). "Chemical evolution of gaseous air pollutants down-wind of tropical megacities: Mexico City case study." *Atmospheric Environment* 40(31): 6012-6018.
- Makridakis, S. et al. (1998). *Forecasting: methods and applications*
- Marchetto, A. et al. (2013). "Trend analysis of atmospheric deposition data: A comparison of statistical approaches." *Atmospheric Environment* 64: 95-102.
- Martin, R. V. et al. (2006). "Evaluation of space-based constraints on global nitrogen oxide emissions with regional aircraft measurements over and downwind of eastern North America." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111(D15): n/a-n/a.

- Moncoulon, D. et al. (2007). "Modeling Acidification Recovery on Threatened Ecosystems: Application to the Evaluation of the Gothenburg Protocol in France." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* 7(1): 307-316.
- Monks, P. S. et al. (2009). "Atmospheric composition change – global and regional air quality." *Atmospheric Environment* 43(33): 5268-5350.
- Moulin, C. et al. (1997). "Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation." *Nature* 387(6634): 691-694.
- Murphy, B. et al. (2012). "Functionalization and fragmentation during ambient organic aerosol aging: application of the 2-D volatility basis set to field studies." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12(22): 10797-10816.
- Paraskevopoulou, D. et al. (2015). "Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5 years) of chemical composition in Athens, Greece." *Science of The Total Environment* 527–528: 165-178.
- Paraskevopoulou, D. et al. (2014). "Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: the case of Athens, Greece." *Atmos. Chem. Phys.* 14(23): 13313-13325.
- Pascaud, A. et al. (2011). Un modèle de régression pour données censurées de retombées atmosphériques. Colloque Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication Pour l'Environnement STIC & Environnement 2011, Saint Etienne, France, Presses des Mines.
- Pascaud, A. et al. (2016). "Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France." *Atmospheric Environment*.
- Pascaud, A. et al. (2016). "Composition chimique des dépôts atmosphériques à l'horizon 2020-2040." *La Météorologie*(92): 59-65.
- Pascaud, A. et al. (2014). 20 ans de mesureS des retombEes AtMosphériquEs en France (SESAME)
- Plaisance, H. et al. (1998). "A Comparison of Precipitation Sensors Used on the Wet-Only Collectors." *Environmental Monitoring and Assessment* 51(3): 657-671.
- Pope, C. A. and D. W. Dockery (2006). "Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect." *Journal of the Air & Waste Management Association* 56(6): 709-742.
- Pun, B. K. and C. Seigneur (2001). "Sensitivity of Particulate Matter Nitrate Formation To Precursor Emissions in the California San Joaquin Valley." *Environmental Science & Technology* 35(14): 2979-2987.
- Quintana-Seguí, P. et al. (2008). "Analysis of Near-Surface Atmospheric Variables: Validation of the SAFRAN Analysis over France." *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 47(1): 92-107.
- Rea, G. et al. (2015). "Source contributions to 2012 summertime aerosols in the Euro-Mediterranean region." *Atmos. Chem. Phys.* 15(14): 8013-8036.
- Rogora, M. et al. (2004). "Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition." *Tellus B* 56(5): 426-434.
- Roukos, J. et al. (2009). "Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air." *Journal of Chromatography A* 1216(49): 8642-8651.
- Salameh, T. et al. (2014). "Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon." *Environmental Science and Pollution Research* 21(18): 10867-10877.
- Salameh, T. et al. (2016). "Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon: new observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2016: 1-32.
- Salameh, T. et al. (2015). "Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics." *Environmental Chemistry* 12(3): 316-328.
- Salameh, T. et al. (2016). "Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives." *Atmos. Chem. Phys.* 16(5): 3595-3607.
- Sartelet, K. N. et al. (2012). "Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America." *Atmospheric Environment* 53: 131-141.

- Sauvage, S. et al. (2009). "Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas." *Atmospheric Environment* 43(15): 2430-2441.
- Schultz, M. et al. (2015). "The Global Atmosphere Watch reactive gases measurement network." *Science of the Anthropocen.*
- Seibert, P. et al. (1994). Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. EUROTRAC Symposium 94. Garmish-Partenkirchen, Germany, Academic Publishing BV The Hague.
- Shiraiwa, M. and J. H. Seinfeld (2012). "Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning." *Geophysical Research Letters* 39(24).
- Shrivastava, M. et al. (2011). "Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11(13): 6639-6662.
- Simon, V. et al. (2006). "The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France)." *Science of The Total Environment* 372(1): 164-182.
- Steinbrecher, R. and E. Weiß (2012). Standard operating procedures (SOPs) for air sampling in stainless steel canisters for non-methane hydrocarbons analysis GAW report n°204
- Tørseth, K. et al. (2012). "Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009." *Atmos. Chem. Phys.* 12(12): 5447-5481.
- U.N. (2014). World Urbanization Prospects
- Urbanski, S. P. et al. (2011). "The wildland fire emission inventory: western United States emission estimates and an evaluation of uncertainty." *Atmos. Chem. Phys.* 11(24): 12973-13000.
- Vautard, R. et al. (2003). "Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108(D17): n/a-n/a.
- Viana, M. et al. (2008). "Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results." *Journal of Aerosol Science* 39(10): 827-849.
- Vidal, J.-P. et al. (2010). "A 50-year high-resolution atmospheric reanalysis over France with the Safran system." *International Journal of Climatology* 30(11): 1627-1644.
- Vincent, J. et al. (2016). "Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France." *Atmos. Chem. Phys.* 16(14): 8749-8766.
- Volkamer, R. et al. (2006). "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected." *Geophysical Research Letters* 33(17).
- Waked, A. et al. (2012). "An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon." *Atmospheric Environment* 50: 88-96.
- Waked, A. et al. (2016). "Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France." *Atmospheric Environment* 141: 263-275.
- Warneke, C. et al. (2004). "Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109(D10): n/a-n/a.
- Xiang, Y. et al. (2012). "Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area." *Environmental Pollution* 162: 15-28.
- Zannoni, N. et al. (2016). "Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean basin." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2016: 1-28.
- Zhao, C. and Y. Wang (2009). "Assimilated inversion of NOx emissions over east Asia using OMI NO2 column measurements." *Geophysical Research Letters* 36(6): n/a-n/a.
- Zhao, Y. et al. (2014). "Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol." *Environmental Science & Technology* 48(23): 13743-13750.
- Zhao, Y. et al. (2011). "Quantifying the uncertainties of a bottom-up emission inventory of anthropogenic atmospheric pollutants in China." *Atmos. Chem. Phys.* 11(5): 2295-2308.

Liste des illustrations

Figure 1 : Tendances pour les émissions de la région EMEP sur la période 1990-2013 (source EMEP/CEIP, 1990-2013)	32
Figure 2 : Schéma général de la chimie troposphérique (Monks et al. 2009)	33
Figure 3 : Processus physico-chimiques dans l'atmosphère à l'origine des retombées atmosphériques. (d'après Erisman and Draaijers 1995)	33
Figure 4 : Carte des sites de mesure MERA/EMEP et photo du site de Peyrusse-Vieille.....	35
Figure 5 : Photos de campagnes de mesure COV au Cap Corse, à Athènes, Istanbul, Beyrouth, Chypre.....	36
Figure 6 : Ratio entre le résultat de mesure de Douai et la valeur de référence. Les cercles et les triangles différencient les deux colonnes de l'instrument. Les signes blancs représentent les résultats pour le mélange de HCNM dans l'azote et les signes noirs les résultats pour le mélange dans la matrice air. Les signes en gris clairs correspondent à des niveaux de concentrations inférieurs à 100 ppt	40
Figure 7 : Etude de l'effet mémoire du piège à eau. Mesures réalisées par PTRMS avec prélèvement au temps $t=55$ s d'un mélange synthétique de COVO + toluène dans l'air humide (80%) puis retour à $t=110$ s sur de l'air zéro humide.....	42
Figure 8 : Stabilité de la séparation obtenue pour 40 mesures successives d'un mélange synthétique de 25 composés dans l'air humide (70-80%)	42
Figure 9 : Résultats de l'intercomparaison ACTRIS à Hohenpeissenberg en octobre 2013, mesure de l'acétone et du MVK dans mélange synthétique à différents niveaux de concentration, notamment pour la méthode DNPH que nous avons déployée (MD-DNPH).....	43
Figure 10 : (à gauche) Concentration en MEK mesurée dans l'air ambiant durant l'exercice de comparaison ACTRIS à Hohenpeissenberg – (à droite) concentrations mesurées par MD-DNPH versus concentrations attendues en MEK pour l'air ambiant et pour différents mélanges synthétiques	44
Figure 11 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations de $\log_{10}$ de NH_4^+ mesurées (en mgN.l^{-1}) dans les dépôts sur le site du Donon entre 1990 et 2008	45
Figure 12 : Diagramme des sources d'incertitudes pour la mesure des concentrations d'espèces ioniques majeures dans les retombées atmosphériques	45
Figure 13 : Part relative d'incertitude s_1 suivant les évolutions techniques de 1990 à 2008 pour le site MERA du Casset	46
Figure 14 : Classification des sites issus des 3 observatoires MERA, CATAENAT et BAPMON sur la période 1995-2007 avec pour chaque groupe la présentation du profil chimique moyen (noir), mini (vert) et maxi (rouge).....	47
Figure 15 : Schéma imbriqué des différentes étapes du protocole de mesure d'éléments dans les mousses (analyse de l'échantillon, préparation, collecte in-situ) et des incertitudes associées.....	48
Figure 16 : Contribution à la variance totale (Incrtitude au carré) des composantes analyse, homogénéité de l'échantillon, période de prélèvement et collecteur pour 16 éléments mesurés lors de la campagne 2011	49
Figure 17 : Types de modèles orientés récepteur utilisés suivant le niveau de connaissance des sources (Viana et al. 2008)	54
Figure 18 : Type de modèles utilisés dans les études en Europe entre 2001 et 2010 (Karagulian F. 2012)	54
Figure 19 : Evolution des concentrations en toluène et en NO_x (ppb) lors de la campagne AEROCOV au printemps 2007	55
Figure 20 : Evolution mensuelle des contributions relatives des facteurs PMF expliquant les concentrations en COV mesurés à Paris de janvier à novembre 2010. Entre parenthèse, en haut la contribution totale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en bas la couverture temporelle des mesures pour le mois.	56
Figure 21 : Composition des profils de Sources modélisés par le PMF pour Paris et Strasbourg moyennée sur la période de 2005 à 2013, en comparaison avec les profils obtenus pour Paris en 2010 (Baudic et al, 2016). Les barres d'erreur correspondent à un écart-type sur la période 2005-2013.	57
Figure 22: Contributions relatives moyennes des facteurs PFM déterminés à partir des observations sur la période 2005-2013 à Paris et à Strasbourg.....	57
Figure 23 : Contributions relatives à la formation de l'ozone (à gauche) et à la formation de l'AOS (à droite) moyennées pour les périodes estivales de 2005-2013.	58
Figure 24 : Part relatives de familles d'espèces mesurées au SIRTa lors de la campagne de juillet 2009, la famille des COVO n'incluant pas les n-aldéhydes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$	59

Figure 25 : Rose des vents et retro-trajectoires modélisées par FLEXPART représentatives des différents types de masse d'air arrivant au SIRTa lors des campagnes du juillet 2009 et qualifiées océanique propre (a) ou océanique polluée (b)	59
Figure 26 : Contributions moyennes des facteurs PMF à la concentration totale mesurées en COV au SIRTa en juillet 2009 et à la formation d'AOS	60
Figure 27 : Concentrations de la Matière Organique Particulaire (MOP) en fonction des concentrations en CO au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été et selon le rapport O ₃ /CO.....	61
Figure 28 : Répartition de la MOP entre les sources primaire (AOP) et secondaire (AOS). Comparaison entre l'AOS observé et l'AOS estimé à partir des COV (AOS_COV précurseurs) et des COV-I (AOS_COV-I précurseurs) au SIRTa en Juillet 2009.....	61
Figure 29 : Rapport à l'émission et rendement de formation d'AOS (haut) des espèces gazeuses mesurées au SIRTa et leur produit (bas).....	62
Figure 30 : Carte des sites étudiés en région méditerranéenne – les cercles rouges représentent les sites urbains, les cercles verts les sites de fond. Les cercles à fond blancs représentent les travaux réalisés, les fonds jaunes les travaux en cours. Les cercles en pointillés indiquent les projets d'étude. Les étoiles représentent des sites de fond disposant de mesure COV.	63
Figure 31 : Comparaison de la composition relative en HCNM mesurée pour l'échappement automobile et de celui issu de l'inventaire EMEP (SNAP 07 : « Transport routier »)	63
Figure 32 : Composition chimique en HCNMs observée à Paris (été 2008), à Los Angeles (printemps 2010) et à Beyrouth (été 2011)	64
Figure 33 : (à gauche) - Composition chimique du facteur PMF « évaporation de carburant » comparée aux profils mesurés en champs proches. (à droite) - Variation journalière de la contribution des différents facteurs PMF en hiver	64
Figure 34 : Comparaison des émissions du secteur « Transport routier » calculées à partir des facteurs PMF avec celles issues des inventaires d'émission à l'échelle de la zone urbaine de Beyrouth ou à l'échelle du Liban	65
Figure 35 : Ratios à l'émission des COV observés à Beyrouth comparativement à ceux observés dans d'autres villes dans le monde	66
Figure 36 : Composition relative moyenne (n=3) en HCNM (C ₂ à C ₁₆) mesurée à proximité du trafic à Istanbul (Besiktas) en septembre 2014. Les barres d'erreur représentent +/- un écart-type.....	67
Figure 37 : Variation de la concentration ambiante en benzène (résultats préliminaires) à Athènes en janvier 2016 (bleu) et à Paris en janvier 2010. La barre horizontale indique la valeur limite pour la santé humaine (directive CE/50/2008).	67
Figure 38 : Profils de variation diurnes du benzène (à gauche) de octobre à novembre 2015 et (à droite) en cas d'épisodes marqués par la combustion de bois (wb)	68
Figure 39 : Localisation du site (MERA) de Peyrusse-Vieille objet d'une campagne intensive de mesure des COV en juillet 2009	74
Figure 40 : Profils de variation des concentrations en α -pinène et en isoprène mesurées à Peyrusse-Vieille.....	75
Figure 41 : Cartes indicatives du panache de concentrations en α -pinène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) issu de la forêt des Landes en condition de vent Nord-Est (influence continentale, à gauche) ou Ouest (océanique à droite). Cartes réalisées avec le modèle de dispersion gaussien CALPUF, les flux d'émissions ont été déterminés avec le modèles de Guenther et al (1995).....	75
Figure 42 : Evolution du ratio MVK/MACR mesuré à Peyrusse-Vieille sous influence continentale ou océanique.....	76
Figure 43 : Localisation et vue Nord/Sud du site de mesure instrumenté dans le cadre du programme ChArMEx au Cap Corse de 2012 à 2014	77
Figure 44 : Evolution des concentrations en COV mesurées au Cap Corse, sur le long terme par méthode off-line (canisters) et par méthode on-line (TD/GC/2FID) ainsi que lors de la campagne intensive de l'été 2013 (période grisée)	78
Figure 45 : Zones sources potentielles contribuant aux facteurs anthropiques (à gauche) et oxygénés (à droite) mesurés sur le site du Cap Corse durant l'été 2013.	78
Figure 46 : Répartition des différents groupes de COV - AVOC : HCNM anthropiques, BVOC : HCNM biogéniques, et les OVOCs anthropiques (A) ou biogéniques (B).....	79
Figure 47 : Evolution temporelle des contributions de facteurs COV (haut) et des contributions des différentes fractions de l'aérosol mesurées par ACSM. Le graphe du bas représente la distribution en taille des particules fines, mesures SMPS (réalisées par le CNRM)	80
Figure 48 : Roses CPF des contributions des facteurs PMF biogéniques déterminés à partir des mesures COV sur le site d'Agia Marina à Chypre. Le CPF (Conditional probability function) détermine l'occurrence de dépassement du 75th percentile par secteur de vents.....	81

Figure 49 : Séries chronologiques des contributions des facteurs PMF biogéniques déterminés à partir des mesures de COV à Agia Marina	81
Figure 50 : Profils journaliers de variation des contributions des facteurs PMF biogéniques. Les boîtes à moustaches représentent la distribution des contributions moyennes horaires sur la durée de la campagne intensive	82
Figure 51 : Evolution temporelle des contributions du facteur 6 PMF « regional background » déterminé à partir des mesures COV et du facteur PMF « Oxygenated organic aerosol-Low volatility » (OOA-LV) déterminé à partir des mesures ACSM co-localisées à Agia Marina en Mars 2015	82
Figure 52 : (à gauche) Zones sources potentielles (Concentration Fields) contribuant au facteur 6 déterminé à partir des mesures COV mesurées à Agia Marina en Mars 2015. Les champs de concentration ont été calculés en utilisant les rétro-trajectoires 3 jours modélisées par Hysplit. (à droite) Carte du trafic maritime autour de Chypre https://www.marinetraffic.com	83
Figure 53 : Parts relatives expliquées par les profils chimiques modélisés (PMF) pour les espèces inorganiques mesurées dans les pluies collectées sur 6 sites MERA de 1995 à 2007	84
Figure 54 : Profils de variation mensuels des contributions ($\mu\text{eq/l}$) des facteurs PMF déterminés à partir des concentrations en espèces ioniques dans les pluies mesurées sur les sites représentatifs, le Casset pour le facteur « crustal », Revin pour l'acide primaire et Donon pour les nitrates et sulfates secondaires. Les boîtes à moustaches représentent la distribution des valeurs mensuelles sur la période d'étude	84
Figure 55 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF avec des rétro-trajectoires de 3 jours de temps remontée pour 4 facteurs de l'analyse PMF en intégrant les six sites sur la période 2000-2008	85
Figure 56 : Evolution des moyennes annuelles de la somme d'HCNMS communément mesurés sur une sélection de sites EMEP (EMEP 2016) incluant les sites français (FR). Les espèces considérées sont : acétylène, benzène, n-butane, isobutane, éthylène, hexane, isopentane, n-pentane, propène et toluène	89
Figure 57 : Tendances annuelles ($\%\text{an}^{-1}$) d'une sélection de COV traceurs sur les sites urbains (Strasbourg, Lyon, Paris) et de fond (Peyrusse-Vieille, La Tardière et le Donon). Les tendances représentées en blanc ne sont pas significatives (pour un intervalle de confiance de 90%). Plus le bleu est foncé plus la tendance est significative	90
Figure 58 : Séries chronologiques des concentrations observées sur le site MERA du Donon entre 1997 et 2007	91
Figure 59 : Tendances annuelles et saisonnières ($\%\text{an}^{-1}$) des concentrations en benzène sur les sites MERA (FR13-Peyrusse-Vieille, FR-15-Tardière et FR08-Donon). Les tendances représentées en blanc ne sont pas significatives (pour un intervalle de confiance de 90%)	91
Figure 60 : Tendances ($\%\text{an}^{-1}$) des concentrations en ozone mesurées sur les sites MERA. Les tendances représentées en blanc ne sont pas significatives (pour un intervalle de confiance de 90%)	92
Figure 61 : Tendances des hauteurs de précipitations annuelles (gauche) et saisonnières (été et automne) sur la période 1993-2008.	93
Figure 62 : Tendances annuelles dans les dépôts observés sur les sites des observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN sur la période 1995-2007.	94
Figure 63 : Prévisions du modèle de régression linéaire multiple et du modèle de validation croisée comparées aux données initiales de dépôts mensuels de sulfate non marin au site de Revin sur la période 1990-2008 ($\text{Radj}^2 = 0,45$; Radj^2 est une version modifiée de R^2 qui a été ajustée pour le nombre de variables explicatives du modèle).	96
Figure 64 : Différences relatives ente les projections des dépôts annuels de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et NH_4^+ , moyennées sur le 4 scénarios de changement climatique, et les dépôts de la période 1990-2008	96
Figure 65 : Profils mensuels des projections 2020-2040 des hauteurs de précipitation et des dépôts de SO_4^{2-} (moyenne multi-scénarios) par rapport à la période 1990-2008	97
Figure 66 : Exercice de comparaison en cours depuis février 2016 sur le site EMEP d'Agia Marina à chypre	104
Figure 67 : Approche lagrangienne pour l'étude de la formation d'aérosols secondaires organiques à partir des émissions de COV biogéniques sur la forêt des Landes	106
Figure 68 : Evolution sur la période 2000-2050 des émissions anthropiques de COV sur le Moyen Orient (MEA, en rouge), l'Europe (en bleu) et les USA (en vert)	109

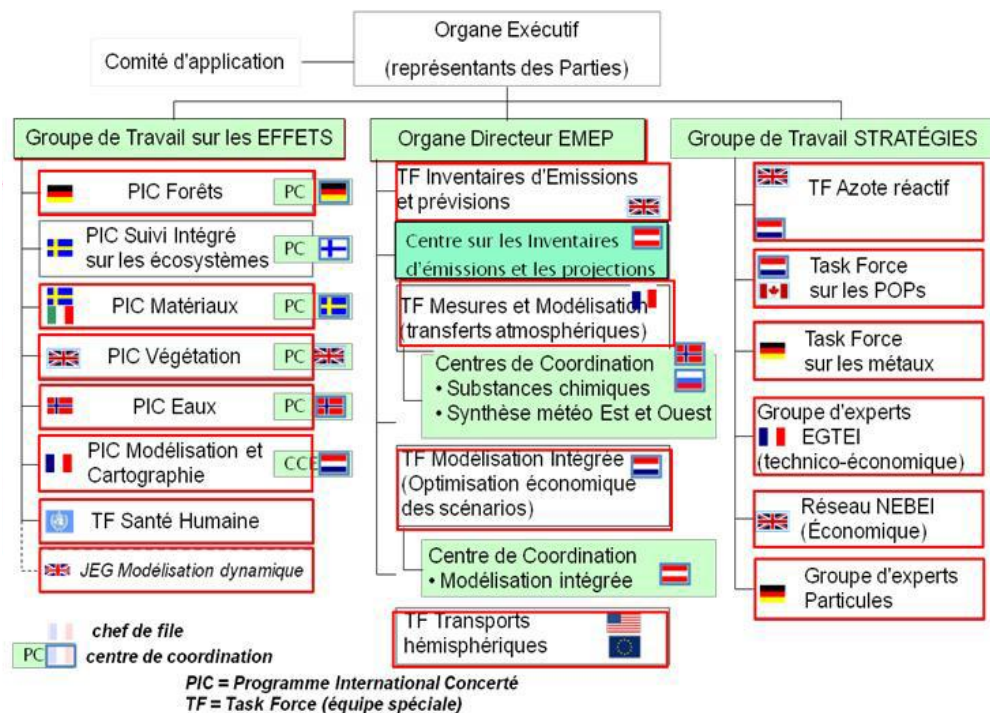
• Annexe 1 : La CLRTAP et EMEP

La Convention de Genève sur la pollution transfrontalière à longue distance (**CLRTAP**) a été signée, en 1979, sous les auspices de la Commission Économique des Nations Unies (CEE-ONU). Cette convention établit un cadre de coopération intergouvernementale pour élaborer des politiques appropriées, sur l'échange d'informations, sur la réalisation d'activités de recherche et sur la mise en œuvre et le développement d'un mécanisme de surveillance. Les Parties s'engagent à surveiller, à limiter, à prévenir et à réduire progressivement leurs rejets de polluants atmosphériques.

En conséquence, plusieurs protocoles ont été adoptés dans le cadre de la CLRTAP fixant des engagements de réduction des émissions. Parmi ces protocoles peuvent être cités ceux d'Helsinki mis en application en 1987 pour réduire les émissions de dioxyde de soufre (SO₂), celui de Genève (1997) pour les Composés Organiques volatils (COV), et le dernier en date, le Protocole de Göteborg relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique ou multi-polluants / multi-effets concernant le SO₂, les oxydes d'azote (NO_x), COV et l'ammoniac (NH₃), mis en place en 1999 et amendé en 2012 pour fixer des plafonds d'émission à l'horizon 2020.

Les parties participent au «programme concerté de surveillance et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe» (**EMEP**, <http://www.emep.int/>) qui vise à fournir des informations scientifiques concernant la surveillance de l'atmosphère, la réalisation de modèles informatiques, l'évaluation des émissions et la réalisation de projections. Ce programme portait initialement sur les problèmes d'acidification en Europe, et a été étendu ensuite aux problématiques d'eutrophisation, de pollution photooxydantes, de pollutions particulières et de métaux lourds ainsi qu'aux polluants organiques persistants (POPs).

L'organe exécutif est composé de deux organes scientifiques, le Groupe de travail des effets (ou WGE) et l'Organe directeur de l'EMEP. Le groupe de travail des stratégies est l'organe de négociation chargé d'examiner les protocoles, d'étudier les besoins éventuels de modifications ou de révisions.



Structure de l'organe exécutif de la CLRTAP

Annexe 2 : Programme de mesure 2016 du programme MERA

<http://ce.mines-douai.fr/pages/observatoire-mera>

Carte des sites MERA en 2016



Programme de mesure détaillée de MERA

		DON	CAS	COU	FRA	TAR	MON	MOR	PEY	REV	GUI	JON	SND	VER
Niveau 1 EMEP	Inorg pluie	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
	Inorg PM _{2.5}								X	X	X	X	X	X
	Métaux pluie								X	X	X	X	X	X
	Gravi PM			X		X		X	X	X	X	X	X	X
	Ozone	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	NO ₂					X			X	X	X	X	X	
	Météo	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
Niveau 2 EMEP	Métaux PM ₁₀								X	X	X	X	X	X
	HAP PM ₁₀								X	X	X	X	X	X
	HAP pluie								X	X	X	X	X	X
	EC/OC PM _{2.5}								X	X	X	X	X	X
	COV					X			X					

Coordination de MERA

En tant que coordinateur du dispositif MERA, nous avons pour rôle :

- d'être le référent pour la mesure opérationnelle de la pollution de fond
- de gérer et optimiser les marchés d'analyses physicochimiques (4 laboratoires en 2016)
- d'être le garant de l'assurance qualité des mesures (homogénéisation des protocoles, intercomparaison, contrôles qualité in-situ,...)
- de valider et reporter les données suivant les recommandations ACTRIS/EMEP/GAW
- d'animer un comité de pilotage avec l'ensemble des acteurs du dispositif
- d'assurer la veille et anticiper les évolutions de programme de mesure
- d'être le représentant Français pour la partie mesure à la TFMM (Task Force Measurement and Modelling, voir annexe 1)

Annexe 3 : ACTRIS (Aerosol, Cloud and Trace Gas Research InfraStructure)

<http://actris2.nilu.no/>

ACTRIS est une infrastructure européenne de recherche pour l'observation des aérosols, des nuages, et des gaz traces. Elle est composée de stations d'observation, des plates-formes exploratoires, de centres d'étalonnage des instruments, et d'un centre de données. ACTRIS a vocation à servir une vaste communauté travaillant avec des modèles et des systèmes de prévision. Les principaux objectifs sont :

- **L'acquisition de données** de haute qualité sur la variabilité 4-D des propriétés des Aérosols, des Nuages et des Gaz réactifs et **l'exploration** des interactions entre ces éléments
- **La diffusion de données et de produits** à valeur ajoutée à la communauté, en support aux recherches sur le climat et la composition atmosphérique
- **La formation** des opérateurs et des utilisateurs et **l'accès** à des plateformes instrumentées
- Le **support aux programmes R&D** d'étude pour le climat et la qualité de l'air.
- Le support à **l'innovation technologique** dans le domaine de l'observation de l'atmosphère

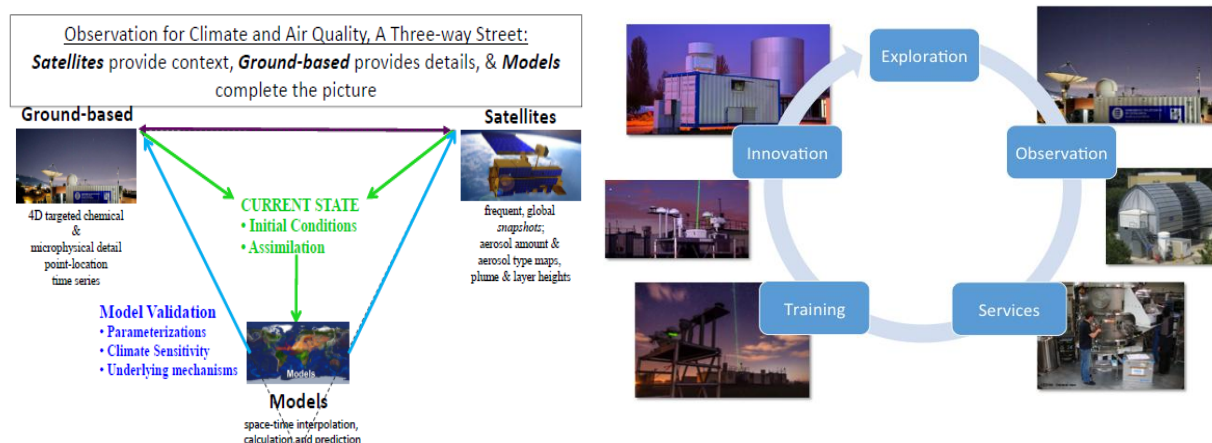


Schéma de principe de l'infrastructure d'ACTRIS

Les activités envisagées pour le centre de calibration gaz sont :

- Maintenir une chaîne de référence pour l'évaluation de mélanges gazeux (NO_x et COV)
- Avoir un laboratoire avec un système d'assurance qualité documenté
- Développer et maintenir des méthodes de mesure des composés oxygénés (prélèvements et analyses différées ou outil de mesure direct *dit* On-line)
- Développer, maintenir des méthodes de mesure sur les composés organiques volatils biogéniques
- Proposer aux utilisateurs des formations sur des instrumentations de pointe
- Réaliser des audits de performances de sites
- Participer aux réunions d'experts sur le domaine
- Participer à l'écriture de procédures pour les méthodes d'observation des gaz réactifs
- Contribuer au processus de validation et de labellisation des données d'observation

