

Vers une quantification des secteurs d'émission de CO2 de l'agglomération parisienne

Lamia Ammoura

▶ **To cite this version:**

Lamia Ammoura. Vers une quantification des secteurs d'émission de CO2 de l'agglomération parisienne. Milieux et Changements globaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLV035 . tel-01359453

HAL Id: tel-01359453
https://theses.hal.science/tel-01359453

Submitted on 2 Sep 2016

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

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

NNT : 2015SACLV035

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ÉCOLE DOCTORALE N°129
Sciences de l'Environnement d'Île-de-France

Spécialité de doctorat : Météorologie, Océanographie et Physique de l'Environnement

Par

Lamia AMMOURA

Vers une quantification des secteurs d'émission de CO_2 de l'agglomération parisienne

Thèse présentée et soutenue au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Gif-sur-Yvette), le 8 Décembre 2015 :

Composition du Jury :

M. Philippe Bousquet, Professeur, UVSQ/IPSL, Président du Jury
Mme Nadine Locoge, Professeure, Mines de Douai, Rapporteur
Mme. Valérie Thouret, Physicienne, Uni-Toulouse, Rapporteur
M. Paolo Laj, Physicien, UJF-Grenoble, Examinateur
M. Frédéric Chevallier, Directeur de recherche, LSCE/CEA, Directeur de thèse
Mme Irène Xueref-Remy, Physicienne-adjointe, LSCE/OVSQ, Encadrante de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Philippe Bousquet d'avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également Nadine Locoge et Valérie Thouret d'avoir rapporté ce travail de thèse et Paolo Laj de l'avoir examiné. Je remercie aussi le CEA d'avoir financé ma thèse et le LSCE de m'avoir accueillie pendant ces trois années.

***

Je tiens à remercier chaleureusement Frédéric d'avoir encadré ce travail de thèse. Merci d'avoir toujours posé les questions scientifiques pertinentes qui ont permis d'aboutir à ces résultats. Un grand merci à Irène d'avoir co-encadré ce travail. Merci aussi d'avoir proposé et porté ce sujet. L'aboutissement de ce travail est sans aucun doute lié à ta passion pour cette thématique.

Je remercie tout aussi chaleureusement Valérie et Felix, qui ont joué le rôle d'encadrants bonus. Merci infiniment pour le temps que vous avez pris pour répondre à mes questions et/ou pour comprendre les données que nous avions. J'ai eu la chance d'avoir finalement été encadrée par quatre personnes et chacune m'a apporté énormément et a contribué de manière certaine à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des personnes de l'équipe anciennement RAMCES et actuellement ICOS-RAMCES et ICOS-ATC. Difficile de citer toutes les personnes sans prendre le risque d'en oublier mais sachez que je vous remercie tous pour l'accueil, les réunions d'équipe, les chouquettes, les repas de Noël et évidemment tous les repas partagés.

Je remercie plus particulièrement Marielle, Isabelle et Marc pour les discussions, leur écoute attentive et leur soutien.

***

La thèse est aussi une histoire d'amitié. Et la personne qu'il me faut remercier sans aucun doute est Juliette, ma "gym mate" préférée. Merci pour toutes les séances de Body Pump et Body Combat et merci aussi pour tes encouragements sur le bord de la route pendant mes courses. Enfin et surtout, merci pour ton soutien quotidien et tes conseils avisés.

Ma thèse n'aurait pas été la même sans mes co-bureaux d'exception Xin et Sabina. We achieved this big adventure together and it was a real pleasure to find you in the office every morning. Thank you so much ! ! !

L'amitié au laboratoire peut aussi en dépasser le cadre. Alors merci à Alexia pour l'échange scientifique, toutes les discussions, le soutien, les moments partagés au labo, en campagne ou en Italie. Merci aussi à JB mon copain de NBA. Nous avons commencé et terminé notre thèse ensemble et c'était vraiment chouette de partager ça avec toi. Merci aussi à Annemiek pour ta gentillesse, ton sourire, ton soutien. Je suis tellement heureuse d'avoir partagé mes trois ans de thèse avec toi et j'espère que les années à venir nous réserveront encore beaucoup de triathlons, marathons ou autres ! Merci aussi à Benoît : tous les trajets en navette (en particulier à 7h45 le matin) ont certainement été allégés par nos nombreuses discussions.

Enfin, merci à Laurine. Merci de m'avoir fait partager ton hivernage à distance et d'avoir toujours pensé à moi avec des attentions dans ma boîte aux lettres à chaque rotation du bateau. Merci surtout pour tout le reste depuis ton retour.

***

A cette interface, je me dois de mentionner mes chers amis OACOS. Merci donc à Lucie, Pauline, Antoine et Jean-Louis. Cela fait un petit moment que l'on est ensemble sur le même chemin. Merci d'avoir toujours été là et rendez-vous très bientôt en Suisse, au Pays de Galles, en Allemagne, dans les Alpes françaises ou à Paris.

Je ne dois pas oublier aussi tous mes amis et parmi eux, Clémence, Marion, Gaëlle, Emma, Erika, Aurélie, Céline, Marc-Antoine, Jérémy. Je remercie tout particulièrement Pierre-Benoît, Pierre et Benjamin : merci pour votre amitié sincère, votre soutien et tous les moments partagés dans des stades de foot ou en voyage en France et à l'étranger.

***

Enfin, j'ai gardé le meilleur pour la fin : mes parents et mon frère. Il n'y a certainement aucun mot qui exprime justement l'ampleur de mes remerciements. Merci entre autres pour votre soutien inconditionnel et votre confiance en moi indéfectible. Mon parcours d'étudiante se termine (enfin me direz-vous peut-être) et c'est avec une immense fierté et une encore plus immense reconnaissance que je vous dédie ce travail.

Paris, Janvier 2016

Table des matières

Remerciements i

Table des matières iii

Table des figures vii

Liste des tableaux x

Introduction 1

Partie I Présentation générale 7

I Le dioxyde de carbone dans le système climatique 9
1 Le dioxyde de carbone atmosphérique, un gaz contribuant activement à l'effet de serre . . . 10
2 Le cycle du carbone . . . 12
3 Variations de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone . . . 12
4 Conclusions du chapitre . . . 15

II Influence des zones urbanisées sur la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone 17
1 Rôle des zones urbanisées et intérêt de les étudier . . . 18
2 État des connaissances des mesures et des émissions de dioxyde de carbone à Paris . . . 20
2.1 Mesures historiques . . . 20
2.2 Développement d'un réseau d'observation et acquisition de mesures récentes . . . 22

2.3 Sectorisation des émissions grâce à l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif . . . 24
3 Les approches atmosphériques mises en place pour l'étude des émissions urbaines 25
3.1 Utilisation de mesures isotopiques . . . 25
3.2 Utilisation du modèle sources-récepteur PMF . . . 27
3.3 Utilisation des méthodes de modélisation inverse . . . 28
3.4 Utilisation des espèces co-émises au dioxyde de carbone . . . 29
4 Conclusions du chapitre . . . 30

Partie II Matériels et méthodes **31**

III Observations atmosphériques **33**
1 Sites de mesure . . . 34
1.1 Jussieu . . . 34
1.2 Saclay . . . 34
1.3 Tunnel de Thiais . . . 34
2 Acquisition, étalonnage et contrôle des données acquises en continu - Mesures de CO_2 et CO . . . 35
2.1 Acquisition des mesures continues de CO_2 et CO . . . 36
2.2 Filtrage des données . . . 37
2.3 Procédure d'étalonnage des données . . . 37
2.4 Estimation de la fidélité et de la justesse des instruments . . . 39
3 Mesures des isotopes du carbone du CO_2 . . . 40
3.1 Acquisition d'observations ponctuelles par prélèvement d'air par flacon. Détermination de la teneur en $^{14}CO_2$ . . . 41
3.2 Mesures *in situ* de $^{13}CO_2$ et traitement des données . . . 41
3.2.1 Acquisition, filtrage et validation des mesures continues de $^{13}CO_2$ . . . 41
3.2.2 Étalonnage des données isotopiques de $^{13}CO_2$ *in situ* . . . 42
3.2.3 Estimation de la fidélité et de la justesse des instruments . . . 43
4 Mesures des concentrations d'autres traceurs lors des campagnes courtes . . . 44
4.1 Mesures des Composés Organiques Volatils (COV) . . . 44
4.2 Mesures des oxydes d'azote (NO_x) . . . 44
4.3 Détermination des concentrations de carbone suie . . . 44
5 Conclusions du chapitre . . . 45

IV Définition et détermination du signal de fond **47**
1 Signaux de fond usuellement utilisés . . . 48
2 Cas des mesures à la source : exemple de la campagne réalisée dans le tunnel de Thiais . . . 49
3 Mesures en air ambiant . . . 50
3.1 Méthode utilisant le 5^e centile . . . 50
3.2 Méthode utilisant les inversions de CO_2 issues du projet MACC . . . 53
3.3 Comparaison aux fonds usuellement utilisés . . . 54
4 Mesures isotopiques . . . 56
5 Conclusions du chapitre . . . 56

V Méthodes de détermination des rapports de concentration entre les espèces co-émises **57**
1 Détermination des rapports dans le cas des mesures à la source : étude des corrélations et ajustement linéaire . . . 58
2 Détermination des rapports dans le cas des mesures en air ambiant . . . 59
3 Conclusions du chapitre . . . 61

Partie III Applications et développements scientifiques **63**

VI Caractérisation des émissions du trafic à partir de mesures réalisées dans un tunnel à Paris **65**
1 Principaux résultats . . . 66
1.1 Comparaison aux études précédentes . . . 66
1.2 Comparaison avec l'inventaire d'émission d'Airparif le plus récent . . . 68
2 Publication : *Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic* . . . 69
3 Étude complémentaire : analyse du carbone suie . . . 85
4 Conclusions du chapitre . . . 86

VII Estimation des rapports de concentration entre espèces co-émises en atmosphère urbaine **89**
1 Principaux résultats . . . 90
1.1 Interprétation et représentativité des rapports déterminés . . . 92
1.2 Variabilité saisonnière du rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$ . . . 92
1.3 Étude de sensibilité relative aux critères de sélection sur r^2 et $\delta\Delta CO_2$ . . . 92
1.4 Sensibilité des rapports au choix du signal de fond . . . 93
1.5 Rapports entre espèces co-émises à Paris : campagne Multi-CO_2 et campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis . . . 93
2 Publication : A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere . . . 96
2.1 *Introduction* . . . 97
2.2 *Methods* . . . 98
2.2.1 *Site description* . . . 98
2.2.2 *Instrumentation and air sampling* . . . 98
2.2.3 *Data processing* . . . 99
2.3 *Results* . . . 99
2.3.1 *Typical time series and identification of specific meteorological events* . . . 99
2.3.2 *Background levels* . . . 101
2.3.3 *Determination of the ratios between co-emitted species* . . . 102
2.4 *Discussion* . . . 104
2.4.1 *Interpretation and representativeness of the ratios determined with the asymptotic method* . . . 105
2.4.2 *Seasonal variability of the $\Delta CO/\Delta CO_2$ ratio in Paris* . . . 105
2.4.3 *Emission ratios in Paris : Multi-CO_2 vs MEGAPOLI/CO_2-Megaparis* 106
2.5 *Conclusion* . . . 108

2.6 *Acknowledgements* . . . 109
3 Études complémentaires . . . 110
3.1 Campagne Multi-CO_2 : comparaison des rapports obtenus à Jussieu et à Saclay . . . 110
3.2 Variabilité spatiale du rapport CO/CO_2 : illustration à partir des données de l'inventaire d'émission Airparif (2010) . . . 112
4 Conclusions du chapitre . . . 113

VIII Utilisation des mesures des isotopes du carbone du CO_2 pour étudier les émissions urbaines **115**
1 Aperçu des mesures isotopiques . . . 117
1.1 Évolution temporelle des concentrations des différentes espèces . . . 117
1.2 Comparaison des mesures acquises en continu et des mesures issues du prélèvement d'air par flacon . . . 119
2 Analyse du signal urbain à partir des mesures isotopiques ponctuelles . . . 120
2.1 Détermination des contributions d'origine fossile et biogénique du CO_2 120
2.2 Partition de la contribution d'origine fossile en chacun des combustibles fossiles . . . 123
2.3 Détermination des rapports entre les espèces co-émises et la part de CO_2 fossile à partir des mesures ponctuelles . . . 126
3 Construction d'une série continue de CO_2 d'origine fossile . . . 127
3.1 Présentation de la méthode de construction de la série continue de CO_2 d'origine fossile . . . 127
3.2 Séries temporelles de CO_2 d'origine fossile à haute résolution dérivées de différents traceurs . . . 128
3.3 Détermination des rapports entre espèces co-émises et CO_2 fossile dérivé des traceurs . . . 129
4 Sectorisation des émissions de CO_2 à partir des mesures de $\delta^{13}CO_2$ acquises en continu . . . 133
5 Conclusions du chapitre . . . 135

Partie IV Conclusions et perspectives **137**

Bibliographie **147**

Annexes **158**

A Profil de sources de Composés Organiques Volatils **161**

B Les isotopes du carbone du CO_2 pour l'étude des émissions urbaines - Études de sensibilité des résultats **165**

C Acronymes et notations courantes **169**

Table des figures

I.1 Forçages radiatifs anthropiques pour la période 1750–2011 11
I.2 Représentation schématique du cycle du carbone 13
I.3 Série temporelle de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone au cours des 800 000 dernières années. 14
I.4 Série temporelle de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone au cours de l'Holocène. 14
I.5 Séries temporelles de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone acquises à Mauna Loa. 15
I.6 Évolution du taux de croissance moyen annuel du dioxyde de carbone depuis 1957 à Mauna Loa. 16

II.1 Distribution et intensité des sources d'émission anhropiques des gaz à effet de serre issues d'un inventaire d'émission 19
II.2 Dispositif permettant le dosage de l'acide carbonique, utilisé à l'Observatoire de Montsouris de 1879 à 1910 (tiré de Lévy, 1876). 21
II.3 Evolution de la concentration de dioxyde de carbone (en ppm) acquise au parc Montsouris et place Saint-Gervais entre 1880 et 1910 (graphique réalisé à partir des données répertoriées dans Lévy, 1876, 1900). 22
II.4 Cycle saisonnier de la concentration en dioxyde de carbone mésurée sur cinq sites d'étude. 23
II.5 Contribution des secteurs d'activité aux émissions de dioxyde de carbone en Île-de-France pour l'année 2010 (tiré de AIRPARIF, 2013). 25
II.6 Contribution des secteurs d'activité aux émissions de monoxyde de carbone (à gauche) et de composés organiques volatils (à droite) en Île-de-France pour l'année 2010 (tiré de AIRPARIF, 2013). 30

III.1 Sites instrumentés 35
III.2 Détemination des coefficients d'étalonnage 38
III.3 Évolution des coefficients d'étalonnage en fonction du temps 39
III.4 Moyennes des mesures de gaz cible pour le CO_2 et le CO à Jussieu 40

IV.1 Concentrations de CO_2 dans le tunnel de Thiais et à l'extérieur 51
IV.2 Signal de fond défini à partir du 5^e centile des données pour une sélection d'espèces lors de la campagne Multi-CO_2 52
IV.3 Signal de fond défini à partir du 5^e centile des données pour le CO_2 mesuré à Jussieu en juillet 2013 53
IV.4 Signal de fond défini à partir des inversions de CO_2 fournies par le projet MACC 54
IV.5 Comparaison des différents signaux de fond proposés 55

V.1 Étude des corrélations entre le CO_2 et les espèces co-émises dans le tunnel de Thiais 59
V.2 Illustration de la méthode 60
V.3 Exemples de rapports au ΔCO_2 tracés en fonction de l'écart $\delta\Delta CO_2$ 61

VI.1 Comparaison entre les rapports de concentration évalués à partir des mesures dans le tunnel et ceux estimés par l'inventaire Airparif 2010 69
VI.2 Séries temporelles des concentrations de CO_2 et carbone suie dans le tunnel de Thiais 85
VI.3 Graphique de dispersion entre ΔCarbone suie et ΔCO_2 pour les mesures acquises dans le tunnel de Thiais 86

VII.1 Temporal variation of the mole fraction of selected compounds monitored during the Multi-CO_2 campaign 100
VII.2 Wind roses for two low wind speed situations. 101
VII.3 Selected ratios to ΔCO_2 plotted versus the local CO_2 offset ($\delta\Delta CO_2$) from the measurements acquired during the Multi-CO_2 campaign 103
VII.4 Days and hour sampled per month with our method. 105
VII.5 Monthly ΔCO/ ΔCO_2 ratios in Paris. 106
VII.6 Carte des arrondissements de Paris 112

VIII.1 Séries temporelles des teneurs isotopiques en $^{13}CO_2$ mesurées à Jussieu et Saclay lors de la campagne Multi-CO_2 118
VIII.2 Séries temporelles de la teneur isotopique en $^{13}CO_2$ et de la concentration de CO_2 mesurées à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 119
VIII.3 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 et CO et des teneurs isotopiques en $\Delta^{14}CO_2$ et $\delta^{13}CO_2$ lors de la campagne Multi-CO_2 à Jussieu. . . . 120
VIII.4 Comparaison entre les concentrations de CO_2 acquises en continu, les mesures issues des prélèvements d'air par flacons et les contributions d'origine fossile et biogénique 121
VIII.5 Cartes représentant les rétrotrajectoires des masses d'air arrivant à Jussieu. . 122
VIII.6 Graphique de Keeling tracé pour les mesures acquises lors de la journée de prélèvement d'air par flacons. 124
VIII.7 Comparaison des séries continues de CO_2 d'origine fossile ($CO_{2,ff}$) dérivé du CO et de l'éthylène. 129
VIII.8 Graphiques illustrant la méthode utilisée afin de déterminer la signature isotopique moyenne des sources $\delta^{13}CO_{2,sources}$ pour les mesures acquises à Jussieu et Saclay pendant la campagne Multi-CO_2 134

A.1 Profil de composition des sources des composés organiques volatils 162

A.2 (suite) Profil de composition des sources des composés organiques volatils . 163

Liste des tableaux

III.1 *Instruments installés et campagnes de mesure associées* . . . 36
III.2 *Séquences de mesure* . . . 37
III.3 *Justesse et fidélité des mesures effectuées* . . . 40
III.4 *Séquences des mesures isotopique* . . . 42
III.5 *Fidélité et justesse des mesures isotopiques* . . . 43

IV.1 *Signal de fond pour les mesures acquises dans le tunnel de Thiais* . . . 51
IV.2 *Moyennes et écarts-types pour les différents signaux de fond considérés dans ce travail de thèse* . . . 56
IV.3 *Options utilisées pour définir le signal de fond des mesures en* $\Delta^{14}CO_2$ . . . 56

VI.1 *Rapports entre les espèces co-émises et* ΔCO_2 *dans le tunnel de Thiais et coefficient de détermination associé.* . . . 67
VI.2 *Rapports entre* ΔCO *et* ΔCO_2 *pour les émissions du trafic routier. Comparaison avec les études effectuées précédemment.* . . . 67
VI.3 *Rapport* $\Delta CO/\Delta CO_2$ *dans le tunnel de Thiais en fonction de la vitesse moyenne des véhicules.* . . . 68
VI.4 *Rapport* CO/CO_2 *fourni par différents inventaires pour l'Île-de-France pour les deux secteurs d'émission prédominants* . . . 87

VII.1 *Rapports de concentration entre les espèces co-émises pour les mesures acquises à Jussieu lors de la campagne Multi-*CO_2*.* . . . 91
VII.2 *Rapports de concentration entre les espèces co-émises obtenus avec notre méthode pour les données de la campagne MEGAPOLI/*CO_2*-Megaparis.* . . . 95
VII.3 *Observed ratios between co-emitted species derived from our method for the Multi-*CO_2 *campaign.* . . . 107
VII.4 *Rapports de concentration entre les espèces co-émises obtenus avec notre méthode pour les mesures acquises à Saclay lors de la campagne Multi-*CO_2*.* . . . 111
VII.5 *Rapport* CO/CO_2 *calculé à partir des données annuelles de l'inventaire 2010 d'Airparif par arrondissement parisien.* . . . 113

VIII.1 *Contributions d'origine fossile et biogénique (en ppm et %) des émissions de CO_2 indiquées en fonction de la définition du signal de fond* 123
VIII.2 *Répartitions pétrole/gaz naturel (en %) obtenues pour notre étude, l'étude de Lopez et al. (2013) et fournies par l'inventaire Airparif 2010* 125
VIII.3 *Rapports entre les espèces co-émises et $CO_{2,ff}$ pour les mesures acquises lors de la journée de prélèvement de flacons à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 et coefficient de détermination associé.* 126
VIII.4 *Contribution de CO_2 d'origine fossile dérivée de traceurs* 128
VIII.5 *Rapports entre les espèces co-émises et $CO_{2,ff}$ dérivé de manière continue à partir du CO, de l'éthylène et de l'i-pentane lors de la campagne Multi-CO_2.* 131

B.1 *Contributions d'origine fossile et biogénique (en ppm et %) des émissions de CO_2 indiquées en fonction du signal de fond et de la sélection des points de mesure considérés* 166
B.2 *Répartitions pétrole/gaz naturel (en %) obtenues pour notre étude en fonction du signal de fond et de la sélection des points de mesure considérés* 167
B.3 *Rapports entre les espèces co-émises et $CO_{2,ff}$ pour les mesures acquises lors de la journée de prélèvement de flacons à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 et coefficient de détermination associé en fonction du signal de fond et de la sélection des points de mesure considérés* 168

C.1 *Acronymes et abréviations utilisés dans ce mémoire de thèse* 169
C.2 *Notations scientifiques* 170

Introduction

Les villes se trouvent au cœur d'une mobilisation importante pour la surveillance de la qualité de l'air et les impacts sur la santé des individus, mais elles ont aussi un rôle crucial à jouer au niveau climatique. D'après Liu et al. (2014), en 2010, les régions urbanisées recouvrent une très petite portion de la surface mondiale (moins de 3%). Plus de la moitié de la population mondiale vivait en ville en 2011, et cette proportion atteindra près de 67% en 2050 (UN, 2012)). Les fréquents épisodes de pollution dans plusieurs grandes villes mondiales ont permis de réaffirmer et redéfinir les engagements locaux et internationaux pour une meilleure qualité de l'air.

La surveillance de la qualité de l'air a commencé au milieu du XX^{e} siècle, afin notamment de comprendre et de répondre aux forts épisodes de pollution ayant eu lieu en Angleterre ou dans la vallée du Rhin (Jacobson, 2002; Vandenberg, 2005; Brimblecombe, 2011). En France, c'est à partir de 1996 et de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE, Lepage (1996)) que s'organise vraiment la surveillance de la qualité de l'air avec notamment la création des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans chaque région. Depuis cette loi, les efforts mis en place ont été constamment réajustés pour faire face aux différentes situations affrontées, par exemple suite à l'épisode caniculaire de l'été 2003 ou suite aux récents épisodes de pollution de 2014-2015 (déclenchement de procédures d'urgence exceptionnelles comme par exemple l'interdiction de certaines activités pour faire diminuer les concentrations[1] atmosphériques des espèces polluantes).

Pour répondre aux différents objectifs et engagements internationaux, les efforts engagés sont mis en place à différents niveaux territoriaux : l'état (financement de la surveillance, politique nationale développée en accord avec les accords internationaux), les régions (préparation des Plans Régionaux pour la Qualité de l'Air (PRQA) afin notamment d'évaluer la qualité de l'air et les impacts sur la santé, l'environnement et le climat) et les villes (mise en place des Plans de Protection de l'Atmosphère ou des Plans de Déplacement Urbain dont les

[1] Le terme « concentration » est utilisé dans tout ce mémoire de thèse à la place de « rapport de mélange » (expression qui serait le plus rigoureux à utiliser) par souci de simplification. Le rapport de mélange d'un gaz est défini comme le nombre de moles de ce gaz par mole d'air.

objectifs de réduction des émissions sont traités en considérant l'organisation des transports et du stationnement).

Ces actions sont étroitement liées aux mesures engagées pour la réduction des gaz à effet de serre. Les émissions de dioxyde de carbone des zones urbanisées représentent près des trois quarts des émissions mondiales (plus de 70%, Seto and Dhakal (2014)). Elles font aussi l'objet d'une attention particulière au niveau des pays, notamment pour répondre aux différents engagements pris lors de conférences internationales (par exemple, une réduction ou limitation des émissions de gaz à effet de serre des pays développés de 5,2% par rapport au niveau de 1990 était à atteindre d'ici à la période 2008-2012 selon les objectifs du Protocole de Kyoto). Les émissions de dioxyde de carbone doivent alors être précisément quantifiées afin de respecter ces accords internationaux. Dans ce contexte, les villes représentent donc un endroit stratégique d'étude afin de comprendre l'origine des émissions prédominantes et de proposer des mesures de réduction efficaces. Les Plans Climat mis en place dans un très grand nombre de villes du monde (essentiellement en Europe et aux États-Unis) ont permis de fixer des objectifs chiffrés pour les réductions d'émission. Par exemple, dans le cadre de son Plan Climat, la ville de Paris s'est engagée à réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 30% en 2020 et de 75% en 2050 par rapport à 2004. Cependant, il est nécessaire de réussir à vérifier l'efficacité des mesures prises. Des efforts sont actuellement déployés en ce sens par l'intermédiaire de projets de recherche focalisés sur les émissions urbaines (Paris, Los Angeles, Salt Lake City, Indianapolis, São Paulo). D'ailleurs, un projet international, appelé *Megacities Carbon project* (https://megacities.jpl.nasa.gov/portal/), a été développé autour des projets financés dans les mégapoles citées précédemment afin de surveiller les émissions de gaz à effet de serre des zones urbanisées (Pratt, 2012).

La meilleure estimation des émissions anthropiques qui existe actuellement est proposée par les inventaires d'émission. Ces derniers ont pour mission de recenser la nature et la quantité des polluants et gaz à effet de serre émis dans l'atmosphère. Ils permettent alors de quantifier les différentes sources d'émission et leur contribution respective dans le bilan global. Leurs estimations sont réalisées par secteur (résidentiel et tertiaire, transport routier, industrie manufacturière, etc) par combinaison des facteurs d'émission pour chaque secteur pris individuellement et calculés pour des situations types (par exemple, la quantité de CO_2 émise par kilomètre parcouru pour les automobiles et exprimée en grammes de CO_2 par km) et des indicateurs d'activités (par exemple, le nombre de véhicules en circulation). Cependant les données d'activités et facteurs d'émission ne rapportent pas forcément bien les conditions réelles d'émission. En conséquence, les incertitudes associées aux estimations des inventaires peuvent être assez élevées et atteindre plusieurs dizaines de pourcents par secteur (Rayner et al., 2010).

Paris se place dans ce contexte et ce sont les émissions parisiennes qui vont constituer le point central d'étude de ce travail de thèse. Avec près de 12 millions d'habitants en considérant la proche banlieue, Paris constitue la troisième mégapole en Europe géographique, derrière Moscou et Londres (Brinkhoff, 2015). D'après l'inventaire régional d'Airparif le plus récent au moment de cette étude (2010), les émissions de CO_2 anthropiques de la région Île-de-France représentent 13% des émissions de CO_2 anthropiques françaises (AIRPARIF, 2013). Ces émissions sont essentiellement attribuées au secteur résidentiel et tertiaire (à

hauteur de 43%) et au secteur trafic (à hauteur de 29%). Les incertitudes sur ces deux secteurs principaux sont estimées à environ 40% et sont plus élevées encore pour les autres secteurs. Cependant, les estimations des inventaires doivent être vérifiées de manière indépendante et les incertitudes sur les émissions régionales doivent être réduites afin d'estimer l'efficacité des mesures de réduction mises en place. Les travaux de recherche atmosphérique constituent une méthode d'étude alternative. C'est d'ailleurs dans ce contexte qu'a été conduit le premier projet européen de quantification des émissions urbaines de dioxyde de carbone, le projet CO_2-Megaparis (ANR-09-BLAN-0222-03, 2009-2013, http://co2-megaparis.lsce.ipsl.fr/index.html), qui a allié analyses d'observations de terrain et travaux de modélisation numérique.

Deux types d'étude ont été menées dans le cadre de CO_2-Megaparis afin de caractériser les émissions de l'agglomération parisienne. Elles s'appuient toutes les deux sur l'analyse des concentrations atmosphériques de différentes espèces afin de mieux comprendre leurs sources d'émission.

La première présentée ici a été proposée par Bréon et al. (2015) et fait appel aux outils de modélisation numérique. En combinant un modèle de transport atmosphérique à très haute résolution spatio-temporelle (2 km $\times$ 2 km, 1h), les données des inventaires d'émission (en tant qu'information à priori) et une description fine des conditions météorologiques, la méthode de modélisation inverse permet d'estimer les flux anthropiques et biogéniques de CO_2 qui minimisent les différences entre les concentrations mesurées et simulées mais aussi l'information à priori. Les résultats de cette étude soulignent la difficulté de prendre un compte un nombre restreint de sites de mesure et d'estimer les concentrations de CO_2 sur chacun des sites, notamment car il est délicat d'isoler le signal urbain local du signal atmosphérique total. L'étude de gradients de concentration entre des stations urbaines et péri-urbaines associée à une sélection selon les secteurs de vent dominants rendent les résultats plus satisfaisants. Le système d'inversion diminue l'écart entre les gradients de concentration calculés à partir des mesures et ceux modélisés. Cependant, l'utilisation des gradients réduit le nombre d'observations finalement prises en compte et les estimations des erreurs sont encore importantes (écarts-types de l'ordre de 2,5 ppm pour un signal dont l'amplitude est de l'ordre de 10-20 ppm). Finalement, malgré l'utilisation d'un modèle à méso-échelle et de résolutions spatiale et temporelle fines, les premières inversions à une échelle régionale montrent encore des lacunes qui impliquent de développer d'autres méthodes basées par exemple sur l'analyse d'observations afin d'obtenir une meilleure compréhension des sources pour ensuite permettre d'affiner le système d'inversion.

La seconde approche (mais qui a été la première réalisée chronologiquement) repose sur l'analyse de mesures acquises à Paris pendant l'hiver 2010 (Lopez et al., 2013) dans le cadre du projet européen MEGAPOLI (*Megacities : Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation*, http://megapoli.dmi.dk/). Les concentrations de monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2), oxydes d'azote (NO_x) et des isotopes 13 et 14 du carbone dans le CO_2 ont été examinées. La variabilité des concentrations de ces espèces et de leurs isotopes nous renseigne sur les différents processus d'émission. Les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) essentiellement constitués d'hydrocarbures, sont utilisés pour la plupart des sources

d'énergie actuelles. Lorsqu'un hydrocarbure est brûlé en présence d'air, il forme idéalement de l'eau et du dioxyde de carbone. Or, ces combustions ne sont en pratique jamais complètes et d'autres espèces sont co-émises simultanément. L'analyse complémentaire des rapports entre le dioxyde de carbone et ces autres traceurs de combustion (par exemple CO et NO_x dans l'étude de Lopez et al. (2013)) se révèle aussi utile pour obtenir des informations sur les secteurs d'émission prédominants. En effet, lors des combustions incomplètes, le CO_2 est émis conjointement avec ces espèces dans des proportions caractéristiques du secteur d'émission. Ces rapports peuvent donc représenter des indicateurs de ces différents secteurs. L'étude de Lopez et al. (2013), réalisée dans le cadre des projets MEGAPOLI et CO_2-Megaparis, a été pionnière dans la caractérisation des émissions parisiennes.

Cependant, les résultats novateurs de l'étude de Lopez et al. (2013) soulèvent certaines limitations. Les émissions urbaines locales induisent un accroissement de la concentration d'une espèce donnée par rapport à un signal dit de fond. Ce dernier correspond à la concentration qui serait mesurée en l'absence de l'agglomération étudiée. Il est alors nécessaire de corriger le signal mesuré par un signal de fond approprié. Lopez et al. (2013) ont choisi d'utiliser les données acquises sur un site géographiquement éloigné de Paris (à plus de 1000 km). L'avantage d'un tel site est de ne pas être influencé par les sources locales. En revanche, du fait de leur distance géographique, la différence entre le site étudié et le site de fond ne caractérise pas uniquement le signal urbain, mais celui compris entre les deux sites. La première limitation porte donc sur ce signal de fond dont la caractérisation doit être améliorée afin de permettre d'isoler le signal urbain local étudié.

Les mesures isotopiques et particulièrement les mesures en radiocarbone ($\Delta^{14}CO_2$) sont l'outil idéal pour distinguer les contributions d'origine fossile et biogénique. En effet, les combustibles fossiles n'en contiennent pas alors que les autres isotopes sont présents (isotopes 12 et 13 du carbone). Le rapport entre les teneurs en isotopes 14 et 12 du carbone diminue alors à proximité des sources d'émission anthropiques. Cependant, l'acquisition des mesures de radiocarbone s'effectue par prélèvement d'air par flacon, procédure contraignante à mettre en place, et leur analyse est assez onéreuse à réaliser. Cela limite le nombre de mesures acquises, qui ne sont finalement peut-être pas suffisantes pour rendre les analyses statistiquement robustes et représentatives. L'étude présentée par Lopez et al. (2013) comprend une dizaine de ces mesures (non successives) et l'analyse se fonde en partie sur des études de corrélation impliquant moins de cinq points. Cela rend alors difficile l'interprétation en tant que sectorisation moyenne. Dans la configuration idéale, ces mesures doivent être plus nombreuses.

Enfin, la comparaison entre les résultats obtenus à partir des observations et les estimations des inventaires doit être réalisée avec précaution, notamment en ce qui concerne les unités des grandeurs considérées. Après révisions[2], les résultats proposés par l'étude de Lopez et al. (2013) ne sont pas en très bon accord avec ceux proposés par les inventaires (différences entre 28 et 43%). La comparaison nécessite d'être affinée en considérant les configurations les plus pertinentes.

L'étude pionnière de Lopez et al. (2013) a ainsi conduit à de nouvelles pistes à approfondir

[2]Les chiffres comparés dans cet article n'étaient pas présentés dans les mêmes unités. La comparaison a donc été corrigée en convertissant les résultats dans les unités appropriées.

pour la caractérisation des émissions parisiennes et plus généralement urbaines. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. Cette thèse a eu pour objectif principal d'améliorer la quantification de secteurs d'émission de CO_2 de l'agglomération parisienne donnés par les inventaires actuels. Afin de développer des méthodes indépendantes des inventaires d'émission existants, nous avons choisi d'appuyer notre travail sur des mesures de concentration acquises dans l'agglomération parisienne. L'aspect novateur de notre étude repose sur l'analyse conjointe des COV et du CO_2 pour améliorer la sectorisation des émissions de CO_2 à Paris. Pour cela, nous avons mis en place des campagnes de mesure afin d'acquérir de nouvelles données mais nous avons aussi utilisé les mesures acquises lors de la campagne hivernale de 2010 de projet MEGAPOLI (Lopez et al., 2013). De ces mesures, il a tout d'abord été nécessaire de réussir à isoler le signal local de la ville : comment définir alors un signal de fond approprié à la ville ? Ensuite, la description proposée par les inventaires est organisée par secteur d'émission : étudier chacun des secteurs d'émission prédominants séparément permettrait-il de réussir à les identifier en atmosphère libre ? Sachant que les rapports de concentration entre le CO_2 et les espèces co-émises semblent être un moyen de distinguer l'origine des émissions anthropiques, quelle méthodologie de détermination de ces rapports pourrait être utilisée pour obtenir des rapports représentatifs des émissions parisiennes ? Et finalement, pour en revenir à la question initiale, comment combiner les rapports obtenus pour chaque source et à ceux mesurés en atmosphère libre pour estimer les contributions relatives de chaque secteur et les comparer à celles proposées par les inventaires d'émission ?

Afin de répondre à ces questions, ce travail s'est articulé en trois grands axes.

Dans un premier temps, nous avons choisi de caractériser les émissions des secteurs prédominants à Paris (trafic routier, secteur résidentiel et tertiaire). Nous nous sommes intéressés à la caractérisation des émissions du trafic routier. Il n'a en revanche pas été possible d'analyser les émissions résidentielles (en particulier celles liées au chauffage) pendant la durée de la thèse.
Une campagne de mesure a été réalisée dans le tunnel de Thiais (en proche banlieue parisienne) en octobre 2012. Nous avons mis en place une approche multi-espèces (CO_2, CO, NO_x, Composés Organiques Volatils (COV)) afin de mettre à profit les caractéristiques des différents traceurs de combustion. Pour l'analyse des mesures acquises dans le tunnel routier, une première définition du signal de fond et une méthode d'évaluation des rapports de concentration entre espèces ont été proposées. Cette analyse a permis d'améliorer la connaissance de ce secteur d'émission et de tester les estimations de l'inventaire d'Airparif. Nous avons d'ailleurs proposé des pistes permettant d'expliquer les différences significatives trouvées entre les rapports obtenus à partir des observations et ceux proposés par l'inventaire le plus récent (disponible au moment de l'étude).

Dans un deuxième temps, nous avons voulu tirer parti des informations obtenues sur les émissions du trafic routier pour analyser les mesures en atmosphère libre. Des mesures de concentration de différents traceurs ont été acquises entre février 2013 et juin 2014 au centre et en périphérie de Paris. Nous avons défini le signal de fond le plus pertinent pour l'analyse de ces mesures. Nous avons développé une nouvelle méthode de détermination des rapports de concentration qui utilise les augmentations de concentration significatives observées lors des épisodes météorologiques à faible vitesse de vent. L'utilisation de plusieurs séries de mesures

(différents sites instrumentés, longue période de temps considérée) a permis de documenter les évolutions spatiale et saisonnière des rapports obtenus.

Dans un troisième temps, nous avons utilisé les mesures isotopiques acquises au centre de Paris pour évaluer les contributions d'origine fossile et biogénique en automne 2013 et confronter les résultats à ceux de l'étude de Lopez et al. (2013). L'analyse des mesures isotopiques a pu être perfectionnée par rapport à cette étude notamment grâce à la nouvelle méthode de détermination des rapports que nous avons développée et à la combinaison de nombreux traceurs. Cependant, de nombreuses limites persistent quant à l'analyse de ces données et les incertitudes sur les résultats sont encore importantes. Pourtant, les résultats obtenus à l'issue de cette étude isotopique ont pu être confrontés à ceux obtenus dans le tunnel routier et en air ambiant à Paris. Les accords satisfaisants entre ces différentes démarches ont permis de soutenir la pertinence de ces méthodes pour la caractérisation des signaux urbains moyens.

À l'issue de cette démarche scientifique, nous avons été en mesure d'améliorer notre connaissance des émissions de dioxyde de carbone de l'agglomération parisienne mais aussi de documenter des rapports entre espèces co-émises pour les émissions du trafic routier et en air ambiant. Cette démarche pourra d'ailleurs être également appliquée à des séries de mesures urbaines collectées dans d'autres villes.

Première partie

Présentation générale

CHAPITRE

I

Le dioxyde de carbone dans le système climatique

Le dioxyde de carbone a été identifié au XVII^{e} siècle par le hollandais Jean-Baptiste Van Helmont (Borvon, 2013) en remarquant que pendant la combustion du charbon un « esprit sauvage nommé gas » est libéré. Ce « gas sylvestre » est ensuite associé à une multitude d'observations en se dégageant de la fermentation du vin, du pain qui lève, de la poudre à canon qui s'enflamme mais, aussi en étant responsable des suffocations des ouvriers dans les mines.

Lavoisier, assisté d'autres éminents scientifiques, présente en avril 1787 à l'Académie des sciences la nouvelle *Méthode de Nomenclature Chimique* dans laquelle est mentionné pour la première fois le lien entre ce « gas » et la matière charbonneuse. L'acide carbonique passe alors dans le langage courant et sa formation à partir d'éléments simples (carbone et oxygène) est connue. Ce n'est finalement qu'au XX^{e} que le nom dioxyde de carbone sera utilisé.

La molécule de dioxyde de carbone est constituée d'un atome de carbone (C) et de deux atomes d'oxygène (O) et possède une structure chimique linéaire : CO_2. Sous les conditions de température et de pression qui règnent dans l'atmosphère terrestre, il se présente sous forme gazeuse.

1 Le dioxyde de carbone atmosphérique, un gaz contribuant activement à l'effet de serre

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz naturellement présent dans l'atmosphère à l'état de trace (0,04% de la masse atmosphérique). Malgré ses teneurs relativement faibles dans l'atmosphère, le dioxyde de carbone a la capacité d'absorber le rayonnement infrarouge émis par le système terrestre et contribue significativement à l'effet de serre naturel (deuxième gaz contribuant à l'effet de serre derrière la vapeur d'eau). Cet effet est un mécanisme indispensable à la vie sur la Terre. En effet, une atmosphère terrestre privée d'effet de serre impliquerait une température de surface de -18°C, l'eau ne serait présente qu'à l'état de glace et aucune vie ne serait possible. L'effet de serre permet alors de conserver la température moyenne de la surface de la Terre à environ 16°C.

Cependant, l'injection toujours plus importante de dioxyde de carbone d'origine anthropique implique une augmentation de sa concentration atmosphérique, perturbant alors l'équilibre radiatif global de la Terre. Le forçage radiatif est la grandeur utilisée pour quantifier la variation dans l'équilibre énergétique de la Terre causée par un changement extérieur (par exemple une modification de la concentration des gaz à effet de serre) et relativement à l'année 1750 (époque pré-industrielle) (GIEC, 2013). Un forçage radiatif positif (ou négatif) s'interprète comme un réchauffement (refroidissement) de l'atmosphère terrestre. La figure I.1 présente la contribution des concentrations des principaux gaz à effet de serre et d'autres paramètres au forçage radiatif total pour l'année 2011 (tirée de GIEC, 2013). Cette figure montre que la majorité de la perturbation anthropique du forçage radiatif total est attribuée à l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone. La contribution du dioxyde de carbone est estimée à 1,82 [1,63 à 2,01] W.m^{-2} sur un total (pour tous les gaz à effet de serre confondus) de 2,83 [2,54 à 3,12] W.m^{-2}. D'après le dernier rapport du GIEC[1], depuis 15 ans, le dioxyde de carbone est le facteur dominant de l'augmentation du forçage radiatif des gaz à effet de serre. Cette augmentation des concentrations du dioxyde de carbone dans l'atmosphère est très fortement liée au fait que les émissions anthropiques ne sont pas suf-

[1] Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat

fisamment contrebalancées par le stockage dans l'océan et la biosphère terrestre. L'effet de serre additionnel induit pourrait entraîner des conséquences néfastes pour le système Terre et les populations qui y vivent avec des modifications du climat, un réchauffement de la température de surface de la Terre (d'après GIEC (2013), très probablement supérieur à 2°), une élévation du niveau des océans (très probablement supérieure à 30 cm (GIEC, 2013)) ou encore l'augmentation de la fréquence des événements météorologiques extrêmes.

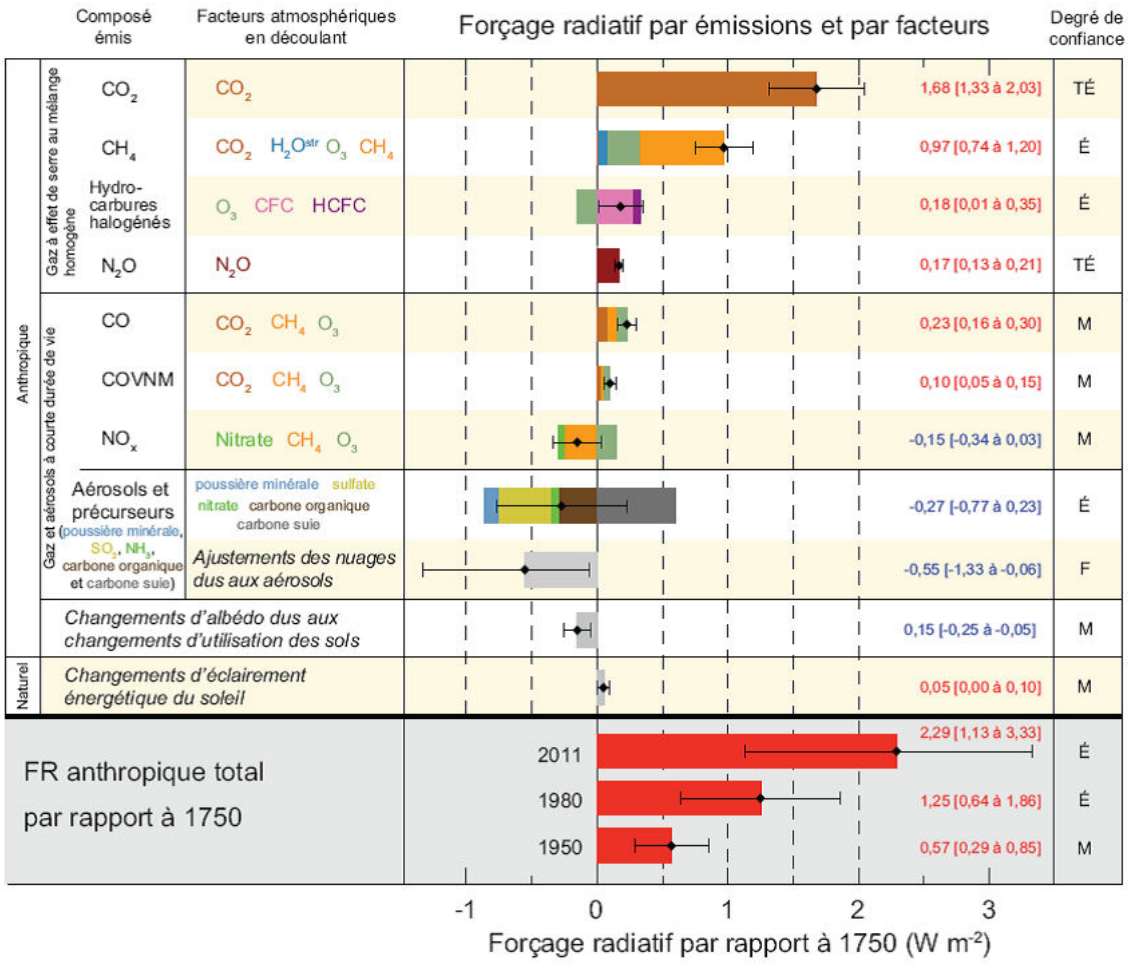


FIGURE I.1: Forçage radiatif anthropique des principaux constituants de l'atmosphère (gaz à effet de serre, aérosols, gaz à courte durée de vie) pour la période 1750–2011 (tiré de GIEC, 2013). Les incertitudes (intervalle de confiance de 5 à 95%) sont spécifiées en lignes pleines.

Ces conséquences pourraient alors perturber nos sociétés, les systèmes économiques qui y sont liés et les santés publiques. C'est donc pour limiter les conséquences d'un possible réchauffement climatique que les pays parties de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) ont inclus ces problématiques dans les discussions politiques. Les négociations internationales ont commencé en 1992 avec le traité de Rio, premier traité visant à éviter les impacts anthropiques sur le climat. Mais c'est le protocole de Kyoto en 1997 qui constitue la pièce maîtresse de la Convention des Nations Unies en explicitant les objectifs et les moyens mis en œuvre afin de réduire les émissions de quarante pays industrialisés d'au moins 5% sur la période 2008-2012 par rapport à 1990. Cependant,

ce protocole a dû faire face à certaines limitations (limité dans le temps à 2012, contraintes géographiques en étant adressé aux pays considérés comme industrialisés au moment de la rédaction du protocole). Depuis, les accords adoptés lors des différentes conférences (Cancun en 2010, Durban en 2011, Doha en 2012, Varsovie en 2013, Lima en 2014) ont permis de continuer et compléter les efforts mis en place précédemment en instaurant de nouvelles institutions et moyens de lutte. Elles ont aussi permis de poser les fondations nécessaires des modalités du futur accord pour le régime climatique post-2020 qui devrait être signé en décembre 2015 lors de la conférence des parties à Paris et qui devrait tenir compte des émissions des plus grands pays émetteurs.

2 Le cycle du carbone

Comme l'augmentation du dioxyde de carbone a très probablement un impact non négligeable sur le système atmosphérique (GIEC, 2013), il est essentiel de bien en connaître les sources, les puits et les échanges entre les différents réservoirs (atmosphère, océans et biosphère océanique et continentale). Ces derniers constituent le cycle du carbone et le dioxyde de carbone en est le principal acteur. Une représentation schématique du cycle général du carbone est proposée sur la figure I.2.

Le stock de carbone dans les principaux réservoirs est exprimé en pétagrammes de carbone (1 PgC = 10^{15} gC) et les flux de carbone échangé par an en pétagrammes par an (PgC.an^{-1}). Le réservoir océanique est bien plus conséquent (environ 38 000 PgC) que celui de la biosphère continentale (somme de la biosphère terrestre et des sols, environ 4 000 PgC) et de l'atmosphère (environ 589 PgC). Ces réservoirs sont les lieux d'échanges naturels de quantités importantes de carbone. Nous nous intéressons ici principalement aux échanges avec l'atmosphère. Les flèches noires représentées sur la figure I.2 correspondent aux flux estimés pour la période précédant l'ère industrielle. Les flèches rouges représentent les perturbations de ce cycle du carbone depuis 1750 (début de l'ère industrielle). Avant la révolution industrielle, les quantités de dioxyde de carbone naturellement émis étaient globalement éliminées par les puits de carbone naturels (réservoir océanique et biosphère continentale essentiellement). Le cycle du carbone était alors globalement en équilibre. Néanmoins, ce cycle naturel a été perturbé depuis le début de l'ère industrielle, notamment avec l'importance des émissions anthropiques issues de l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole) et des changements d'usage des sols. Le dioxyde de carbone émis en excès dans l'atmosphère n'est alors pas complètement compensé par les puits de carbone et une fraction s'accumule dans l'atmosphère (avec un taux moyen de croissance de 4 PgC.an^{-1}), conduisant alors à un déséquilibre du cycle du carbone et une augmentation de sa concentration atmosphérique. La section suivante présente les variations de la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone depuis 800 000 ans à aujourd'hui.

3 Variations de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone

La concentration atmosphérique de dioxyde de carbone a continuellement évolué depuis la formation de la Terre. L'analyse des bulles d'air piégées dans les carottes de glaces prélevées en Antarctique permet de reconstruire l'évolution de la concentration en dioxyde de

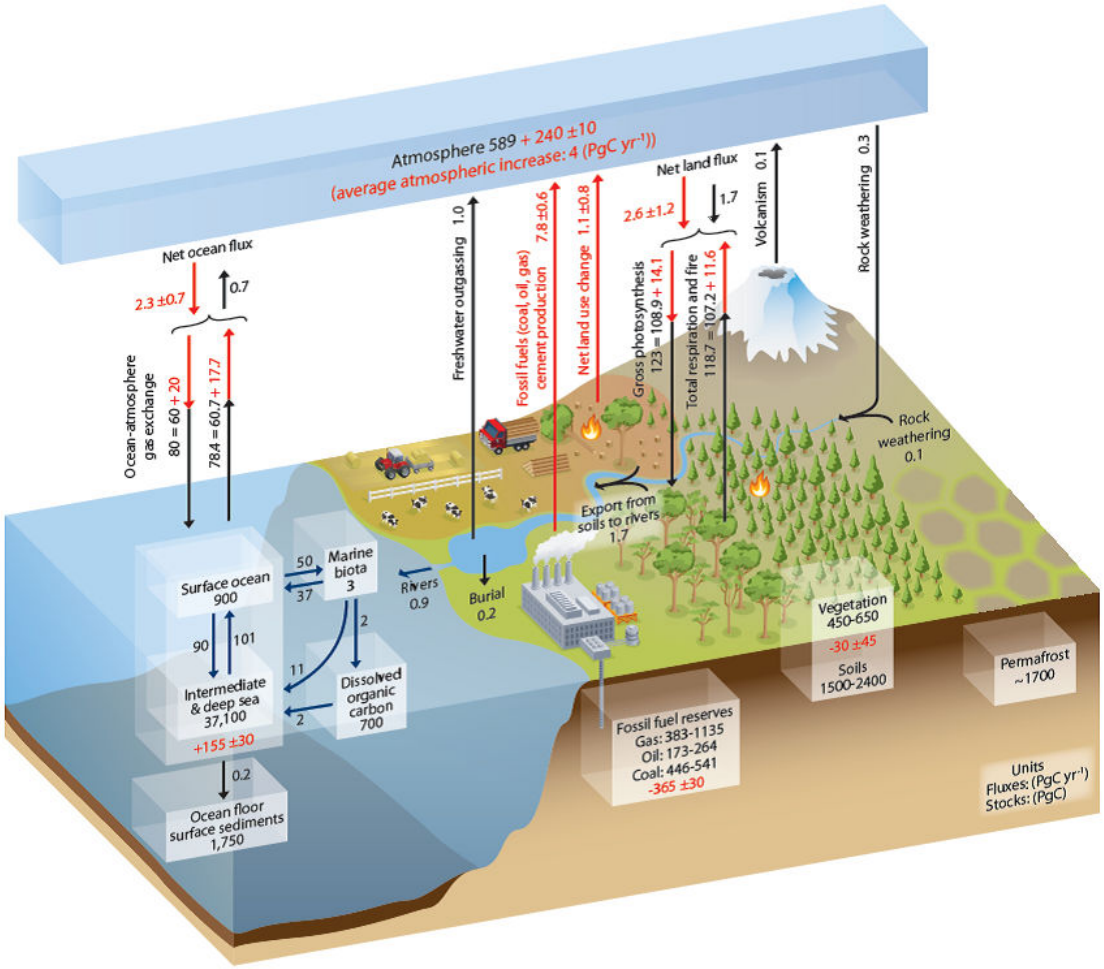


FIGURE I.2: Représentation schématique du cycle du carbone. Les chiffres représentent les flux annuels (en PgC.an^{-1}). Les flèches noires et les chiffres associés correspondent aux flux estimés pour la période précédant l'ère industrielle. Les flèches rouges et les chiffres associés indiquent les flux anthropiques moyennés sur la période 2000-2009 (tiré de Ciais et al., 2013).

carbone depuis 800 000 ans (Lüthi et al., 2008). D'après la figure I.3, nous remarquons que la concentration du dioxyde de carbone a varié significativement au cours des différentes périodes glaciaires et inter-glaciaires. Avant 420 000 ans, les valeurs de dioxyde de carbone interglaciaire ont évolué entre 240 et 260 ppm ; après cette date, elles ont évolué plutôt entre 270 et 290 ppm (Lüthi et al., 2008).

En se focalisant sur l'Holocène, la dernière période interglaciaire qui a débuté il y a 11 700 ans, nous remarquons une forte augmentation de la concentration du dioxyde de carbone à partir de 1750, début de l'ère industrielle, qui marque l'entrée dans l'Anthropocène avec le début de l'introduction importante dans l'atmosphère d'émissions anthropiques (figure I.4). En 1750, la concentration en dioxyde de carbone était de l'ordre de 280 ppm.

D'après le dernier rapport du GIEC (GIEC, 2013), la concentration atmosphérique de di-

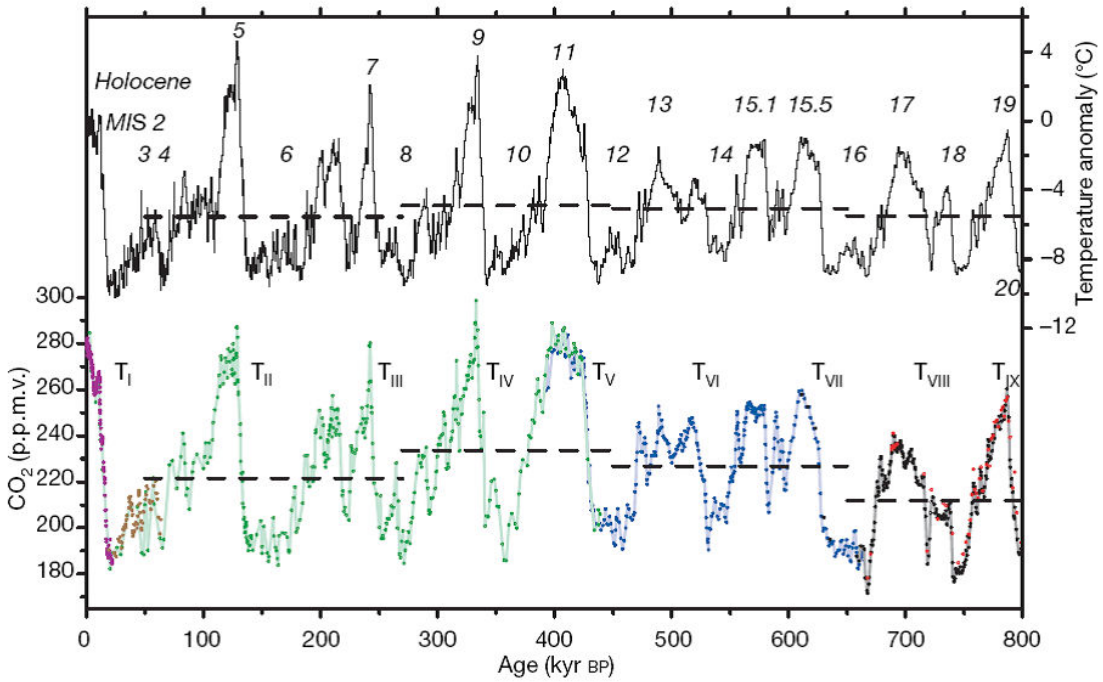


FIGURE I.3: Série temporelle de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone (en ppm) au cours des 800 000 dernières années. Les concentrations sont déduites de l'analyse de bulles d'air capturées dans des carottes de glaces prélevées en Antarctique (tiré de Ciais et al., 2013).

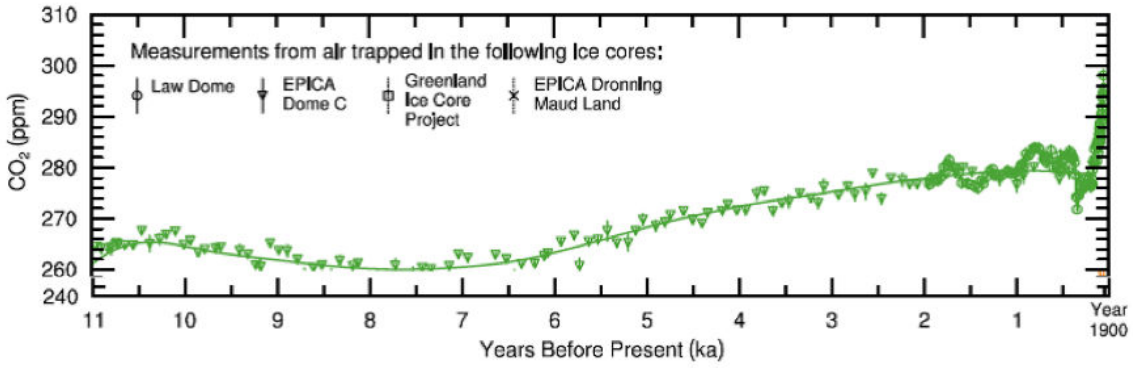


FIGURE I.4: Série temporelle de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone (ppm) au cours de l'Holocène. Les concentrations sont déduites de l'analyse de bulles d'air capturées dans des carottes de glaces prélevées en Antarctique (tiré de Ciais et al., 2013).

oxyde de carbone a augmenté de près de 40% depuis le début de l'ère industrielle en passant d'environ 280 ppm en 1750 à 391 ppm en 2011. L'augmentation est encore plus marquée depuis le XX^{e} siècle et en particulier depuis la décennie 1950 (GIEC, 2013). D'ailleurs, depuis 1957, l'évolution de la concentration de dioxyde de carbone est connue avec une très grande précision grâce aux mesures atmosphériques acquises en continu dans des stations instrumen-

tées comme celle de Mauna Loa à Hawaï (États-Unis). L'agence fédérale américaine NOAA[2] (http://www.esrl.noaa.gov/gmd/) répertorie et analyse les mesures de cette station. La figure I.5 montre les concentrations de dioxyde de carbone mesurées à Mauna Loa depuis le milieu du XX^{e} siècle jusqu'à juillet 2015. Cette figure illustre clairement la forte augmentation de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone, qui est passée d'environ 315 ppm dans les années 1950 et qui atteint aujourd'hui (août 2015) 399 ppm (Tans and Keeling, 2015).

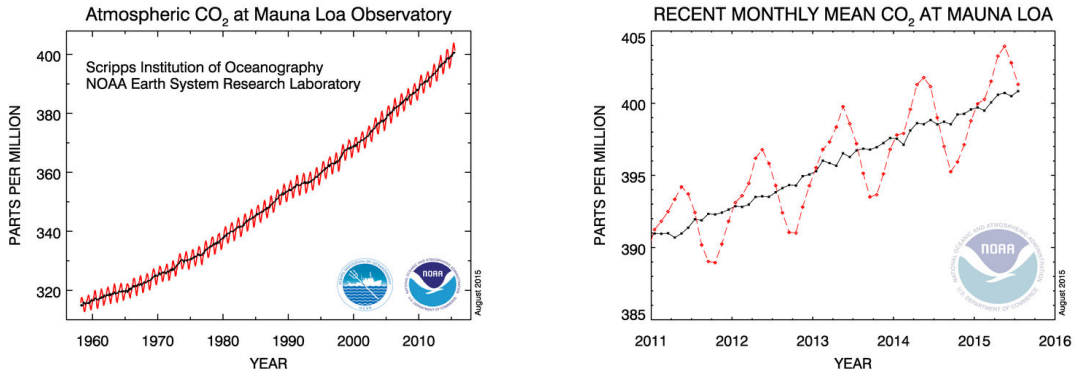


FIGURE I.5: Séries temporelles de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone (ppm) issues des mesures acquises à Mauna Loa depuis 1957 (tiré de Tans and Keeling, 2015).

L'augmentation semble avoir été régulière au cours de ces 50 dernières années mais si nous nous intéressons au taux de croissance annuel de la concentration en dioxyde de carbone, nous pouvons noter une variabilité interannuelle (figure I.6). Le taux de croissance annuel a évolué d'une année sur l'autre, entre 0.3 (1964) et 3 ppm.an^{-1} (1998), mais est toujours resté positif (ce qui est synonyme d'une constante augmentation du dioxyde de carbone atmosphérique). Cette variabilité s'explique majoritairement par de fortes anomalies climatiques (éruptions volcaniques, phénomènes El Niño/La Niña). En s'intéressant aussi à la variabilité décennale de ce taux de croissance, nous notons une tendance plus nette avec une augmentation continue, le taux le plus élevé étant obtenu pour la décennie 2000-2010 (figure I.6). Ces augmentations sont principalement attribuées aux activités anthropiques, et notamment à l'utilisation des combustibles fossiles (GIEC, 2013).

4 Conclusions du chapitre

Le dioxyde de carbone joue un rôle crucial dans le système climatique terrestre de par son effet de serre et son impact sur l'équilibre radiatif. Il est alors nécessaire d'améliorer la connaissance des processus contribuant à son augmentation ou sa diminution dans l'atmosphère pour, entre autres, comprendre son évolution depuis des siècles et aussi anticiper celle des siècles à venir. Cependant, les incertitudes sur le cycle général du carbone sont encore importantes, notamment du fait d'une connaissance insuffisante des émissions anthropiques à l'échelle régionale. En effet, les émissions de dioxyde de carbone à l'échelle mondiale sont

[2] *National Oceanic and Atmospheric Administration*

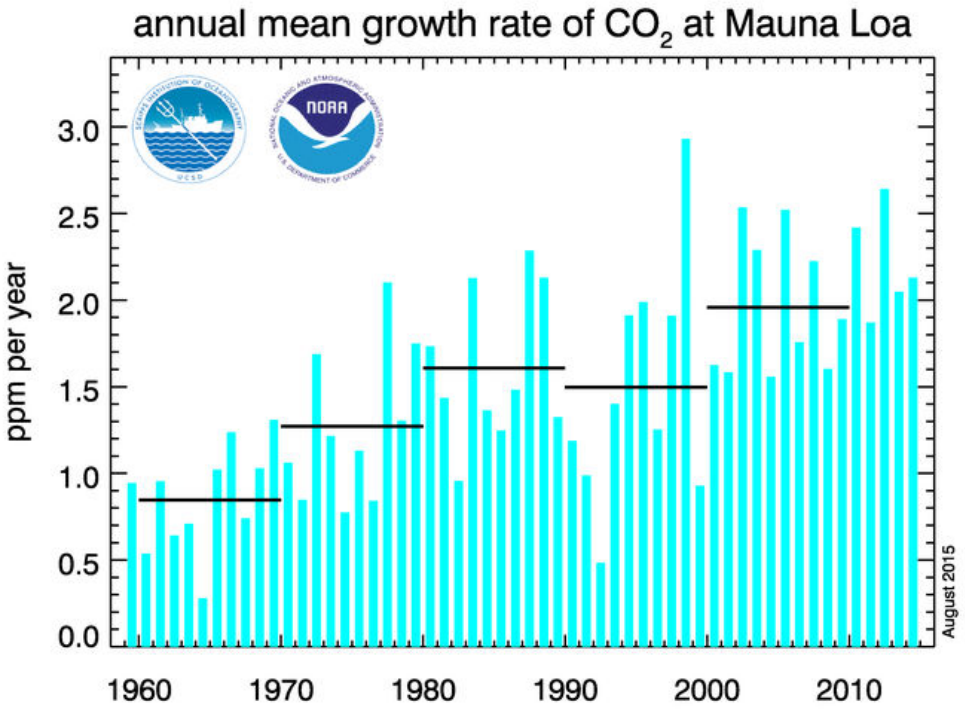


FIGURE I.6: Évolution du taux de croissance moyen annuel du dioxyde de carbone depuis 1957 à Mauna Loa. Les moyennes de ces taux de croissance par décennie sont représentées par les lignes noires horizontales (de 1960 à 1969, de 1970 à 1979, etc) (tiré de Tans and Keeling, 2015).

plutôt bien connues, représentées et modélisées, grâce notamment à la longue durée de vie de cette espèce (il ne suffit finalement que de considérer des données moyennes). En revanche, l'échelle régionale exige une connaissance précise des sources et des puits, de leur localisation et une bonne estimation des quantités échangées.

L'influence des activités humaines est clairement mise en évidence aujourd'hui dans l'augmentation de la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone. La réduction des incertitudes sur le cycle du carbone passe alors par une meilleure quantification des émissions anthropiques, notamment dans les zones urbanisées, qui constituent une source significative d'émission (Duren and Miller, 2012). Le chapitre suivant s'intéresse à l'impact des villes sur la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone.

CHAPITRE

II

Influence des zones urbanisées sur la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone

Sommaire

1 Le dioxyde de carbone atmosphérique, un gaz contribuant activement à l'effet de serre 10
2 Le cycle du carbone 12
3 Variations de la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone 12
4 Conclusions du chapitre 15

Comme présenté au chapitre I, l'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone est très probablement liée à l'action de l'homme (GIEC, 2013). D'après l'Agence Internationale de l'Énergie (IAE, 2008), environ 75% du dioxyde de carbone d'origine fossile provient des zones urbanisées.

Ce chapitre discute de l'impact des émissions des zones urbanisées sur la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone. La section 1 présente le rôle des villes et des populations urbaines sur l'augmentation de la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone et permet de mettre en évidence l'intérêt de les étudier. Ce travail de thèse s'est focalisé sur Paris et son agglomération. La section 2 présente un état des connaissances des mesures et émissions du dioxyde de carbone à Paris depuis les premières mesures au XIX^{e} siècle jusqu'aux dernières estimations de l'inventaire régional d'Airparif. Enfin, la section 3 expose les différentes approches atmosphériques qui ont été utilisées jusqu'ici afin d'étudier les signaux urbains à Paris.

1 Rôle des zones urbanisées dans l'augmentation de la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone et intérêt de les étudier

Au milieu de l'année 2015, la population mondiale est estimée à environ 7,27 milliards de personnes (USCB, 2015). D'après les estimations des Nations Unies (UN, 2014a), la population augmentera de plus de 30% d'ici à 2050 pour atteindre 9,6 milliards de personnes. Dans le même temps, la part de la population résidant en ville a elle aussi augmenté, passant de 746 millions en 1950 à 3,9 milliards de personnes en 2014 (UN, 2014b). La population urbaine représente donc près de 54% de la population mondiale aujourd'hui et atteindra 67% en 2050 (UN, 2014b).

Dans la plupart des pays dits développés de l'Europe Occidentale, d'Amérique du Nord, ainsi qu'en Australie et en Nouvelle-Zélande, près de 80% de la population vit déjà en zone urbaine. D'après les Nations Unies, la population urbaine de ces zones géographiques n'augmentera que très modestement de 1 milliard en 2011 à 1,1 milliard en 2050 (UN, 2014b). En revanche, les pays en voie de développement, particulièrement en Afrique et Asie, connaîtront une augmentation importante de leur population urbaine en passant de 2,7 milliards en 2011 à 5,1 milliards en 2050. Cela signifie alors que la portion supplémentaire de population urbaine sera essentiellement concentrée dans les pays en développement (et particulièrement en Chine et en Inde).

La distribution de la population mondiale n'est pas répartie proportionnellement en fonction de la taille des différentes villes. Actuellement, la moitié de la population urbaine vit dans des villes de moins de 500 000 habitants et 10% dans des villes dont la population est comprise entre 500 000 et un million d'habitants. Finalement, plus de 60% de la population urbaine est concentrée dans des villes de moins d'un million d'habitants. D'ici à 2025, cet équilibre se renversera et les villes d'un million d'habitants ou plus accueilleront près de 50% de la population urbaine mondiale (UN, 2014b). Les grandes agglomérations de plus de 10 millions d'habitants, appelées « mégapoles », suivront cette même dynamique. En 2014, 28 mégapoles étaient recensées dans le monde et d'ici 2030, nous en dénombrerons 41 (UN, 2014b).

Cette tendance marquée à l'industrialisation et l'urbanisation est en fort lien avec l'augmentation de la concentration atmosphérique de gaz à effet de serre discutée dans le chapitre I. La figure II.1 montre que, d'après les estimations de l'inventaire d'émission EDGAR 2009 (Duren and Miller, 2012), la distribution des émissions anthropiques de gaz à effet de serre est principalement répartie autour des grandes zones urbanisées et fortement industrialisées, notamment autour des mégapoles. La contribution de ces zones au bilan global des émissions se trouve au cœur des recherches actuelles. D'après Seto and Dhakal (2014), ces zones sont responsables de plus de 70% des émissions mondiales de dioxyde de carbone d'origine fossile. Ces fortes émissions sont notamment dues aux importantes consommations énergétiques des villes (utilisation des combustibles fossiles pour le chauffage résidentiel, les transports, ...). L'urbanisation croissante ne favorise donc pas une diminution des émissions.

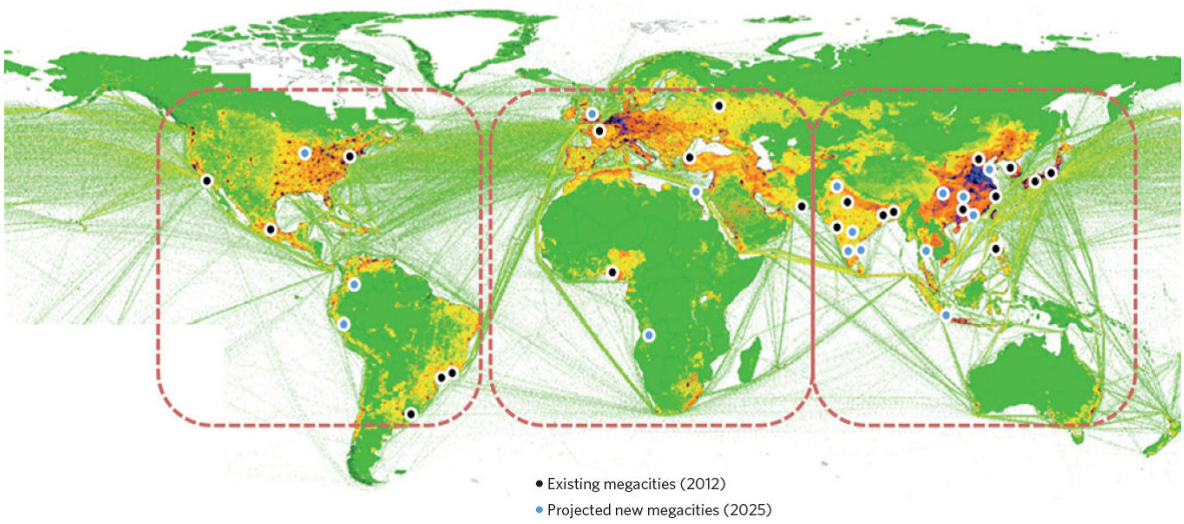


FIGURE II.1: Carte représentant les estimations de distribution et d'intensité des sources d'émission de gaz à effet de serre issues de l'inventaire d'émissions anthropiques de gaz à effet de serre en équivalent dioxyde de carbone EDGAR v.4.0 (résolution spatiale : 10 km). Les zones urbaines sont représentées en orange, rouge et noir. Les couleurs sombres repèrent les émissions importantes des zones urbaines et fortement industrialisées. (tiré de Duren and Miller, 2012).

Dans ce contexte, et dans le but de mettre en place des stratégies réalistes et efficaces de diminution des gaz à effet de serre, une connaissance approfondie des émissions des villes mais aussi des dynamiques urbaines (étude de la couche limite par exemple comme dans Pal et al. (2012)) est nécessaire. Les mesures *in situ* de la concentration de dioxyde de carbone ainsi que la quantification des contributions des sources principales d'émission dans différentes villes peuvent aider à comprendre comment et pourquoi les émissions varient et de quelle façon il serait possible de les réduire (Bulkeley and Betsill, 2005). Cette meilleure connaissance des processus d'émission peut constituer le socle de base pour le développement de nouveaux outils de surveillance, de prédiction mais aussi d'évaluation des stratégies de réduction des émissions et de développement durable.

L'agglomération parisienne se place dans ce contexte et constitue le point d'intérêt principal de ce travail de thèse.

2 État des connaissances des mesures et des émissions de dioxyde de carbone à Paris

La ville de Paris et sa banlieue constituent la 3^{e} mégapole européenne, après Londres et Moscou, et la plus grande agglomération française. En prenant en compte la banlieue, nous dénombrons environ 12 millions d'habitants. La densité de population est l'une des plus élevées d'Europe avec 21 347 habitants par km^2 (INSEE, 2014). Des mesures de dioxyde de carbone (et d'autres polluants atmosphériques) ont été acquises dans le centre de Paris depuis la deuxième moitié du XIX^{e} siècle jusqu'à l'aube de la première guerre mondiale (cf. section 2.1). Plus récemment, le premier projet européen à s'intéresser à la quantification des émissions urbaines de dioxyde de carbone a permis de développer un réseau d'observations à travers la ville et d'étudier plus en détail ces émissions (projet CO_2-Megaparis, cf. section 2.2). Mais finalement, la description la plus détaillée que nous possédons actuellement sur les émissions parisiennes et leur sectorisation est proposée par l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif, l'agence de qualité de l'air de la région Île-de-France (cf. section 2.3).

2.1 Mesures historiques

L'Observatoire de Montsouris (dans le parc de Montsouris, dans le 14^{e} arrondissement de Paris) a été créé en 1869 et a été le premier à réaliser des mesures d'analyse chimique de l'air à Paris. Ces mesures sont recensées dans les *Annuaires et annales de l'Observatoire de Montsouris* (Lévy, 1876, 1900).

Albert Lévy, en tant que responsable des analyses chimiques, a été le premier à développer les mesures de qualité de l'air en région parisienne. Dès 1876, il a recensé les mesures des teneurs atmosphériques en dioxyde de carbone, ammoniac et ozone. Ces mesures n'ont été que très peu exploitées jusqu'ici alors qu'elles constituent une base de données de référence intéressante, particulièrement dans le cadre des problématiques et préoccupations environnementales.

Le dioxyde de carbone est le gaz qui a fait l'objet du suivi le plus important. Les mesures quotidiennes ont commencé en 1876 et se sont achevées en 1910. La concentration atmosphérique du dioxyde de carbone a été déterminée par dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air grâce au dispositif présenté sur la figure II.2 une fois par jour (à midi). Les moyennes hebdomadaires et mensuelles sont présentées (sous forme de tableaux) dans les recueils de Lévy (1876, 1900) et interprétées brièvement en fonction des données météorologiques (par exemple la direction du vent), des saisons ou des sources connues d'acide carbonique à Paris (par exemple, dans le recueil de l'année 1888, les sources mentionnées sont « la combustion dans les foyers, la respiration de l'homme et des animaux, la destruction spontanée des matières organiques »).

En 1891, les techniques de mesures ont été améliorées et ont permis des prélèvements plusieurs fois par jour (une comparaison jour/nuit a notamment été proposée). De plus, de nouveaux endroits au centre de Paris ont été instrumentés : la place Saint-Gervais ou un égout (au croisement du boulevard de Sébastopol et de la rue de Rambuteau). La comparaison des données entre le site du parc Montsouris (en périphérie du centre de la ville) et celui de la place Saint-Gervais (en plein centre de Paris) est intéressante et est présentée sur la figure II.3. L'incertitude sur ces mesures était estimée à 2 ppm. L'analyse de l'auteur spécifie que la

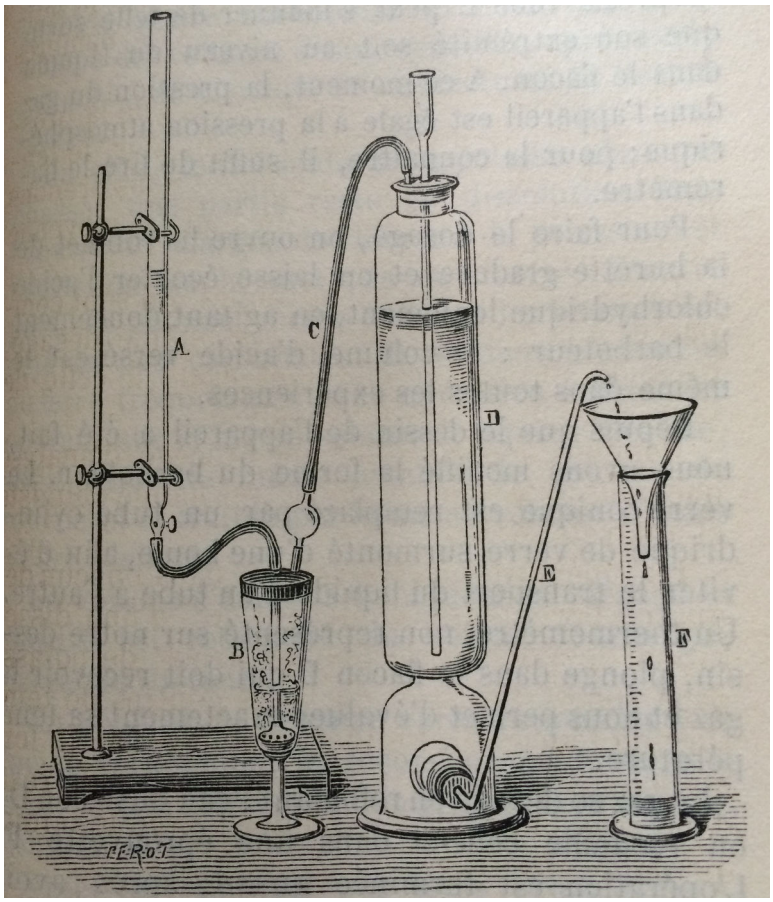


FIGURE II.2: Dispositif permettant le dosage de l'acide carbonique, utilisé à l'Observatoire de Montsouris de 1879 à 1910 (tiré de Lévy, 1876).

concentration atmosphérique en dioxyde de carbone a augmenté de près de 20% pendant les 30 années de mesures au parc Montsouris. Mais le saut observé dans les concentrations peut certainement s'expliquer par le changement des techniques de mesure. De plus, d'après la figure II.3, et malgré les maximums locaux, la concentration suit une évolution plutôt stable entre 1890 et 1910. Les mesures acquises place Saint-Gervais suivent aussi cette tendance et sont assez proches de celles du parc Montsouris : les maximums locaux sont plus marqués et plus importants sur les données de la place Saint-Gervais mais en moyenne les signaux des deux sites sont comparables (en moyenne, différence inférieure à 5% entre les deux sites). La moyenne des gradients calculés entre ces deux sites de mesure est évaluée à environ 9 ppm. Cette valeur compare les concentrations mesurées au cœur de la ville et dans un site plus excentré et plutôt éloigné des principales activités de la ville. Cette valeur est assez proche de celle déterminée par l'étude de Bréon et al. (2015) lors de la comparaison d'un site urbain et d'un site péri-urbain (entre 2 et 7 ppm en fonction de la période de l'année et de la direction du vent).

Suite à une réorganisation des services et à l'aube de la première guerre mondiale, les mesures d'analyse de l'air ont été arrêtées à la fin de l'année 1910. Elles ont ensuite repris au Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris dans la deuxième moitié du XX^{e} siècle (ces

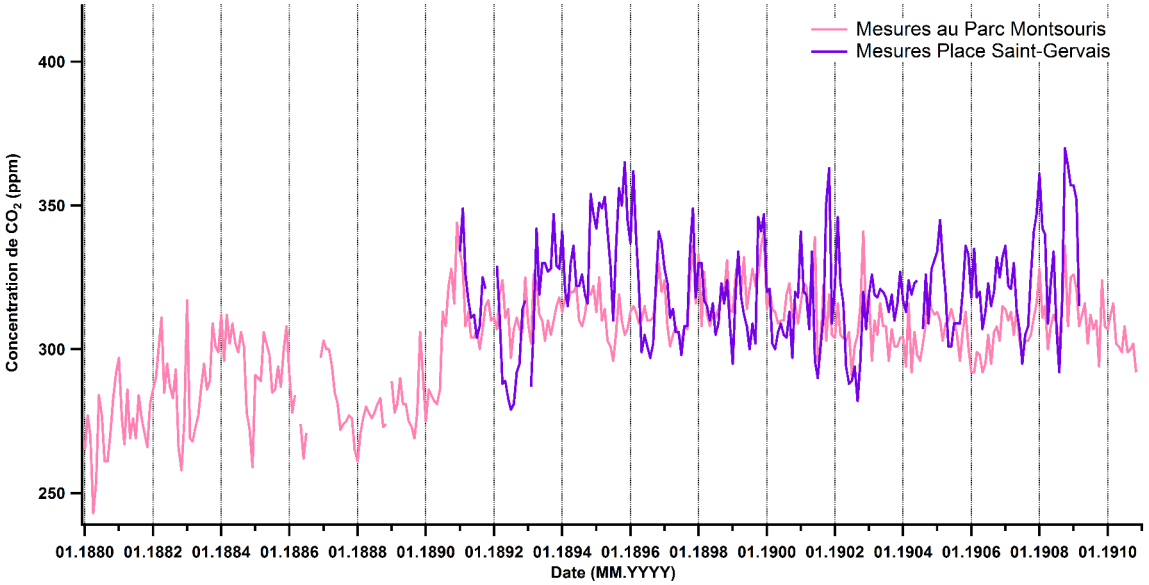


FIGURE II.3: Evolution de la concentration de dioxyde de carbone (en ppm) acquise au parc Montsouris et place Saint-Gervais entre 1880 et 1910 (graphique réalisé à partir des données répertoriées dans Lévy, 1876, 1900).

mesures ne sont pas présentées ici car il n'a pas été possible d'y avoir accès) mais ce n'est que très récemment (première décennie du XXI^{e} siècle) que des projets de recherche se sont intéressés de manière plus approfondie aux mesures urbaines (cf. section 2.2).

2.2 Développement d'un réseau d'observation et acquisition de mesures récentes

Le premier réseau d'observations de dioxyde de carbone dans l'agglomération parisienne a été développé par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) dans le cadre du projet ANR CO_2-Megaparis (2009-2013, http://co2-megaparis.lsce.ipsl.fr). Ce projet avait pour principal objectif la quantification des émissions totales de dioxyde de carbone en zones urbaine et péri-urbaine à partir d'une approche atmosphérique. Pour cela, un réseau de trois stations de mesure du dioxyde (et du monoxyde) de carbone a été déployé sur le passage des vents dominants (Nord-Est/Sud-Ouest). Parmi ces sites, les mesures au sommet de la tour Eiffel (300 m au dessus du sol) devaient permettre une surveillance des concentrations moyennes de la ville en étant relativement éloignées des sources locales. Pour affiner l'étude du panache parisien, deux autres stations de mesure, développées par le LSCE dans le cadre du projet européen ICOS (http://icos-infrastructure-france.lsce.ipsl.fr), ont été utilisées : l'une en tant que site péri-urbain, l'autre en tant que station rurale. L'analyse des données acquises dans ces cinq stations a permis de quantifier les variabilités diurnes et saisonnières de la concentration de dioxyde de carbone dans l'agglomération parisienne mais aussi de mettre en évidence l'impact des paramètres météorologiques (vitesse et direction du vent par exemple) sur les variations observées. La figure II.4 montre par exemple les cycles saisonniers de la concentration de dioxyde de carbone acquise sur cinq sites du réseau de mesure. Nous remarquons alors que, sur chaque site, la concentra-

tion moyenne mensuelle de dioxyde de carbone suit le même cycle présentant un maximum d'amplitude en hiver et un minimum d'amplitude en été. Cette tendance s'explique par le cycle saisonnier de la biosphère, la variabilité des émissions anthropiques et notamment l'importance des émissions liées au chauffage résidentiel en hiver et l'impact de la hauteur de la couche limite atmosphérique (qui lorsqu'elle est basse, particulièrement en hiver, participe à l'augmentation des concentrations atmosphériques) (Xueref-Remy et al., 2013).

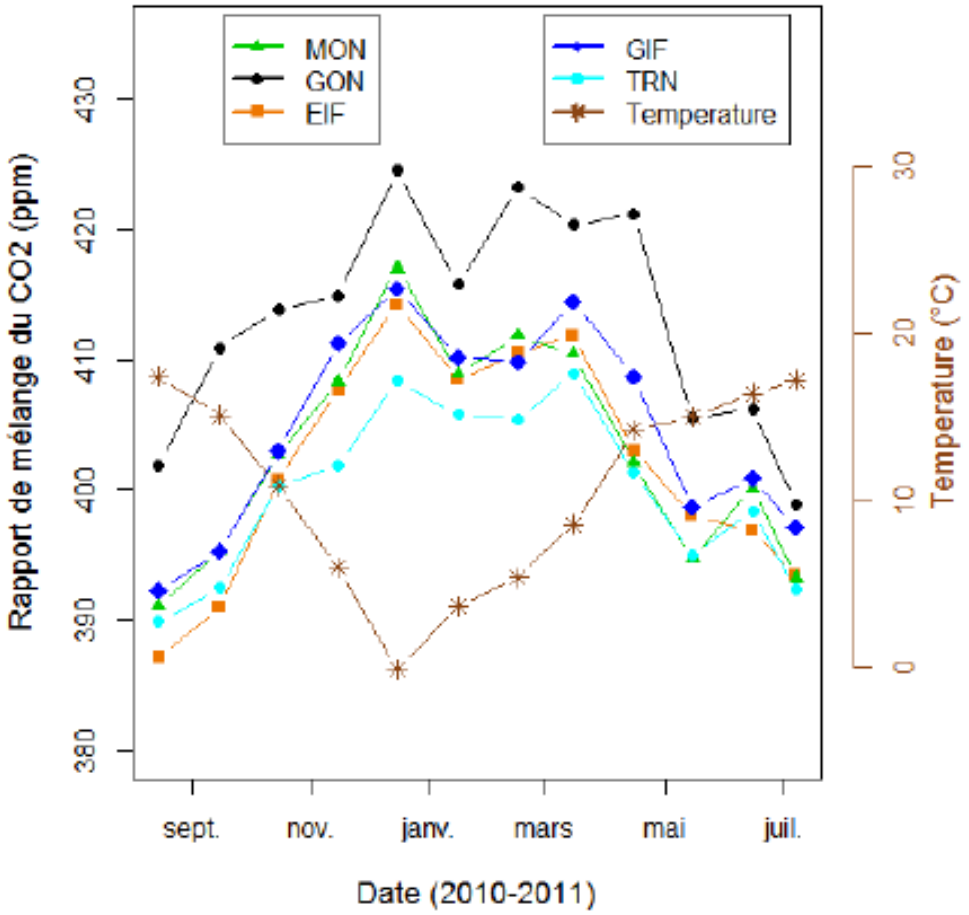


FIGURE II.4: Cycle saisonnier de la concentration en dioxyde de carbone mésurée sur cinq sites d'étude. La température moyenne mensuelle acquise à Saclay est aussi représentée. Les trigrammes mentionnés (MON, GON, EIF, GIF, TRN) font référence aux différents sites de mesure (tiré de Xueref-Remy et al., 2013).

Cependant, ces mesures n'ont pas permis encore de distinguer les différents secteurs d'émission de dioxyde de carbone et la description la plus détaillée des émissions dont nous disposons aujourd'hui est proposée par l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif (cf. section 2.3).

2.3 Sectorisation des émissions grâce à l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif

Le recensement de la nature et de la quantité des polluants atmosphériques et des gaz à effet de serre émis par les différentes sources constitue un inventaire d'émission. Les inventaires permettent de quantifier les différentes sources d'émission et leur contribution respective dans le bilan global. Ils reposent sur des méthodes statistiques. En effet, les émissions par secteur sont estimées à partir des données d'activités (par exemple le nombre de véhicules sur les routes, la consommation énergétique des logements, la production industrielle, etc). Ces estimations sont ensuite pondérées par des facteurs d'émission, calculés et estimés par secteur et sous-secteur pour des situations types (par exemple, un facteur d'émission national ou européen est déterminé pour les véhicules utilisant du diesel, un autre pour les véhicules circulant à l'essence ; dans le domaine énergétique, il y aura un facteur pour la consommation électrique, etc).

En France, le CITEPA[1] (http://www.citepa.org/fr/) est l'organisme en charge des estimations des émissions nationales de gaz à effet de serre et polluants. Cet organisme a aussi réalisé le premier inventaire régional des émissions en Île-de-France en 1994. Depuis 1997, l'association en charge de la surveillance de la qualité de l'air en Île-de-France (AIRPARIF) fournit un inventaire d'émission de ces mêmes espèces avec une résolution spatiale de 1 km $\times$ 1 km et une résolution temporelle d'une heure (AIRPARIF, 2013). Les émissions sont quantifiées par secteur : énergie, industrie, transport routier, agriculture, utilisation des solvants, traitement des déchets, etc. Les émissions sont estimées en tonnes pour cinq mois typiques (janvier, avril, juillet, août et octobre) et trois jours typiques (jour de semaine, samedi et dimanche) pour prendre en compte leurs cycles hebdomadaires et saisonniers.

L'inventaire d'émission le plus récent (au moment de l'étude) fourni par Airparif pour le dioxyde de carbone a été réalisé pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2013). D'après les résultats présentés, les émissions régionales de dioxyde de carbone ont pour origine géographique principale Paris intra-muros. Elles sont essentiellement attribuées au secteur résidentiel et tertiaire (43%) et au transport routier (29%). Les contributions de chacun des différents secteurs sont présentées sur la figure II.5. En ce qui concerne l'utilisation des combustibles fossiles, d'après Airparif, l'utilisation du charbon Paris est négligeable devant les autres combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel). D'après les estimations de l'inventaire 2010, la répartition entre les différents combustibles est la suivante : 40% pour le gaz naturel, 49% pour le pétrole et 11% pour d'autres combustibles (combustibles minéraux solides comme la houille, le coke de houille, le coke de pétrole, etc).

Aujourd'hui, les estimations des inventaires constituent la représentation la plus détaillée en ce qui concerne les émissions de polluants et de gaz à effet de serre. Cependant, elles sont uniquement basées sur des méthodes statistiques et des indicateurs d'activité déterminés sur des bancs d'essai mais elles représentent mal les situations réelles. De nombreux paramètres qui font varier les émissions ne sont pas pris en compte (par exemple l'usure des pneus, l'ancienneté des chaudières, etc). Ces inventaires doivent alors être vérifiés de manière indépendante et les incertitudes associées aux différentes émissions être précisées. Plusieurs méthodes sont mises en place afin d'analyser les signaux urbains et peuvent permettre de vérifier ces inventaires. Les méthodes appliquées aux données parisiennes sont présentées dans

[1] Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique

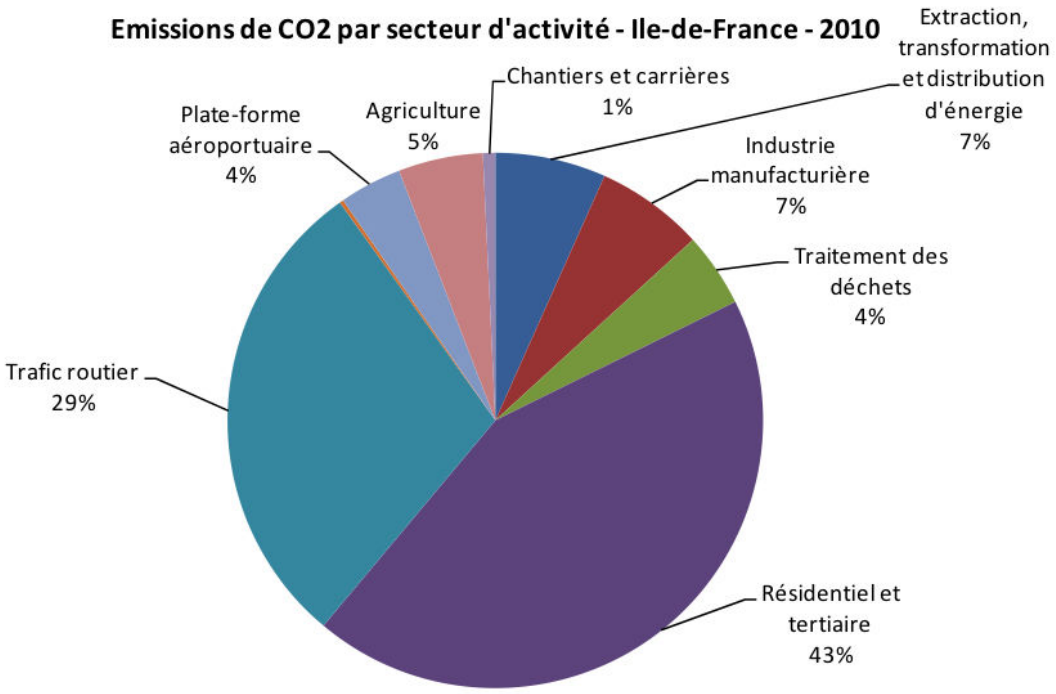


FIGURE II.5: Contribution des secteurs d'activité aux émissions de dioxyde de carbone en Île-de-France pour l'année 2010 (tiré de AIRPARIF, 2013).

la section suivante.

3 Les approches atmosphériques mises en place pour l'étude des émissions urbaines

Plusieurs méthodes d'analyse ont été développées afin d'étudier les émissions urbaines. Les approches les plus fréquemment utilisées dans la littérature et utilisées pour étudier les émissions parisiennes sont présentées dans cette section.

3.1 Utilisation de mesures isotopiques

Comme il a été précisé dans le chapitre I, la concentration de dioxyde de carbone mesurée est fortement influencée par les échanges avec la biosphère. Ceci est particulièrement le cas au printemps et en été, saisons pendant lesquelles le processus biologique de photosynthèse est efficace. La concentration mesurée sur les différents sites se décompose en une part locale (d'origine biogénique et d'origine fossile) et une part dite de fond (qui, comme il a été précisé précédemment, représente la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère sans les sources locales) (Eq. II.1). Une fois le signal local isolé du signal total (en soustrayant un signal de fond approprié), il est nécessaire de distinguer les parts d'origine biogénique de celles d'origine fossile (pétrole, gaz naturel, charbon) pour répondre à la problématique concernant les émissions anthropiques. Dans ce contexte, les mesures isotopiques ($^{14}CO_2$, $^{13}CO_2$) sont particulièrement adaptées.

L'isotope 14 du carbone dans le dioxyde de carbone constitue un traceur idéal des émissions d'origine fossile. En effet, initialement la concentration en $^{14}CO_2$ est plutôt homogène dans la troposphère. Les combustibles fossiles ne contiennent pas de ^{14}C mais dégagent du $^{12}CO_2$ lors des combustions. Ainsi, les émissions anthropiques diminuent le rapport $\frac{^{14}CO_2}{^{12}CO_2}$ dans leur voisinage. L'analyse de ce rapport permet alors de séparer les contributions d'origine fossile et biogénique (Gamnitzer et al., 2006; Turnbull et al., 2011) selon la méthode présentée ci-après.

D'après l'équation de conservation de la masse (Eq. II.1), la concentration en dioxyde de carbone atmosphérique mesurée ($CO_{2,mes}$) peut se décomposer en trois composantes :

$$CO_{2,mes} = CO_{2,fond} + CO_{2,ff} + CO_{2,bio} \tag{II.1}$$

avec $CO_{2,fond}$, la concentration de fond de CO_2 (cf. chapitre IV), $CO_{2,ff}$, la contribution d'origine fossile du CO_2 et $CO_{2,bio}$, la contribution d'origine biogénique.
Cette équation peut être adaptée afin de faire intervenir la teneur isotopique en $^{14}CO_2$ (Gamnitzer et al., 2006) :

$$\begin{aligned} CO_{2,mes}(\Delta^{14}CO_{2,mes} + 1000‰) \quad = \quad & CO_{2,fond}(\Delta^{14}CO_{2,fond} + 1000‰) \\ & + CO_{2,ff}(\Delta^{14}CO_{2,ff} + 1000‰) \\ & + CO_{2,bio}(\Delta^{14}CO_{2,bio} + 1000‰) \end{aligned} \tag{II.2}$$

avec $\Delta^{14}CO_{2,mes}$, $\Delta^{14}CO_{2,fond}$, $\Delta^{14}CO_{2,f}$ et $\Delta^{14}CO_{2,bio}$ les teneurs isotopiques caractéristiques des différentes contributions définies précédemment.

Sachant que le dioxyde de carbone issu de la combustion des énergies fossiles ne contient pas de ^{14}C, le terme correspondant dans l'équation II.2 est nul ($\Delta^{14}CO_{2,ff}$ = -1000 ‰). Il est aussi possible de supposer que $\Delta^{14}CO_{2,bio} = \Delta^{14}CO_{2,fond}$ (Gamnitzer et al., 2006; Lopez et al., 2013). En combinant ces hypothèses et les deux équations précédentes, la contribution fossile en dioxyde de carbone atmosphérique peut être déterminée explicitement selon l'équation VIII.1 (le signal de fond étant défini préalablement).

$$CO_{2,ff} = CO_{2,mes} \times \frac{\Delta^{14}CO_{2,fond} - \Delta^{14}CO_{2,mes}}{\Delta^{14}CO_{2,fond} + 1000‰} \tag{II.3}$$

Cependant, les mesures de radiocarbone ne sont pas faciles à mettre en place : elles reposent sur le prélèvement d'air par flacon (nombre de mesures limité, résolution temporelle très moyenne, protocole décrit dans le chapitre III) et sur leur analyse en laboratoire par spectrométrie de masse. Cette méthode reste finalement assez contraignante et assez onéreuse à mettre en place.

L'analyse de l'isotope 13 du carbone dans le dioxyde de carbone permet d'affiner l'étude des sources fossiles. En effet, d'après Bakwin et al. (1998), chaque combustible fossile (pétrole, gaz naturel, charbon) possède sa propre signature isotopique en $\delta^{13}C$[2]. Ainsi, connaissant ces signatures isotopiques, il est alors possible de partitionner la contribution de dioxyde

[2]Les données isotopiques en carbone 13 sont usuellement reportées par la notation δ grâce à la définition suivante : $\delta^{13}CO_2 = (\frac{R_{échantillon}}{R_{référence}} - 1) \times 1000$ ‰, avec $R_{échantillon}$ et $R_{référence}$ les rapports $\frac{^{13}CO_2}{^{12}CO_2}$ respectivement calculé à partir des mesures et étalonné selon l'échelle internationale VPDB.

de carbone d'origine fossile pour chacun des combustibles brûlés. La méthode d'analyse a été décrite par Keeling en 1958 (Keeling, 1958) et repose sur la représentation des graphiques de Keeling (« Keeling plots »). Le point de départ de cette méthode repose aussi sur l'équation de conservation de la masse qui s'écrit (éq. II.4).

$$CO_{2,mes} = CO_{2,fond} + CO_{2,urb} \tag{II.4}$$

avec $CO_{2,fond}$, la concentration de fond de CO_2 (cf. chapitre IV), $CO_{2,urb}$, caractérisant les émissions urbaines locales.
Cette équation se réécrit en faisant intervenir les signatures isotopiques (Lopez et al., 2013) selon l'équation II.5.

$$\delta^{13}CO_{2,mes} \times CO_{2,mes} = \delta^{13}CO_{2,fond} \times CO_{2,fond} + \delta^{13}CO_{2,urb} \times CO_{2,urb} \tag{II.5}$$

avec $\delta^{13}CO_{2,mes}$, $\delta^{13}CO_{2,fond}$, $\delta^{13}CO_{2,urb}$ les teneurs isotopiques en ^{13}C caractéristiques des différentes contributions définies précédemment.

En combinant les équations II.4 et II.5, nous obtenons alors l'expression de la signature isotopique en isotope 13 des émissions urbaines locales (éq. II.6).

$$\delta^{13}CO_{2,mes} = \frac{CO_{2,fond} \times (\delta^{13}CO_{2,fond} - \delta^{13}CO_{2,urb})}{CO_{2,mes}} + \delta^{13}CO_{2,urb} \tag{II.6}$$

D'après l'analyse de Keeling, l'équation II.6 nous montre qu'il est possible de déterminer la signature isotopique des émissions urbaines locales ($\delta^{13}CO_{2,urb}$) comme étant l'ordonnée à l'origine du graphique $\delta^{13}CO_{2,mes}$ en fonction de $\frac{1}{CO_{2,mes}}$ (c'est ce graphique qui est nommé « Keeling plot »). La combinaison de $\delta^{13}CO_{2,urb}$ et des signatures isotopiques de chaque combustible fossile (déterminées lors d'études indépendantes) permet ensuite de distinguer les contributions des différentes sources. Les signatures isotopiques des combustibles fossiles sont évaluées à partir de mesures directes à la source à un instant donné. Il est alors pertinent de s'interroger sur la représentativité des ces valeurs. Par exemple, à Paris, les seules valeurs référencées datent de la fin des années 1990 (Widory and Javoy, 2003) alors que les émissions automobiles ont évolué grâce aux améliorations technologiques. L'estimation de ces grandeurs mériterait d'être actualisée afin de rendre les analyses récentes plus robustes.

3.2 Utilisation du modèle sources-récepteur PMF

Dans la communauté de la qualité de l'air, les méthodes d'identification et de répartition des sources de polluants utilisent majoritairement des modèles sources-récepteur. Ces modèles statistiques reposent sur le principe de conservation de la masse entre les sources et le site considéré comme récepteur. Le modèle PMF (*Positive Matrix Factorisation*) est l'un de ces modèles et repose sur la méthode des moindres carrés avec la prise en compte des incertitudes réelles des données. Il a été développé par Paatero et Tapper en 1994 (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997). Le bilan de matière est formalisé mathématiquement grâce à une représentation matricielle (éq. II.7).

$$\mathbf{X} = \mathbf{Y} + \mathbf{E} = \mathbf{F} \times \mathbf{G} + \mathbf{E} \tag{II.7}$$

$\mathbf{X}$ représente la matrice des concentrations mesurées, $\mathbf{Y}$ la matrice des concentrations modélisées et $\mathbf{E}$ la matrice résiduelle. La matrice résiduelle correspond à la part non expliquée par le modèle. La matrice des concentrations modélisées se décompose en deux matrices : la matrice $\mathbf{F}$ qui représente les profils des différentes sources et la matrice $\mathbf{G}$ qui modélise la contribution de chacune des sources.

Cette méthode est régulièrement utilisée pour l'analyse des sources de composés organiques volatils (Lanz et al., 2008; Gaimoz et al., 2011) ou des aérosols (Jaeckels et al., 2007; Vecchi et al., 2008; Zhang et al., 2009). En effet, elle présente certains avantages : aucune connaissance relative aux sources influençant le site n'est requise à priori, il n'est pas nécessaire de choisir les espèces pertinentes à l'étude avant l'utilisation du modèle et la stabilité et la pertinence des résultats peuvent être vérifiées de plusieurs manières. Cependant, ces modèles requièrent l'utilisation d'un grand nombre d'échantillons. De plus, l'association des profils obtenus aux sources d'émission connues reste une étape délicate et relativement subjective puisque l'opérateur est impliqué dans l'identification des profils de source. En effet, il repère les espèces prédominantes du profil qui sont utilisées comme les traceurs de la source correspondante. Cette identification des profils n'est donc pas automatique et elle s'appuie également sur la comparaison avec des profils de source disponibles dans la littérature. Les profils de sources obtenus vont aussi dépendre du nombre de sources spécifié en entrée du modèle. Enfin, dans certains cas, il n'est pas possible d'attribuer une source à un profil, ce dernier semblant plutôt être un mélange de plusieurs sources. Par exemple, dans l'étude de Gaimoz et al. (2011), les sources issues des émissions d'origine biogénique et de l'évaporation des essences sont confondues dans un seul profil, la discrimination entre les deux n'a pas été réalisée par le modèle. La PMF ne permet alors pas de résoudre le cas des sources dites « colinéaires ». À titre d'exemple, les profils obtenus pour l'analyse des sources de composés organiques volatils mesurés à Paris au printemps 2010 sont présentés dans l'annexe B.

Cette méthode n'a jusque là pas été utilisée pour identifier les sources d'émission de gaz à effet de serre et en particulier de dioxyde de carbone. Les concentrations de dioxyde de carbone présentent tout d'abord une variabilité particulière et très différente de celles des autres espèces considérées (monoxyde de carbone, composés organiques volatils). En effet, un cycle diurne très marqué et très influencé par les échanges avec la biosphère est observé pour le dioxyde de carbone. La méthode statistique qui repose notamment sur l'étude des corrélations entre les différentes espèces considérées n'extrairait peut-être pas de sources communes entre le dioxyde de carbone et ces autres espèces à cause de ces dynamiques différentes. De plus, et nous le verrons au chapitre IV, la définition du signal de fond est cruciale pour l'étude du dioxyde de carbone. L'analyse par PMF ne semble par forcément la plus adaptée dans ce cas notamment car il faudrait réussir à intégrer la variabilité temporelle du signal de fond du dioxyde de carbone dans l'analyse. De plus, il n'est pas usuel de soustraire un signal de fond aux concentrations des polluants du fait notamment de leur faible durée de vie et de leur forte réactivité chimique (le soustraire reviendrait donc à enlever une partie du signal).

3.3 Utilisation des méthodes de modélisation inverse

L'analyse numérique des émissions par modélisation inverse est utilisée afin d'étudier les émissions de dioxyde de carbone en optimisant les flux de dioxyde de carbone à partir des mesures de ses concentrations atmosphériques. Cette méthode a été utilisée pour la première

fois à Paris dans le cadre de l'étude de Bréon et al. (2015). Dans cette étude, l'inversion atmosphérique s'appuie sur un formalisme bayésien et repose sur l'utilisation d'un modèle de transport atmosphérique à très haute résolution (Chimere, Menut et al. (2013)). La résolution spatiale du modèle est de 2 km et les conditions aux limites imposées en dehors de Paris sont issues des résultats des inversions d'un modèle de transport mondial (moins bien résolu spatialement, projet MACC[3]).

En entrée, le modèle combine une carte des émissions anthropiques de dioxyde de carbone issue de l'inventaire d'Airparif, une carte des flux d'origine biosphérique (traduisant les échanges entre l'atmosphère et la végétation), les estimations des inventaires en tant qu'information à priori et une description fine des données météorologiques. L'utilisation des concentrations atmosphériques acquises sur différents sites du domaine étudié permet de déterminer les flux de dioxyde de carbone par minimisation de l'écart entre les concentrations mesurées et simulées mais aussi de l'information à priori. Les flux anthropiques et biogéniques de dioxyde de carbone sont alors estimés en conservant la résolution spatiale de l'inventaire d'émission et avec une résolution temporelle de 6h.

D'après les travaux de Bréon et al. (2015), la méthode d'inversion présente encore certaines lacunes pour obtenir un accord satisfaisant entre les concentrations mesurées et simulées pour chaque station de mesure, notamment de par le nombre restreint de sites de mesure considérés et leur représentativité limitée des émissions urbaines totales (chaque site sera influencé par les sources locales). Cependant, les résultats sont améliorés lorsque les simulations sont réalisées en étudiant les gradients de concentration entre les différents sites, en effectuant un tri selon les directions des vents dominants et en imposant un seuil sur les vitesses de vent (supérieur à 3 $m.s^{-1}$). Les gradients permettent notamment de traiter la question du signal de fond en l'absence de mesures appropriées. Certaines améliorations pourraient encore être apportées à ce système d'inversion avec par exemple l'utilisation d'un schéma de météorologie urbaine dans le modèle atmosphérique ou l'utilisation d'un grand nombre de stations de mesures pour mieux contraindre la distribution spatiale des émissions (dans la ville et à sa périphérie afin de mieux définir les conditions aux limites).

3.4 Utilisation des espèces co-émises au dioxyde de carbone

Les combustibles fossiles correspondent aux espèces riches en carbone (essentiellement des hydrocarbures). Parmi eux, le pétrole, le charbon et le gaz naturel sont les plus fréquemment rencontrés (ils sont dits « conventionnels »).

Lorsqu'un hydrocarbure est brûlé en présence d'air comme source d'oxygène, les produits formés sont idéalement du dioxyde de carbone et de l'eau. Cependant, en pratique la combustion n'est jamais complète et de nombreuses autres espèces sont produites lors de cette réaction. Ainsi, en plus de l'eau et du dioxyde de carbone, sont aussi émises des substances intermédiaires sous forme de fumée (monoxyde de carbone, oxydes d'azote, composés organiques volatils, suie, etc).

De plus, lors de ces combustions incomplètes, les espèces co-émises au dioxyde de carbone le sont dans des rapports supposés être caractéristiques de chaque secteur d'émission. Ainsi, pour les espèces ayant des sources d'émission communes au dioxyde de carbone, l'analyse des

[3] Ce projet est décrit de manière détaillée dans le chapitre IV

corrélations et la détermination des rapports entre les espèces pourraient permettre de mieux déterminer les rôles de chaque secteur d'émission. Cette méthode est dite « multi-espèces ». Airparif a répertorié les contributions des différents secteurs d'activité aux émissions de monoxyde de carbone et de composés organiques volatils (cf. figure II.6). D'après cette figure, nous remarquons que les sources principales de monoxyde de carbone et de composés organiques volatils sont communes à celles mentionnées dans la section 2.3 pour le dioxyde de carbone (secteur résidentiel et tertiaire et trafic routier essentiellement). Cette similitude des sources renforce l'intérêt d'étudier ces espèces toutes ensemble et cette méthode multi-espèces sera développée dans ce travail de thèse.

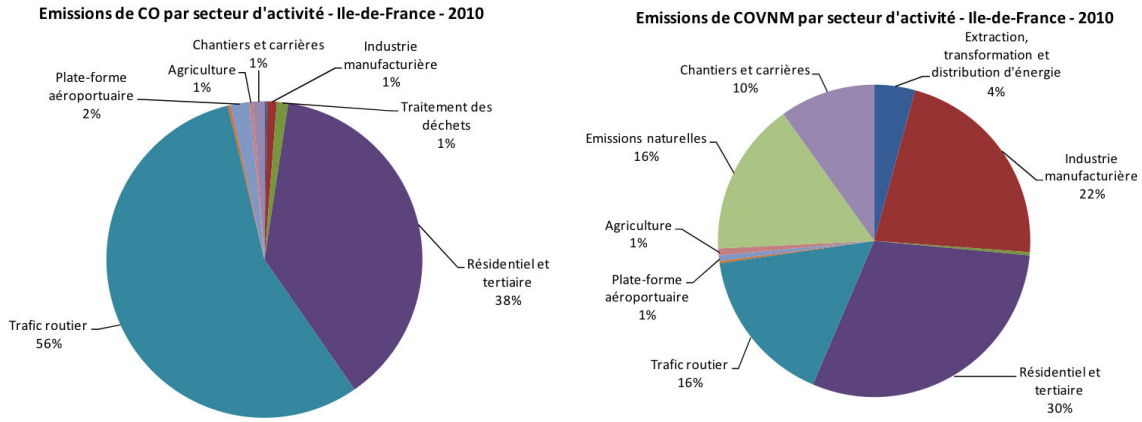


FIGURE II.6: Contribution des secteurs d'activité aux émissions de monoxyde de carbone (à gauche) et de composés organiques volatils (à droite) en Île-de-France pour l'année 2010 (tiré de AIRPARIF, 2013).

4 Conclusions du chapitre

Les zones urbanisées sont aujourd'hui un acteur principal des problématiques environnementales, que ce soit au niveau du climat ou de la qualité de l'air. Il est nécessaire de mieux quantifier et caractériser leurs émissions afin de mettre en place des stratégies efficaces de diminution des émissions d'origine fossile. Dans ce contexte, Paris constitue un sujet d'étude de choix en tant que 3^{e} mégapole européenne.

Les mesures *in situ* réalisées dans le panache parisien apparaissent comme l'un des outils adaptés pour vérifier les estimations des inventaires d'émission. Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser des méthodes observationnelles (multi-espèces, isotopique). Les parties suivantes présentent les mesures effectuées, le traitement et les analyses mises en place, ainsi que les résultats obtenus afin de caractériser le signal urbain parisien.

Deuxième partie

Matériels et méthodes

CHAPITRE

III

Observations atmosphériques

Sommaire

1 Rôle des zones urbanisées et intérêt de les étudier **18**

2 État des connaissances des mesures et des émissions de dioxyde de carbone à Paris **20**

2.1 Mesures historiques 20

2.2 Développement d'un réseau d'observation et acquisition de mesures récentes 22

2.3 Sectorisation des émissions grâce à l'inventaire régional à haute résolution d'Airparif 24

3 Les approches atmosphériques mises en place pour l'étude des émissions urbaines **25**

3.1 Utilisation de mesures isotopiques 25

3.2 Utilisation du modèle sources-récepteur PMF 27

3.3 Utilisation des méthodes de modélisation inverse 28

3.4 Utilisation des espèces co-émises au dioxyde de carbone 29

4 Conclusions du chapitre **30**

Les études menées au cours de cette thèse s'appuient sur plusieurs jeux de données d'observations acquises en région Île-de-France. L'ensemble de ce chapitre s'attache à décrire les méthodes d'acquisition, d'étalonnage et de validation de ces données.

Nous présentons tout d'abord, dans la section 1, les différents sites qui ont été instrumentés au cours des différentes campagnes de mesure. La description des mesures de CO_2[1] et CO acquises au cours de ma thèse, ainsi que le traitement effectué afin de les étalonner et de les valider, sont présentés dans la section 2. La section 3 détaille les mesures des isotopes du carbone du CO_2. Enfin, la section 4 présente les mesures des concentrations d'autres traceurs, qui ont été effectuées par l'équipe Chimie Atmosphérique Expérimentale (CAE) du LSCE mais que j'ai analysées dans le cadre de ce travail de thèse.

1 Sites de mesure

Les différents sites de mesure sont localisés sur la figure III.1 et sont présentés un à un dans cette section.

1.1 Jussieu

Nos instruments ont été déployés au centre de Paris, à Jussieu, sur le campus de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC). La station QualAir (http://qualair.aero.jussieu.fr) se trouve sur le toit d'un immeuble de l'université (48°50'N, 2°21'E et 23 m au dessus du sol), sur la rive gauche de la Seine. Le jardin des Plantes (28 hectares), se trouve à environ 500 m du site de mesure. L'autoroute la plus proche et le boulevard périphérique se trouvent à environ 4 km au Sud et au Sud-Est mais l'université est entourée de routes qui peuvent être particulièrement congestionnées aux heures de pointe. Les principales sources d'émission autour de ce site de mesure sont le trafic routier et le secteur résidentiel et tertiaire (AIRPARIF, 2013). D'après Airparif, la plupart des activités industrielles ont été déplacées en périphérie du centre de Paris depuis les années 1960.

1.2 Saclay

Les instruments ont aussi été déployés en zone péri-urbaine, sur le plateau de Saclay, à une vingtaine de kilomètres au Sud-Ouest du centre de Paris. La station de Gif-sur-Yvette (GIF, 48°42'N, 2°09'E et 160 m au dessus du niveau de la mer) se trouve dans les locaux du LSCE. Cette station fait partie de réseau national ICOS-France (https://www.icos-ri.eu/). Les lignes de prélèvement d'air se trouvent sur le toit du laboratoire, environ 12 m au dessus du sol. Le site est principalement entouré de champs, de bois et de petites villes. Un axe routier qui est particulièrement chargé aux heures de pointe (N118) se trouve à environ 1 km. Plus de détails sur ce site peuvent être trouvés dans l'article de Lopez et al. (2013).

1.3 Tunnel de Thiais

Lors d'une courte campagne de mesure en automne 2012 (Projet Primequal/Pre-Qualif IZNOGOUD), des mesures ont été effectuées dans le tunnel Guy Môquet (48°77'N, 2°39'E).

[1] A partir de ce chapitre, le dioxyde de carbone et les autres espèces sont toujours mentionnés au travers de leur formule chimique ou abréviation.

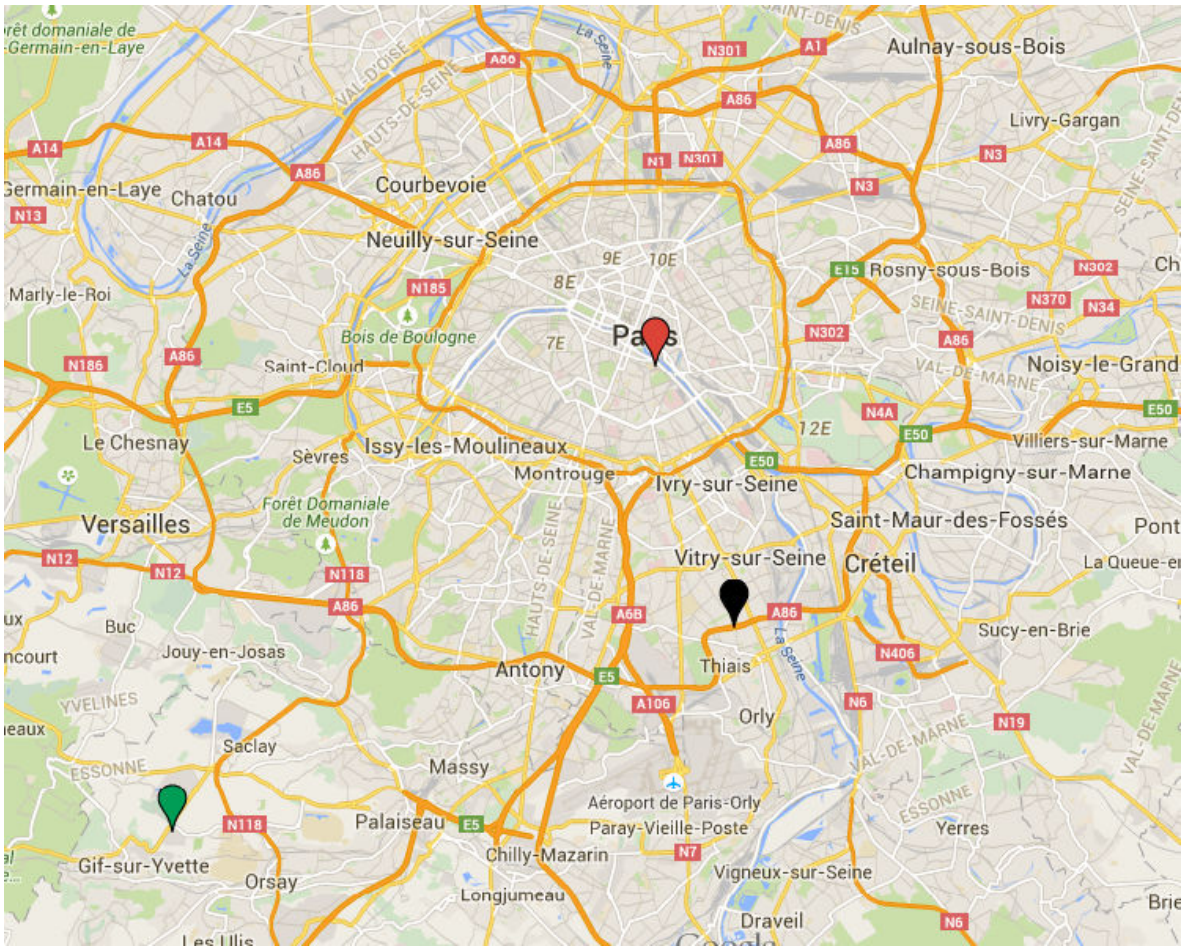


FIGURE III.1: Localisation des sites instrumentés lors des différentes campagnes de mesure. Le repère rouge localise le site de Jussieu, le vert le site de Saclay et le noir le tunnel de Thiais (adaptée de Google Maps https://www.google.fr/maps?source=tldsi&hl=en).

Ce tunnel est situé dans la commune de Thiais, à environ 15 km du centre de Paris. Ce tunnel est construit sur l'autoroute A86 et est utilisé depuis 1990. Il a une longueur de 600 m et contient deux tubes séparés, un pour chaque sens de circulation. La vitesse y est limitée à 90 $km.h^{-1}$ et environ 60 000 véhicules traversent ce tunnel chaque jour.

Le tunnel est équipé d'un système de ventilation longitudinale : deux séries de ventilateurs sont installés sur le plafond du tunnel. Le but de ce système de ventilation est d'accélérer le flux d'air vers la sortie du tunnel en cas d'urgence. Dans les conditions normales de trafic, le tunnel est auto-ventilé par le flux d'air issu de la circulation des véhicules.

2 Acquisition, étalonnage et contrôle des données acquises en continu - Mesures de CO_2 et CO

Les mesures des concentrations de CO_2 et de CO ont constitué le point central de ce travail de thèse car ces deux espèces ont des sources principales d'émission communes (cf.

TABLE III.1: Liste des instruments installés et des campagnes de mesure associées.

Campagnes de mesure	Dates	Lieu	Instruments	Espèces mesurées
Campagne Tunnel	28 Septembre au 8 Octobre 2012	Tunnel de Thiais	CRDS, modèle Picarro G2401 Chromatographe en phase gazeuse	CO_2, CO COV
Campagne Multi-CO_2 (A.O. IPSL 2013)	11 Octobre au 22 Novembre 2013	Jussieu	CRDS, modèle Picarro G1302 CRDS, modèle iPicarro G2201 Chromatographe en phase gazeuse	CO_2, CO $^{13}CO_2$, CO_2 COV
	19-20 Novembre 2013		Préleveur de flacons	CO_2, CO, $^{14}CO_2$, $^{13}CO_2$
Campagne Multi-CO_2 (A.O. IPSL 2013)	25 Octobre au 22 Novembre 2013	Saclay	CRDS, modèle Picarro G1302 CRDS, modèle iPicarro G2201 Chromatographe en phase gazeuse	CO_2, CO $^{13}CO_2$, CO_2 COV
Mesures à long-terme à Jussieu	1^{er} Février 2013 au 11 Juin 2014	Jussieu	CRDS, modèle Picarro G1302	CO_2, CO

chapitre II). Elles ont été mesurées au cours de campagnes courtes mais aussi en continu sur une longue période de temps. Cette section présente les protocoles analytiques que nous avons suivis pour effectuer ces mesures, de l'acquisition des données au traitement que j'ai fait pour les étalonner, les filtrer et les valider.

2.1 Acquisition des mesures continues de CO_2 et CO

Des analyseurs de CO_2-CO de type *Cavity-Ring Down Spectroscopy* (CRDS, modèles G1302 et G2401, Picarro Inc.) ont été installés lors des différentes campagnes de mesure. Ces analyseurs permettent d'obtenir une mesure de la concentration des différentes espèces avec une fréquence d'une seconde grâce aux propriétés de résonance optique et d'absorption des molécules.

L'air à analyser est pompé à travers la ligne de prélèvement jusqu'à la cavité résonante présente dans l'instrument. Un laser excite cette cavité résonante de manière à allonger le chemin optique (jusqu'à environ 20 km). Le laser est ensuite coupé mais une partie du signal lumineux est piégé dans la cavité et continue de résonner. Un photo-détecteur placé à la sortie de la cavité contrôle le temps d'atténuation du signal. Ce temps est directement proportionnel à la concentration des espèces absorbant la lumière à la longueur d'onde du laser.

Ces instruments ont été déployés lors de différentes campagnes de mesure récapitulées dans le tableau III.1.

Différentes séquences de mesure ont été utilisées et les séquenceurs reliés aux instruments permettaient de sélectionner l'air analysé : l'air ambiant, un gaz d'étalonnage ou un gaz cible de contrôle. Les analyseurs étaient reliés à trois gaz d'étalonnage et un gaz cible. Les bouteilles contenant ces gaz (40 L, aluminium) avaient été préalablement et indépendamment étalonnées par chromatographie en phase gazeuse grâce aux échelles de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) tenues par la NOAA (NOAA-X2007 pour le CO_2, http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccl/co2_scale.html et NOAA-X2004 pour le CO, http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccl/co_scale.html). Les séquences de mesure mises en place lors des différentes campagnes de mesure sont présentées dans le tableau III.2.

TABLE III.2: Séquences de mesure mises en place lors des différentes campagnes de mesure.

Campagnes de mesure	**Étalonnage**	**Contrôle**
Campagne Tunnel	au début de la campagne	toutes les 8 h
Campagne Multi-CO_2 (Jussieu)	au début et à la fin de la campagne	toutes les 47 h
Campagne Multi-CO_2 (Saclay)	au début et à la fin de la campagne	toutes les 47 h
Mesures à long-terme à Jussieu	tous les deux mois	toutes les 12 h (jusqu'au 25.08.2013) puis toutes les 47 h

2.2 Filtrage des données

Le processus de filtrage des données a été commun à toutes les mesures effectuées. Cette étape avait pour but de conserver uniquement les données acquises dans des conditions de fonctionnement stable de l'instrument.

Les données sont filtrées en fonction de la température et de la pression de consigne de la cavité résonante. Les données qui sont trop éloignées de ces paramètres de consigne ne sont pas conservées. Les paramètres de consigne sont : P_0=140 torr[2] et T_0=45°C. Nous avons choisi de conserver les données qui satisfaisaient les relations suivantes : $\mid P - P_0 \mid < \delta P$ et $\mid T - T_0 \mid < \delta T$ avec δP = 0.1 torr et δT = 0.004°C. Les données pour lesquelles les concentrations de CO_2 et de CO sont négatives ainsi que celles pour lesquelles les teneurs en vapeur d'eau sont élevées (teneur en vapeur d'eau supérieure à 2.5%) sont également rejetées.

Le protocole mis en place pour étalonner et contrôler les données acquises nécessite le fréquent changement des gaz analysés. La réponse de l'instrument n'étant pas instantanée, la stabilisation de la concentration de gaz échantillonné dans la ligne nécessite quelques dizaines de secondes. Ainsi, afin d'être certain d'analyser l'air ambiant sans aucune influence des gaz de référence, nous avons choisi de rejeter la première minute des mesures suivant les séquences d'analyses des gaz d'étalonnage ou de contrôle.

En appliquant ces filtres, plus de 98% des données satisfont les critères de validation et sont donc sélectionnées.

2.3 Procédure d'étalonnage des données

Les fréquences d'étalonnage des différents instruments utilisés sont précisées dans le tableau III.2. Lors de chaque cycle d'étalonnage, les bouteilles de gaz étalons sont analysées successivement pendant 30 minutes, de la bouteille de concentration la plus basse à celle de concentration la plus haute. Ce cycle d'étalonnage est répété quatre fois. Les séquences d'étalonnage sont filtrées selon le processus décrit dans la section 2.2.

[2]Conversion : le torr est équivalent à environ 133,322 368 Pa soit environ 1,333 mbar.

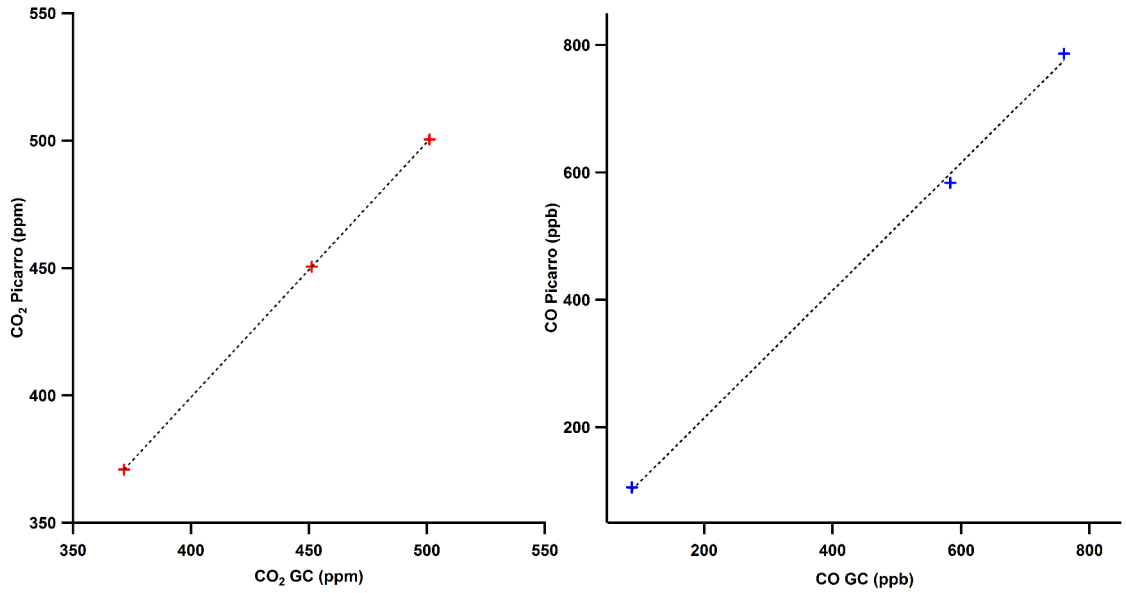


FIGURE III.2: Concentrations *Picarro* en fonction des concentrations *GC* pour les gaz de référence (CO_2 à gauche, CO à droite). La ligne en pointillés représente l'ajustement linéaire utilisé pour déterminer les coefficients d'étalonnage. Cycle d'étalonnage du 31 janvier 2013 pour les mesures effectuées à Jussieu.

Afin de déterminer les coefficients d'étalonnage à appliquer aux données, seul le dernier cycle, pour lequel les mesures sont considérées comme les plus stables, est utilisé. Nous calculons alors la moyenne et l'écart-type des concentrations de chaque gaz de référence sur les cinq dernières minutes de mesure. Nous traçons ensuite les concentrations moyennes des gaz étalons issues des mesures avec l'instrument (notées *Picarro*) en fonction des concentrations « vraies » de ces gaz étalons (déterminées par chromatographie en phase gazeuse grâce aux échelles de l'OMM et notées *GC*). Les concentrations *Picarro* (c_{Pic}) et *GC* (c_{GC}) pour les gaz utilisés pour l'étalonnage sont linéairement corrélées (voir la figure III.2). Finalement, un ajustement linéaire de ces données permet de déterminer les coefficients d'étalonnage : $c_{Pic} = a \times c_{GC} + b$, avec a et b les coefficients d'étalonnage.

L'évolution des coefficients d'étalonnage en fonction du temps pour les mesures à long terme à Jussieu est représentée sur la figure III.3. Nous remarquons que la pente de l'ajustement linéaire reste remarquablement stable et proche de 1 pour le CO_2 et le CO. L'ordonnée à l'origine varie très raisonnablement d'un cycle d'étalonnage à un autre, les différences restent inférieures à 25% pour le CO_2. Pour le CO, nous observons une variation de 40 à 70%, signifiant que la précision de l'instrument serait vraiment mauvaise sans procédure d'étalonnage. Les incertitudes sur ces coefficients, calculées en considérant un intervalle de confiance à 68% (1 σ), sont aussi représentées sur la figure III.3. Comme les concentrations de CO sont bien plus basses que les concentrations de CO_2, elles sont plus bruitées. Finalement, les incertitudes sur le CO (évaluées en % des concentrations mesurées) sont plus larges que celles pour le CO_2.

Les coefficients d'étalonnage sont ensuite interpolés linéairement en fonction du temps entre deux périodes d'étalonnage. Entre deux périodes d'étalonnage, les coefficients s'écrivent

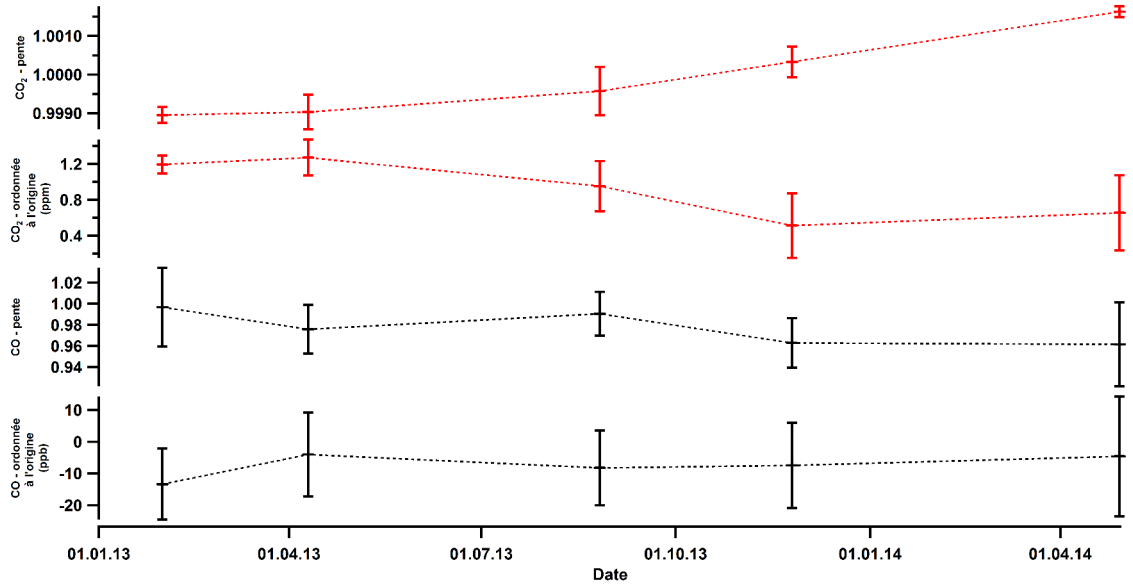


FIGURE III.3: Evolution des coefficients d'étalonnage en fonction du temps pour les mesures à long terme à Jussieu. Les traits pointillés représentent les interpolations linéaires effectuées entre deux séquences d'étalonnage.

alors sous la forme $a(t) = \alpha t + \beta$ et $b(t) = \gamma t + \delta$. Ces interpolations linéaires sont représentées en traits pointillés sur la figure III.3.

Après validation et étalonnage, les données sont moyennées afin d'obtenir une résolution temporelle d'une minute.

2.4 Estimation de la fidélité et de la justesse des instruments

L'analyse régulière du gaz cible permet d'évaluer la justesse[3] et la fidélité[4] des mesures. La fréquence d'analyse du gaz cible pour les instruments utilisés est précisée dans le tableau III.2. Les données issues de cette analyse ont subi les mêmes processus de validation et d'étalonnage que les données d'air ambiant.

Pour chaque période de mesure de gaz cible, nous avons calculé la moyenne et l'écart-type des concentrations sur les cinq dernières minutes de la période. Ces moyennes pour le CO_2 et le CO pour les mesures à long-terme à Jussieu sont représentées sur la figure III.4.

La fidélité des mesures est déterminée en évaluant la moyenne des écarts-types des concentrations sur les cinq dernières minutes de la période de gaz cible. Nous avons aussi évalué les différences entre la moyenne des concentrations mesurées sur les cinq dernières minutes des périodes de gaz cible et la concentration « vraie » (déterminée par chromatographie en phase gazeuse) du gaz cible. La justesse est définie comme étant la moyenne de ces différences. La

[3] D'après BIPM (2012), la justesse caractérise l'étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.

[4] D'après BIPM (2012), la fidélité sert à définir la répétabilité de la mesure. Elle caractérise l'étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.

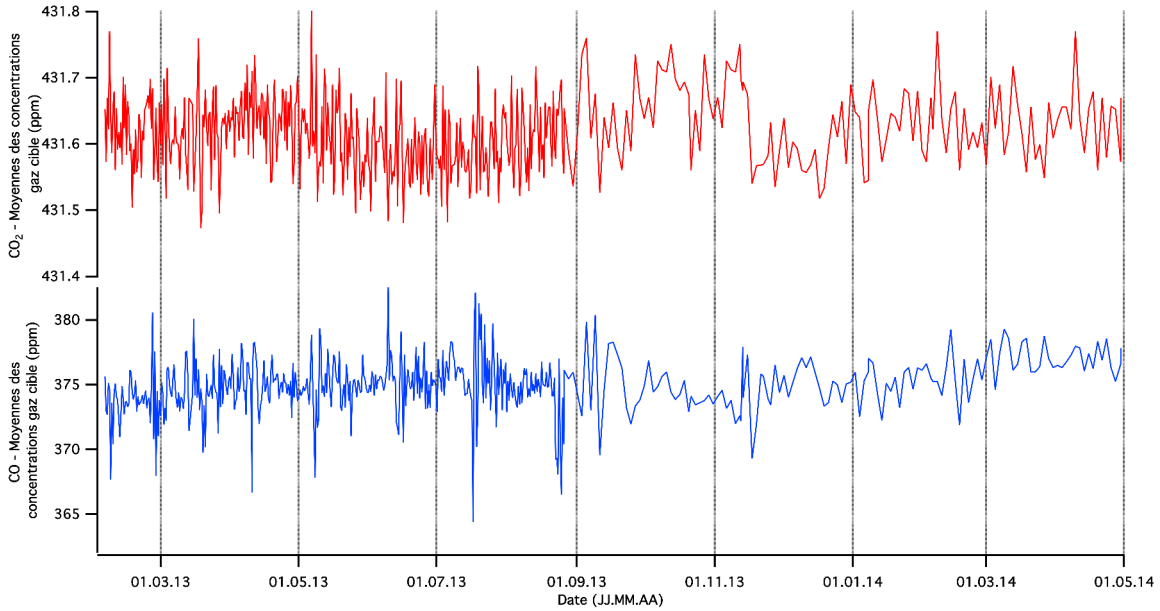


FIGURE III.4: Moyennes des cinq dernières minutes des mesures de gaz cible pour le CO_2 et le CO à Jussieu. Un changement de fréquence d'analyse des gaz cibles a été effectué à la fin du mois d'août 2013 (cf. tableau III.2).

TABLE III.3: Justesse et fidélité des mesures de CO_2 et de CO pour les différentes campagnes réalisées.

Campagnes de mesure	**Justesse**		**Fidélité**	
	CO_2 (ppm)	CO (ppb)	CO_2 (ppm)	CO (ppb)
Campagne Tunnel	0,04	4	0,04	16
Campagne Multi-CO_2 (Jussieu)	0,03	3,7	0,05	6,8
Campagne Multi-CO_2 (Saclay)	0,04	6,7	0,05	9,4
Mesures à long-terme à Jussieu	0,03	3,7	0,05	6,8

justesse et la répétabilité des mesures pour les différentes campagnes que nous avons effectuées sont présentées dans le tableau III.3.

3 Mesures des isotopes du carbone du CO_2

Des mesures des isotopes du carbone du CO_2 ont été effectuées conjointement aux mesures de CO_2 et CO lors de la campagne Multi-CO_2 (voir le tableau III.1 pour les périodes de mesure). Cette section présente les instruments que nous avons utilisés ainsi que les traitements que j'ai effectués sur les données pour les étalonner et les valider.

3.1 Acquisition d'observations ponctuelles par prélèvement d'air par flacon. Détermination de la teneur en $^{14}CO_2$

Un préleveur automatique de flacons a été déployé sur le site de Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2. Cet instrument permet d'échantillonner l'air en remplissant des flacons sur une période déterminée.

Cet instrument est décrit en détail dans la publication de Neubert et al. (2004). L'air à analyser est aspiré à travers la ligne de prélèvement par une pompe. Avant d'atteindre les flacons à remplir, l'air est d'abord asséché par point froid grâce à un cryo réfrigérateur : un piège en verre est plongé dans un bain d'alcool à environ -45°C. Les prélèvements sont effectués dans des flacons en verre de 2,5 L qui ont été préalablement pressurisés en laboratoire avec un gaz sec de composition atmosphérique à environ 1600 mbar[5].

L'air circule en permanence dans l'instrument. Le remplissage des flacons s'effectue après une séquence de rinçage des flacons d'au moins 30 minutes (durée contrôlée manuellement) afin d'éviter d'éventuelles contaminations. L'air est prélevé, via la pressurisation et la fermeture des flacons, automatiquement selon une séquence de mesure prédéfinie par l'opérateur. Lors de la campagne de mesure Multi-CO_2 (cf. tableau III.1), les flacons ont été prélevés toutes les deux heures pendant une journée complète, du 19 novembre 2013 à 16h00 (UTC) au 20 novembre 2013 à 15h00 (UTC).

Les flacons ont ensuite été analysés successivement dans deux laboratoires. Les concentrations en CO_2 et en CO ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse au LSCE (Pépin et al., 2001) et la composition isotopique du CO_2 ($^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2$ uniquement) a été obtenue par spectrométrie de masse. L'analyse de haute précision pour la teneur en $^{14}CO_2$ a été réalisée ensuite par le *National Isotope Centre* du laboratoire GNS Science de Nouvelle-Zélande par spectrométrie de masse accélérée (AMS). La méthode d'analyse est détaillée dans la publication de Turnbull et al. (2015b). L'incertitude totale sur les mesures a été estimée à 1,8‰ (obtenue par propagation des erreurs en tenant compte de la précision instrumentale du spectromètre de masse, de la répétabilité des mesures à long-terme et de la fidélité des mesures en $^{14}CO_2$).

Les mesures de chaque flacon sont validées si la pression dans le flacon après remplissage est supérieure à 1200 mbar mais aussi par comparaison avec les mesures acquises en continu (ces résultats seront présentés dans le chapitre VIII).

3.2 Mesures *in situ* de $^{13}CO_2$ et traitement des données

3.2.1 Acquisition, filtrage et validation des mesures continues de $^{13}CO_2$

Des analyseurs isotopiques du CO_2 de type CRDS (modèle iG2201, Picarro Inc.) ont été installés lors de la campagne de mesure Multi-CO_2. Ces instruments fonctionnent sur le même principe que celui qui permet l'analyse du CO_2 et CO décrit en section 2. Pour plus de détails sur le fonctionnement de l'instrument isotopique, le lecteur pourra consulter la publication de Vogel (2013).

Le tableau III.1 récapitule les périodes de fonctionnement et les sites sur lesquels ces analyseurs ont été déployés.

[5] Conversion : 1 mbar = 100 Pa

TABLE III.4: Séquences des mesures isotopiques mises en place lors des différentes campagnes.

Campagnes de mesure	**Étalonnage**	**Contrôle**
Campagne Multi-CO_2 (Jussieu)	toutes les 1h puis toutes les 1h40	toutes les 1h puis toutes les 1h40
Campagne Multi-CO_2 (Saclay)	au début et à la fin de la campagne	toutes les 47h

Différentes séquences de mesure ont été mises en place par l'intermédiaire de séquenceurs automatiques. Comme pour les instruments analysant les concentrations de CO_2 et CO (cf section 2), l'air ambiant ainsi que des gaz d'étalonnage et cible ont été analysés lors de nos mesures. Les bouteilles contenant ces gaz avaient été préalablement et indépendamment étalonnées par spectrométrie de masse grâce à l'échelle universelle Vienna Pee Dee Belemnite. Les séquences de mesure utilisées pour les mesures isotopiques sont présentées dans le tableau III.4.

Le filtrage des données isotopiques a été effectué selon la même procédure que pour les mesures de CO_2 et CO et est décrit dans la section 2.2.

3.2.2 Étalonnage des données isotopiques de $^{13}CO_2$ *in situ*

La stratégie d'étalonnage nous a été proposée par Chris Rella (Picarro Inc.) et est présentée en détail dans la publication Rella et al. (2015).

L'étalonnage des données isotopiques permet de corriger les mesures d'éventuels décalages dus à des possibles dérèglements dans les paramètres de mesure (température, pression, longueur d'onde), aux interférences avec d'autres espèces, etc. La teneur en $^{13}CO_2$ suit la relation linéaire suivante :

$$C_{vraie} = xC_{mes} + \epsilon \tag{III.1}$$

avec C_{vraie}, la concentration après étalonnage, C_{mes}, la concentration mesurée et x et ϵ les coefficients traduisant les décalages possibles.

Nous avons procédé à l'étalonnage des données en $^{13}CO_2$ au travers de la valeur $\delta^{13}C$ (en ‰) relatif à un standard international (l'échelle universelle Vienna Pee Dee Belemnite) :

$$\delta^{13}C = \frac{R_{air}}{R_{ref}} - 1 \tag{III.2}$$

avec R_{air} et R_{ref} les rapports respectifs $\frac{^{13}CO_2}{^{12}CO_2}$ de l'échantillon et de référence et R_{ref} = 0,0111802.

L'expression du $\delta^{13}C$ après étalonnage, en prenant en compte les différents décalages possibles sur les concentrations en $^{13}CO_2$ et $^{12}CO_2$ par l'utilisation de l'équation III.1, s'écrit alors :

TABLE III.5: Fidélité et justesse des mesures de δ^{13}C (en ‰) pour les différentes séries de mesures isotopiques.

Campagnes de mesure	**Justesse** (‰)	**Fidélité** (‰)
Campagne Multi-CO_2 (Jussieu)	0,34	0,27
Campagne Multi-CO_2 (Saclay)	0,23	0,19

$$\delta^{13}C_{vrai} = \delta^{13}C_{mes} + B(\delta^{13}C_{mes} + 1000) + \frac{A}{^{12}CO_2} \tag{III.3}$$

avec $\delta^{13}C_{vrai}$ la valeur après étalonnage, $\delta^{13}C_{mes}$ la valeur issue des mesures et A et B les coefficients d'étalonnage à déterminer.

La procédure d'étalonnage consiste ensuite à utiliser deux bouteilles de gaz de référence dont les concentrations et teneurs en δ^{13}C sont connues pour déterminer les valeurs de coefficients A et B sur chacune des périodes d'étalonnage.

Les deux bouteilles d'étalonnage sont nommées en fonction de leur concentration en CO_2, H pour la bouteille de concentration la plus haute et L pour celle de concentration la plus basse. On définit $\Delta_H = \delta^{13}C_{H,ref}$ - $\delta^{13}C_{H,mes}$ et $\Delta_L = \delta^{13}C_{L,ref}$ - $\delta^{13}C_{L,mes}$, où $\delta^{13}C_{H,ref}$ et $\delta^{13}C_{L,ref}$ correspondent aux valeurs de référence, $\delta^{13}C_{H,mes}$ et $\delta^{13}C_{L,mes}$ correspondent à la moyenne des cinq dernières minutes d'analyse des gaz d'étalonnage (H et L respectivement). En appliquant l'équation III.3 à chacun des gaz de référence, nous obtenons un système de deux équations à deux inconnues, les coefficients A et B. Ainsi nous pouvons déterminer explicitement ces deux coefficients sur chacune des périodes d'étalonnage :

$$A = \frac{\Delta_H(\delta_{L,mes} + 1000) - \Delta_L(\delta_{H,mes} + 1000)}{\frac{(\delta_{L,mes}+1000)}{^{12}CO_{2,H}} - \frac{(\delta_{H,mes}+1000)}{^{12}CO_{2,L}}} \tag{III.4}$$

$$B = \frac{\Delta_H - \frac{A}{^{12}CO_{2,H}}}{(\delta_{H,mes} + 1000)} \tag{III.5}$$

Les coefficients d'étalonnage A et B sont ensuite interpolés linéairement en fonction du temps entre deux périodes d'étalonnage (comme pour les données CO_2 et CO).

Les données validées et étalonnées ont ensuite été moyennées pour obtenir une résolution temporelle d'une minute.

3.2.3 Estimation de la fidélité et de la justesse des instruments

Nous utilisons la méthode décrite dans la section 2.4 afin de déterminer la justesse et la fidélité des mesures isotopiques. Ces éléments pour les différentes séries de mesure sont présentés dans le tableau III.5.

4 Mesures des concentrations d'autres traceurs lors des campagnes courtes

D'autres traceurs ont été analysés lors des différentes campagnes de mesure utilisées dans ce travail de thèse. Ces mesures ont été réalisées par les membres de l'équipe CAE du LSCE. Une courte description des instruments est présentée dans cette partie mais plus de détails peuvent être trouvés dans les différentes publications citées.

4.1 Mesures des Composés Organiques Volatils (COV)

Les concentrations des composés organiques volatils ont aussi été analysées lors des campagnes dans le tunnel de Thiais et Multi-CO_2 (cf tableau III.1).

Deux chromatographes en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID, Chromatotec, Saint-Antoine, France) ont été installés pour mesurer les concentrations des hydrocarbures non méthaniques de différentes familles (alcanes, alcènes, alcyne, composés aromatiques). Les deux instruments sont présentés en détail dans les travaux de Gros et al. (2011) et Baudic et al. (2015). Les mesures des hydrocarbures, triés en fonction du nombre de carbone dans les molécules (C_2-C_6 et C_6-C_{10}), ont été fournies avec une résolution temporelle de 30 minutes. Les séquences d'étalonnage ont été réalisées lors des différentes campagnes de mesure à partir d'un mélange étalon de référence du NPL (*National Physics Laboratory*, Teddington, UK). L'incertitude totale sur les données a été estimée à 15%.

4.2 Mesures des oxydes d'azote (NO_x)

La concentration des oxydes d'azote a été mesurée lors de la campagne réalisée dans le tunnel de Thiais. Un analyseur reposant sur le principe de chimiluminescence (API TELEDYNE, modèle T200UP) a été déployé pour mesurer de manière continue les concentrations des oxydes d'azote (NO et NO_2) avec une résolution temporelle d'une minute. L'étalonnage de cet instrument est régulièrement effectué en laboratoire par injection d'un mélange de gaz étalon fourni par Air Liquide.

4.3 Détermination des concentrations de carbone suie

Le carbone suie a été étudié lors de la campagne réalisée dans le tunnel de Thiais. Cette espèce n'a pas constitué un élément central de ce travail de thèse mais quelques résultats sont présentés dans les études complémentaires du chapitre VI.

Un Aethalomètre (AE 33, Dualspot, Magee Scientific) a été utilisé pour déterminer les concentrations de carbone suie dans le tunnel. Les concentrations ont été obtenues en considérant des mesures d'absorption à sept longueurs d'onde différentes (370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm) et en convertissant ensuite l'absorption mesurée à 880 nm par utilisation de l'efficacité massique d'absorption fournie par le constructeur (7,7 $m^2.g^{-1}$). Les concentrations ont été obtenues avec une résolution temporelle d'une minute. Plus de détails peuvent être trouvés dans la publication de Petit et al. (2015).

5 Conclusions du chapitre

Toutes les données présentées dans ce chapitre ont été analysées avec pour objectif principal la caractérisation des émissions urbaines à Paris. Les mesures acquises dans le tunnel de Thiais ont été analysées et leur interprétation a permis d'étudier le deuxième secteur d'émission de CO_2 à Paris, le trafic routier (chapitre VI). Les résultats obtenus pour ce secteur ont ensuite été combinés aux mesures acquises dans le panache urbain afin de mieux décrire et comprendre l'impact des émissions sur les concentrations mesurées en atmosphère libre (chapitres VII et VIII).

CHAPITRE

IV

Définition et détermination du signal de fond

Sommaire

1 Sites de mesure **34**
1.1 Jussieu 34
1.2 Saclay 34
1.3 Tunnel de Thiais 34
2 Acquisition, étalonnage et contrôle des données acquises en continu - Mesures de CO_2 et CO **35**
2.1 Acquisition des mesures continues de CO_2 et CO 36
2.2 Filtrage des données 37
2.3 Procédure d'étalonnage des données 37
2.4 Estimation de la fidélité et de la justesse des instruments 39
3 Mesures des isotopes du carbone du CO_2 . . . . . **40**
3.1 Acquisition d'observations ponctuelles par prélèvement d'air par flacon. Détermination de la teneur en $^{14}CO_2$ 41
3.2 Mesures *in situ* de $^{13}CO_2$ et traitement des données 41
3.2.1 Acquisition, filtrage et validation des mesures continues de $^{13}CO_2$ 41
3.2.2 Étalonnage des données isotopiques de $^{13}CO_2$ *in situ* . . 42
3.2.3 Estimation de la fidélité et de la justesse des instruments 43
4 Mesures des concentrations d'autres traceurs lors des campagnes courtes . **44**
4.1 Mesures des Composés Organiques Volatils (COV) 44
4.2 Mesures des oxydes d'azote (NO_x) 44
4.3 Détermination des concentrations de carbone suie 44
5 Conclusions du chapitre **45**

Réussir à isoler le signal urbain du signal de fond (concentrations qui seraient mesurées en l'absence de l'agglomération parisienne) constitue un objectif principal de ce travail de thèse.

Le signal étudié par l'intermédiaire des concentrations atmosphériques mesurées est le résultat de plusieurs phénomènes : l'advection et la dilution des flux locaux (anthropiques et/ou biogéniques), les réactions chimiques locales, le transport atmosphérique du signal de fond (issu de flux non locaux). Dans ce contexte, l'un des paramètres importants à prendre en considération est la durée de vie des différentes espèces étudiées. Une espèce à courte durée de vie aura tendance à être transformée près de son point d'émission alors que les concentrations des espèces à longue durée de vie seront fortement influencées par les phénomènes d'advection (transport à moyenne et longue distance) et de dilution. Le signal de fond est alors nécessaire à définir pour ces espèces à longue durée de vie (ou très peu réactives) pour réussir à extraire le signal urbain. C'est le cas pour le CO_2 dont la durée de vie est estimée à environ 100 ans (en comparaison de deux mois pour le CO et de quelques heures à quelques jours pour les COV). De plus, les concentrations atmosphériques de CO_2 sont fortement influencées par les échanges avec la biosphère (même en région urbaine, particulièrement au printemps et en été). La notion de fond est donc critique pour le CO_2 et une attention particulière doit être apportée à sa définition.

Nous exposons tout d'abord, dans la section 1, les différentes options qui sont usuellement utilisées pour définir le signal de fond pour le CO_2. Dans les sections 2, 3 et 4, nous présentons les différentes définitions du signal de fond que nous avons testées pour nos analyses.

1 Signaux de fond usuellement utilisés

Plusieurs études se sont intéressées à la définition du signal de fond pour le CO_2. Pour certaines, il s'agit d'un signal « propre » non influencé par les sources locales (comme le trafic automobile par exemple), et donc géographiquement loin de celles-ci. Ainsi, les mesures des sites de Jungfraujoch dans les Alpes Suisses (7°59'E, 46°32'N, 3580 m d'altitude) ou de Mace Head (9°54'O, 53°19'N, 25 m d'altitude) en Irlande, au bord de l'Océan Atlantique sont souvent considérées comme des choix judicieux pour caractériser un signal de fond continental en Europe (Lopez et al., 2013; Vogel et al., 2010). Un tri des données de ces sites selon les directions de vent en provenance de ces zones non influencées par les sources est aussi souvent effectué.

Cependant, ces sites sont souvent très éloignés des sites urbains (de Paris pour nous) pour permettre de n'isoler que le signal urbain local. En effet, la thématique d'étude des émissions urbaines est encore plutôt récente et l'utilisation fréquente de signaux de fond en atmosphères reculées permettait surtout de considérer des échelles régionales plus grandes. Mais ces définitions ne sont forcément adaptées pour l'étude à l'échelle urbaine.

Des mesures dans la troposphère libre (mesures aéroportées) ont aussi été utilisées pour définir le signal de fond (Miller et al., 2012; Turnbull et al., 2011) mais elles sont particulièrement onéreuses, difficiles à mettre en place et n'étaient pas disponibles pour nos périodes de mesure. De plus, ces mesures dans la troposphère peuvent être influencées par d'autres processus physiques, notamment en étant en dehors de la couche limite atmosphérique.

Pour les espèces à plus courte durée de vie, la définition du signal de fond est moins

critique et souvent la plus petite valeur de concentration mesurée est utilisée (Chirico et al., 2010).

Enfin, comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, l'analyse des données isotopiques nécessite aussi la définition de valeur de fond (pour la teneur en $^{14}CO_2$). Comme pour la concentration de CO_2, les données des sites de fond comme Mace Head (Lopez et al., 2013) ou Jungfraujoch (Vogel et al., 2010) ont jusqu'à présent été fréquemment utilisées comme signal de fond pour la teneur en $\Delta^{14}CO_2$. Il est aussi possible d'utiliser une définition plus « locale » en utilisant les données issues du site de mesure en elles-mêmes. Les échantillons (flacons, cf. chapitre III) contenant la plus petite concentration en CO ou celui avec la plus petite concentration en CO_2 et la plus grande teneur en $\Delta^{14}CO_2$ peuvent être utilisés comme signaux de fond (Gamnitzer et al., 2006; Turnbull et al., 2011). Cela suppose qu'une faible concentration en CO témoigne d'une meilleure qualité de combustion et donc d'émissions moins importantes. Ainsi, si l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO de toute la série de mesure est utilisé, la contribution fossile dérivée illustrera la part de CO_2 fossile ajoutée dans l'atmosphère parisienne pendant l'évènement considéré alors que si les données de Jungfraujoch (dans une direction de vent particulière) sont utilisées, tout le signal compris entre le site de mesure des Alpes suisses et le site parisien sera étudié. Finalement, la méthodologie retenue pour définir le signal de fond dépendra aussi des objectifs de l'étude menée.

2 Cas des mesures à la source : exemple de la campagne réalisée dans le tunnel de Thiais

Les mesures acquises dans le tunnel autoroutier de Thiais nous ont permis d'étudier le deuxième secteur d'émission prédominant de l'agglomération parisienne. Les prélèvements effectués à l'intérieur du tunnel ont donc permis de se focaliser sur les émissions « à la source ». Cependant, les variations des concentrations mesurées dans le tunnel ont deux origines possibles : une portion est directement émise dans le tunnel par les véhicules qui circulent (ce qui nous intéresse) et une autre est amenée de l'extérieur du tunnel par les véhicules en mouvement (par « effet piston »). Il est alors nécessaire de définir un signal de fond qui permette de s'affranchir des contributions provenant de l'extérieur du tunnel.

Dans la plupart des études réalisées dans des tunnels routiers (Araizaga et al., 2013; Ho et al., 2009; Na, 2006; Popa et al., 2014; Touaty and Bonsang, 2000; Vollmer et al., 2007), deux points de prélèvements étaient installés dans le tunnel, l'un près de l'entrée et représentant le signal de fond pour les mesures et l'autre proche de la sortie. La différence de concentrations entre les deux points de mesure représente alors les émissions automobiles dans le tunnel. La configuration actuelle du tunnel de Thiais ne nous a pas permis d'effectuer des mesures à l'entrée et la sortie du tunnel. Le signal de fond devait donc être défini différemment.

Nous avons choisi de considérer deux options pour définir le signal de fond : (i) utiliser les concentrations mesurées dans le tunnel la nuit, comme dans Chirico et al. (2010) et (ii) utiliser les concentrations mesurées dans le tunnel le jour et hors des périodes de pointe de circulation. Dans notre étude, les concentrations mesurées la nuit étaient les plus faibles de toute la campagne. La densité de véhicules associée était plutôt faible avec environ 500

véhicules.h^{-1} et la vitesse moyenne plutôt élevée, supérieure à 70 km.h^{-1}. En ce qui concerne l'option (ii), nous avons remarqué que les concentrations mesurées dans le tunnel hors des pics de trafic étaient de 10% (CO_2) à 60% (propène) plus élevées que celles acquises de nuit. La densité de véhicules y est aussi plus élevée avec environ 3 500 véhicules.h^{-1}.

Nous avons alors comparé les deux options proposées. Le tableau IV.1 regroupe les différentes valeurs de fond et les incertitudes associées pour les options (i) et (ii). L'option (i) présente plusieurs intérêts par rapport à l'option (ii). D'après ce tableau, nous remarquons que les concentrations de fond pour l'option (ii) sont plus élevées mais aussi plus variables (incertitudes plus grandes) que l'option (i). Cette variabilité peut s'expliquer par le fait qu'en journée et hors des périodes de pointe la densité de véhicules qui circulent dans le tunnel est grande mais la vitesse aussi est élevée. La circulation des véhicules dans le tunnel est discontinue et l'air dans le tunnel est alors très probablement dilué avec l'air extérieur amené par les véhicules par « effet piston ». Les concentrations mesurées dans le tunnel pendant la nuit semblent être moins affectées par les émissions du trafic routier (que l'on souhaite caractériser avec ces mesures). De plus, elles semblent plus stables.

Pour notre étude, nous avons donc choisi d'utiliser l'option (i) car elle correspond à la plus petite densité de véhicules (donc à un possible minimum d'émission). Nous avons considéré les données des nuits des jours de semaine et nous avons calculé la moyenne des données entre 23h00 et 4h00 (heure locale). Le signal de fond par espèce était alors défini comme la moyenne des mesures entre 23h00 et 4h00 pour les nuits de lundi à jeudi (inclus). L'incertitude sur ce signal a été évaluée en considérant un intervalle de confiance à 68% (1 σ) sur ces quatre nuits.

Des mesures de l'air extérieur au tunnel ont aussi été réalisées et auraient pu être utilisées comme données de fond. Mais elles n'ont été acquises régulièrement que pour le CO_2 et le CO. L'impact des différentes définitions du signal de fond a été testé et est présenté en supplément de l'article Ammoura et al. (2014) (cf. chapitre VI). À titre d'illustration, la figure IV.1 superpose les mesures de CO_2 acquises dans le tunnel et à l'extérieur. Nous remarquons que les mesures à l'extérieur du tunnel sont très inférieures à celles collectées dans le tunnel (50 ppm d'écart entre les deux séries au minimum) car les émissions des véhicules sont mélangées à celles issues des autres sources présentes à l'extérieur du tunnel et diluées parmi elles. Une étude de sensibilité au choix du signal de fond est aussi proposée dans le supplément de l'article Ammoura et al. (2014) (cf. chapitre VI).

3 Mesures en air ambiant

Deux options pour définir le signal de fond des mesures en air ambiant ont été testées dans ce travail de thèse. La première utilise une analyse statistique des données en évaluant le 5^e centile (section 3.1). Dans la seconde option, le signal de fond est défini à partir des inversions atmosphériques de CO_2 proposées par le projet MACC-II (section 3.2).

3.1 Méthode utilisant le 5^e centile

La première méthode utilisée pour définir le signal de fond repose sur une analyse statistique des données. Elle tire parti du fait que les zones urbaines sont au cœur des émissions

TABLE IV.1: Concentrations moyennes calculées pour décrire les deux options utilisées pour définir le signal de fond dans le tunnel de Thiais.

Espèces	**Option (i)**		**Option (ii)**	
	Moyenne de nuit	Incertitude associée	Moyenne de jour (hors pics)	Incertitude associée
CO_2 (ppm)	495,92	23,46	555,85	26,64
CO (ppb)	516,24	213,80	776,11	232,61
NO (ppb)	445,42	91,35	839,46	119,82
NO_2 (ppb)	88,11	17,78	160,52	28,03
Benzène (ppb)	0,48	0,24	0,67	0,21
Toluène (ppb)	1,33	0,84	1,65	0,75
$m\&p$-xylènes (ppb)	0,25	0,15	0,38	0,19
o-xylène (ppb)	0,16	0,10	0,25	0,12
n-propylbenzène (ppb)	0,09	0,07	0,20	0,07
$m\&p$-éthyltoluène (ppb)	0,08	0,06	0,11	0,03
Ethylbenzène (ppb)	0,15	0,09	0,22	0,09
Acétylène (ppb)	0,97	0,75	1,32	0,90
Éthylène (ppb)	6,1	3,91	7,79	4,55
Propane (ppb)	1,71	0,19	3,00	2,98
i-pentane (ppb)	0,94	0,77	1,59	1,51
n-pentane (ppb)	0,57	0,33	1,13	1,56
i-butane (ppb)	0,82	0,92	1,22	1,85
n-butane (ppb)	0,98	0,85	0,99	1,17

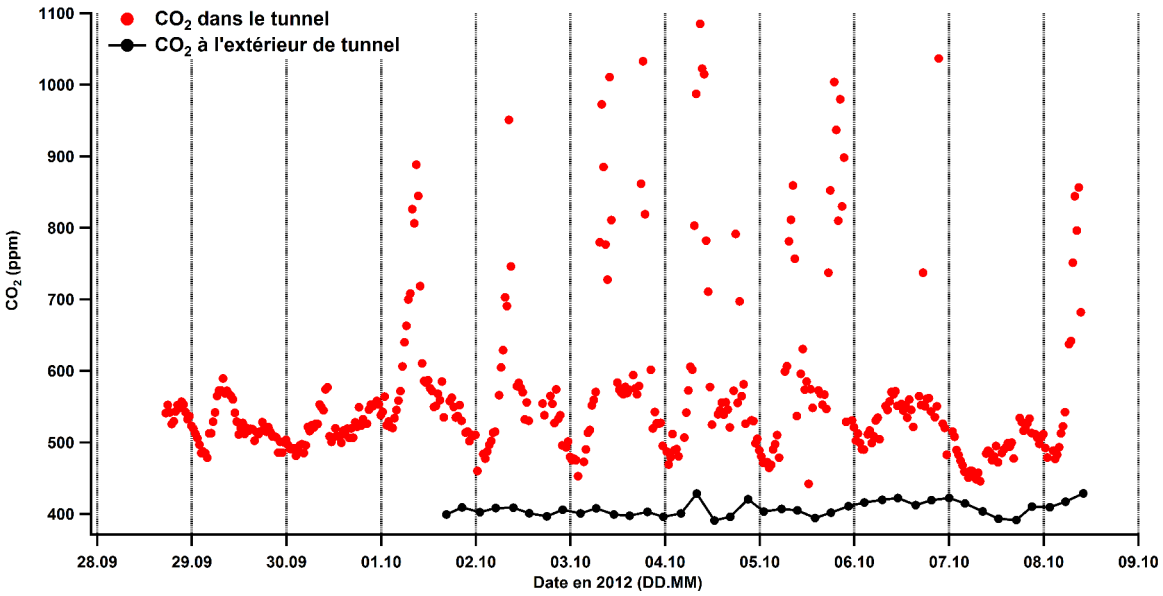


FIGURE IV.1: Concentrations de CO_2 mesurées dans le tunnel et à l'extérieur du tunnel de Thiais.

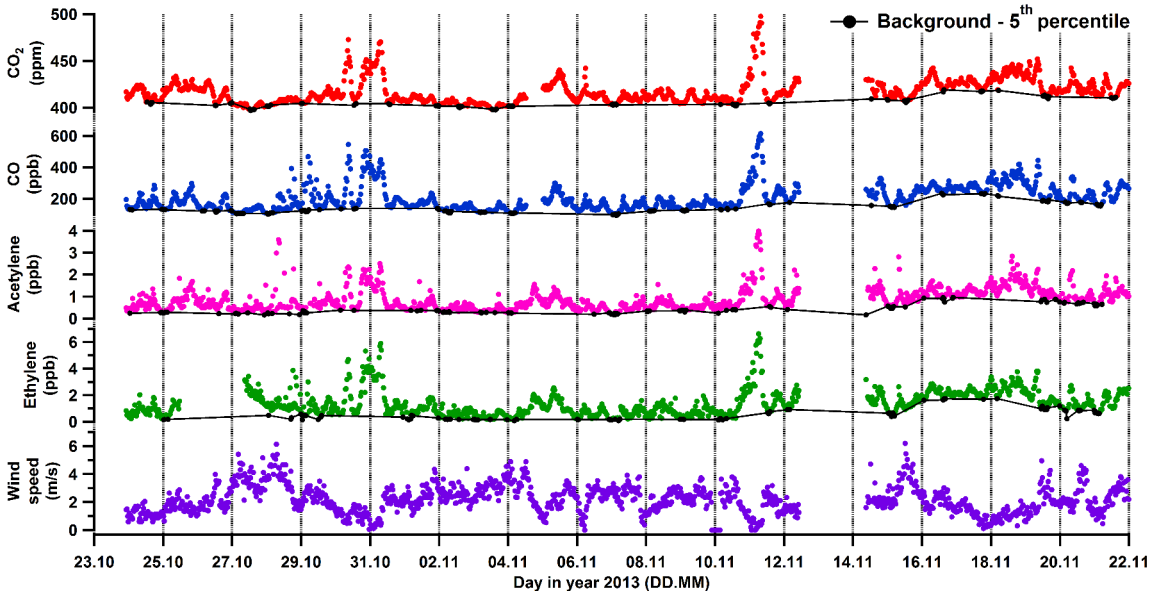


FIGURE IV.2: Signal de fond determiné à partir du 5^e centile (disques noirs) des données acquises pour une sélection d'espèces à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 (tiré de Ammoura et al., 2015).

anthropiques : cela implique donc une augmentation des concentrations des espèces considérées et justifie la définition du fond comme le signal existant sans l'influence de la ville.

Nous avons évalué le 5^e centile des données et avons défini comme concentrations de fond toutes les mesures inférieures au 5^e centile. Ainsi, les 5% des données les plus basses définissent le signal de fond. Cependant, nous n'avons pas extrait les plus basses données en considérant la série de mesure complète mais en utilisant une fenêtre glissante. En effet, le signal de fond dépend des situations synoptiques mais aussi de la saison pour la plupart des gaz étudiés. Sachant que le temps moyen caractéristique des changements synoptiques est de l'ordre de quelques jours, nous avons choisi d'extraire les 5% des données les plus basses sur une fenêtre glissante de trois jours (commençant à 00h00 TU le premier jour), incrémentée d'un jour à chaque fois. La figure IV.2 présente les concentrations mesurées pour certaines espèces à Jussieu pendant la campagne Multi-CO_2 ainsi que les 5% des données les plus basses extraites par notre méthode. Pour éviter les discontinuités dans la définition du signal de fond, nous avons choisi d'interpoler linéairement les données extraites. Nous obtenons alors une série de concentrations de fond avec une résolution temporelle de 30 minutes (lignes noires sur la figure IV.2).

Cette définition du fond est simple à mettre en œuvre car elle ne requiert pas de mesures supplémentaires. Elle est particulièrement adaptée pour des espèces qui n'ont pas de puits autour du site d'étude. Cependant, cette méthode présente certaines limites, particulièrement pour les mesures de CO_2 au printemps et en été. En effet, lors de ces saisons, la concentration de CO_2 est majoritairement influencée par les échanges avec la biosphère. La figure IV.3 montre qu'en juillet, même si les mesures sont effectuées au centre de Paris, l'impact de la biosphère (et de l'évolution de la couche limite atmosphérique) n'est pas négligeable, avec notamment un minimum dans la concentration de CO_2 l'après-midi. Utiliser la méthode des

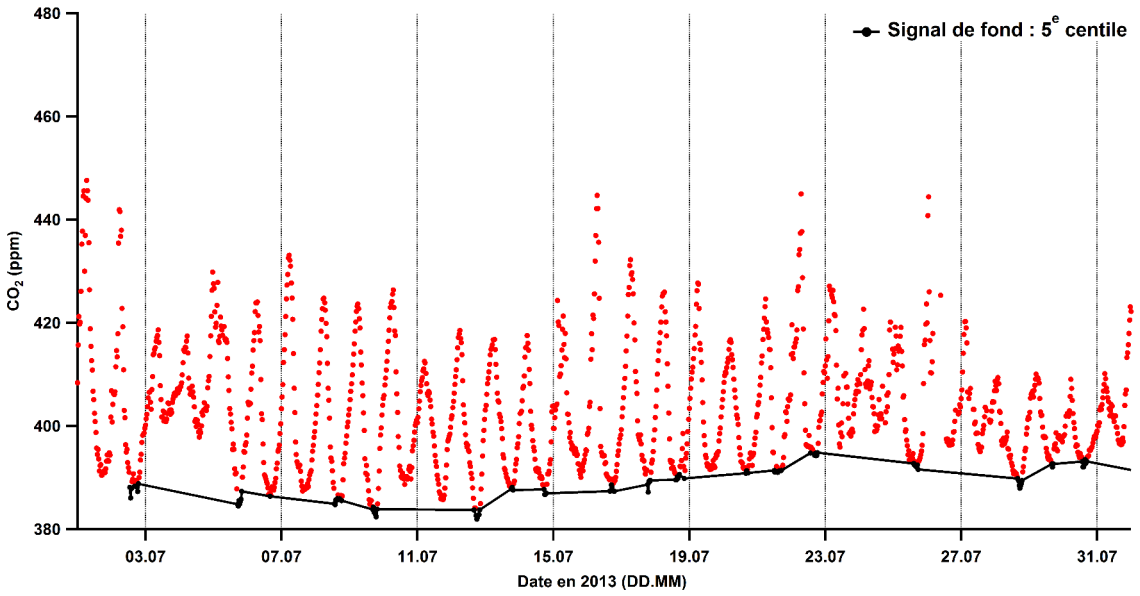


FIGURE IV.3: Signal de fond determiné à partir du 5^e centile (disques noirs) des données pour le CO_2 mesuré à Jussieu en juillet 2013 (en rouge).

5% des données les plus basses dans ce cas définirait alors un signal de fond influencé aussi par les échanges locaux avec la biosphère.

3.2 Méthode utilisant les inversions de CO_2 issues du projet MACC

La seconde option utilisée pour définir le signal de fond ne concerne que le CO_2 (espèce pour laquelle la première définition semble la moins appropriée à cause de l'impact de la biosphère). Elle repose sur l'utilisation des inversions de flux de CO_2 produites par le projet MACC (*Monitoring Atmospheric Composition and Climate*, v13.1, http://www.copernicus-atmosphere.eu/, Chevallier et al. (2010)). Les sorties de modèle fournies par ce projet ont une résolution spatiale de 3,75° × 1,9° (longitude-latitude) et une résolution temporelle de 3h. Les flux de surface de CO_2 sont évalués grâce à la combinaison bayésienne des données de CO_2 acquises à 131 stations de mesure réparties sur la surface de la Terre, d'un modèle de transport et de l'information à priori. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi d'utiliser des simulations de modèle contraintes par les observations pour définir le signal de fond (option qui peut notamment être utilisée pour les périodes avec un fort impact de la biosphère).

Nous avons extrait les concentrations de CO_2 issues de la base de données MACC pour neuf points de grille. Le point central contenait nos différents sites de mesure et n'a donc pas été utilisé pour définir le signal de fond. Les concentrations de fond de CO_2 étaient alors évaluées en calculant la moyenne des concentrations de CO_2 issues des sorties du modèle des huit points de grille entourant le point central. Ces moyennes ont été ensuite interpolées linéairement afin d'obtenir un signal de fond avec une résolution temporelle de 30 minutes. La figure IV.4 superpose cette nouvelle définition du fond aux données de CO_2 acquises à Jussieu pendant la campagne Multi-CO_2 (les disques noirs représentent les données MACC et et les lignes noires les interpolations linéaires réalisées).

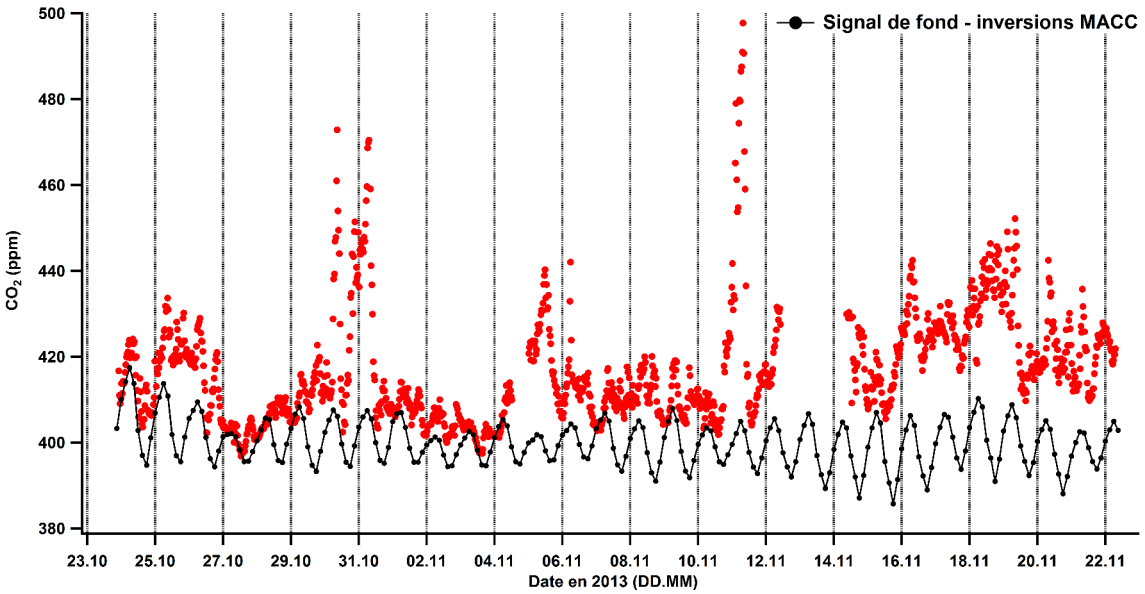


FIGURE IV.4: Signal de fond determiné à partir des inversions de CO_2 fournies par le projet MACC (disques noirs) des données acquises à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 (en rouge).

Nous remarquons sur cette figure que les concentrations de fond définies à partir de cette option décrivent le cycle diurne du CO_2 caractéristique des échanges avec la biosphère locale et de l'impact de l'évolution de la couche limite atmosphérique. En effet, une forme caractéristique se retrouve chaque jour. Un maximum de concentration est observé très tôt le matin, lorsque la couche limite est encore très basse, que la circulation automobile se densifie et que la photosynthèse est absente. Le minimum de concentration est quant à lui observé au milieu de l'après-midi, lorsque la couche limite est bien mélangée et que la photosynthèse est active.

3.3 Comparaison aux fonds usuellement utilisés

Dans cette dernière partie, nous comparons les deux options que nous avons présentées précédemment pour le signal de fond à celles usuellement utilisées.

Avant cela, nous comparons les deux options précédemment exposées entre elles (figure IV.5a). Comme décrit dans la partie précédente, le signal de fond estimé à partir des inversions MACC suit des variations diurnes, certainement influencées par les variabilités résultant des échanges avec la biosphère et de l'impact de l'évolution de la couche limite, alors que le fond dérivé de l'analyse du 5^e centile ne décrit pas une structure particulière. L'amplitude moyenne des deux signaux est plutôt proche. Mais nous remarquons que si la définition avec le 5^e centile permet de suivre les changements synoptiques (autour du 15 novembre 2013), cette évolution est moins marquée dans la définition issue des inversions MACC.

Nous avons rappelé un peu plus haut qu'habituellement des sites de mesure continentaux sont utilisés pour définir le signal de fond. Ainsi, nous comparons nos définitions aux mesures acquises à Mace Head en secteur de vent océanique, comme utilisé dans Lopez et al. (2013), (figure IV.5b) et à Jungfraujoch, comme dans Vogel et al. (2010) (figure IV.5c). Ces séries

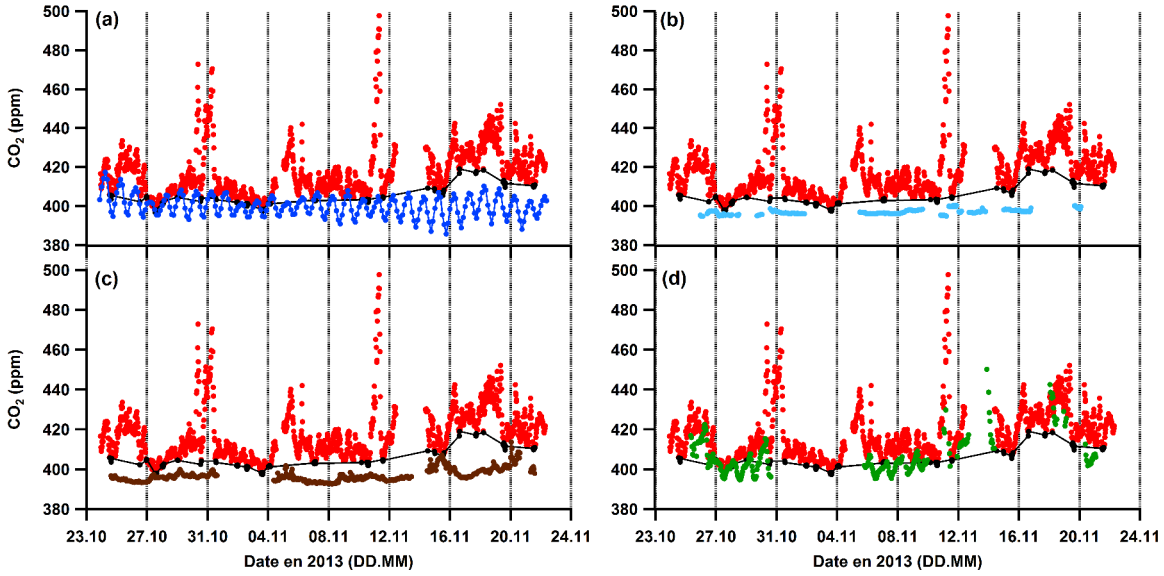


FIGURE IV.5: Comparaison des différents signaux de fond présentés. Les concentrations de CO_2 acquises à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 sont représentées en rouge sur chaque panneau. (a) En noir le fond défini à partir du 5^e centile, en bleu celui défini à partir des inversions MACC. (b) En noir le fond défini à partir du 5^e centile, en bleu clair celui défini à partir des données de Mace Head en secteur océanique. (c) En noir le fond défini à partir du 5^e centile, en marron celui défini à partir des données de Jungfraujoch. (d) En noir le fond défini à partir du 5^e centile, en vert celui défini à partir des données de Saclay en secteur de vent Sud-Ouest, en amont de la ville de Paris.

de fond sont très peu variables et en moyenne environ 10 ppm en dessous du fond estimé à partir du 5^e centile.

Enfin, nous avons aussi choisi de proposer une dernière option qui repose sur l'utilisation d'un site de mesure péri-urbain. Dans leurs dernières publications, Bréon et al. (2015) et Turnbull et al. (2015a) proposent de définir le signal de fond urbain à partir d'une station de mesure en zone péri-urbaine dans une direction de vent particulière (la trajectoire de la masse d'air doit passer par la zone péri-urbaine puis par le site urbain). Nous avons alors choisi de proposer une comparaison avec les données mesurées sur le site de Saclay en secteur de vent Sud-Ouest (figure IV.5d). Nous remarquons que ce signal de fond décrit lui aussi le cycle diurne caractéristique des échanges avec la biosphère et de l'évolution de la couche limite. D'autre part, cette série semble aussi être influencée par certains évènements locaux qui impliqueraient que les concentrations mesurées à Saclay sont plus élevées que celles mesurées au cœur de Paris (aucun seuil sur la vitesse du vent n'est appliqué ici). Cependant, ces événements peuvent aussi être issus de l'advection de masses d'air plus lointaines et il est finalement délicat de trancher entre le signal local et l'impact du transport atmosphérique (la vitesse du vent varie entre 1 et 6 $m.s^{-1}$). Le tableau IV.2 compare tous les signaux de fond présentés ici ainsi que leurs variabilités.

TABLE IV.2: Moyennes et écarts-types pour les différents signaux de fond considérés dans ce travail de thèse.

	du 5^e centile	**des inversions MACC**	**Fond issu des données de Mace Head**	**des données de Jungfraujoch**	**des données de Saclay**
Moyenne (ppm)	404,70	400,08	395,97	395,92	406,10
Écart-type (ppm)	4,33	5,28	1,21	3,18	9,38

TABLE IV.3: Options utilisées pour définir le signal de fond des mesures en $\Delta^{14}CO_2$

	Signal de fond défini à partir des mesures à Jungfraujoch	**de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO**
Signal de fond $\Delta^{14}CO_2$ (‰)	28,1	9,8

4 Mesures isotopiques

Comme présenté au début de ce chapitre, il a aussi été nécessaire de définir un signal de fond pour la teneur isotopique en $\Delta^{14}CO_2$. Nous avons présenté les options usuellement utilisées dans la section 1 dans ce cas (rappel : données de Mace Head ou Jungfraujoch, échantillons contenant la plus petite concentration de CO). Pour la période de notre étude, des données de $\Delta^{14}CO_2$ étaient disponibles à Jungfraujoch mais pas à Mace Head. Nous avons alors choisi de comparer les résultats des contributions d'origine fossile de CO_2 pour deux définitions de fond différentes : (a) en utilisant les données de Jungfraujoch et (b) en utilisant l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO. Les deux options sont présentées dans le tableau IV.3.

5 Conclusions du chapitre

La définition d'un signal de fond approprié pour les études réalisées est souvent critique mais pourtant très importante pour contraindre le signal de CO_2 urbain de manière satisfaisante. Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes options que nous avons envisagées pour définir le signal de fond des mesures acquises. Le choix du signal de fond a toujours été effectué en fonction des objectifs de l'analyse considérée. La pertinence des définitions proposées a été étudiée au travers d'études de sensibilité (ces tests de sensibilité sont notamment présentés dans les chapitres VI et VII).

L'analyse des mesures n'a ensuite pas été effectuée sur les concentrations brutes collectées mais sur celles corrigées du signal de fond (différence entre la concentration mesurée et celle de fond). Cette grandeur apparait comme Δespèces dans la suite de cette thèse.

CHAPITRE

V

Méthodes de détermination des rapports de concentration entre les espèces co-émises

Sommaire

1 Signaux de fond usuellement utilisés 48
2 Cas des mesures à la source : exemple de la campagne réalisée dans le tunnel de Thiais 49
3 Mesures en air ambiant 50
3.1 Méthode utilisant le 5^e centile 50
3.2 Méthode utilisant les inversions de CO_2 issues du projet MACC . . 53
3.3 Comparaison aux fonds usuellement utilisés 54
4 Mesures isotopiques 56
5 Conclusions du chapitre 56

Nous avons présenté dans le chapitre II les différentes méthodes qui ont été utilisées pour étudier les signaux urbains du panache parisien. Nous avons choisi de développer une approche multi-espèces entre les espèces co-émises, en déterminant notamment les rapports de concentration entre les différentes espèces. Comme il a été précisé dans le chapitre II, ces rapports pourraient permettre de distinguer chaque secteur d'émission. Mais ils présentent aussi l'intérêt d'être indépendants des phénomènes de dilution atmosphérique. En effet, l'évolution de la couche limite en fonction du moment de la journée a un fort impact sur les concentrations mesurées : plus elle est basse, plus les concentrations seront élevées et inversement. Cependant, comme toutes les espèces vont suivre cette même dynamique, étudier les rapports de concentration entre espèces va permettre de s'affranchir des phénomènes de dilution liés à cette dynamique atmosphérique.

Ces rapports pourraient être évalués simplement en utilisant les concentrations instantanées des différentes espèces. Cependant, les rapports instantanés sont à priori plus variables et leurs incertitudes plus larges. Nous avons alors choisi de mettre en place des méthodes qui réduisent les incertitudes et contraignent les rapports recherchés à être uniques. Nous présentons alors dans les sections 1 et 2 les différentes approches que nous avons développées dans cette optique.

1 Détermination des rapports dans le cas des mesures à la source : étude des corrélations et ajustement linéaire

L'étude des corrélations est utilisée afin de mettre en évidence une relation entre deux variables. Dans notre cas, elle permet de révéler des sources communes d'émission pour les espèces auxquelles nous nous intéressons. Des études comme celles de Turnbull et al. (2011) ou Popa et al. (2014) ont aussi utilisé cette méthode dans leurs analyses.

Nous décrivons ici cette approche dans le cas des mesures de CO_2, CO, NO_x et COV acquises lors de la campagne réalisée dans le tunnel de Thiais dans le but de caractériser les émissions du trafic automobile.

Gros et al. (2011) et Gaimoz et al. (2011) ont caractérisé les principales sources de COV à Paris et identifié les principales espèces émises par le trafic automobile. En utilisant ces résultats, nous avons alors sélectionné les espèces suivantes pour l'étude des corrélations avec le CO_2 : benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène, n-propylbenzène, m&p-éthyltoluène, propène, acétylène, éthylène, i-pentane, n-pentane, i-butane, n-butane et propane. En utilisant les conclusions de l'étude de Chirico et al. (2010), nous avons aussi considéré dans notre étude : CO, NO, NO_2 et NO_x.

Le signal de fond utilisé a été décrit dans le chapitre IV. Pour chaque espèce, nous avons donc calculé Δespèces comme étant la différence entre les concentrations mesurées à chaque instant dans le tunnel pendant les périodes de pointe et la concentration de fond (obtenue en moyennant les concentrations mesurées la nuit pendant les jours de semaine). Nous avons ensuite tracé le graphique de dispersion entre les concentrations corrigées Δespèces et ΔCO_2 (cf figure V.1) et en avons déduit le coefficient de détermination (r^2).

Les rapports de concentration entre les espèces bien corrélées au CO_2 ont été déterminés à partir des graphes de corrélation. Nous avons défini le rapport de concentration entre

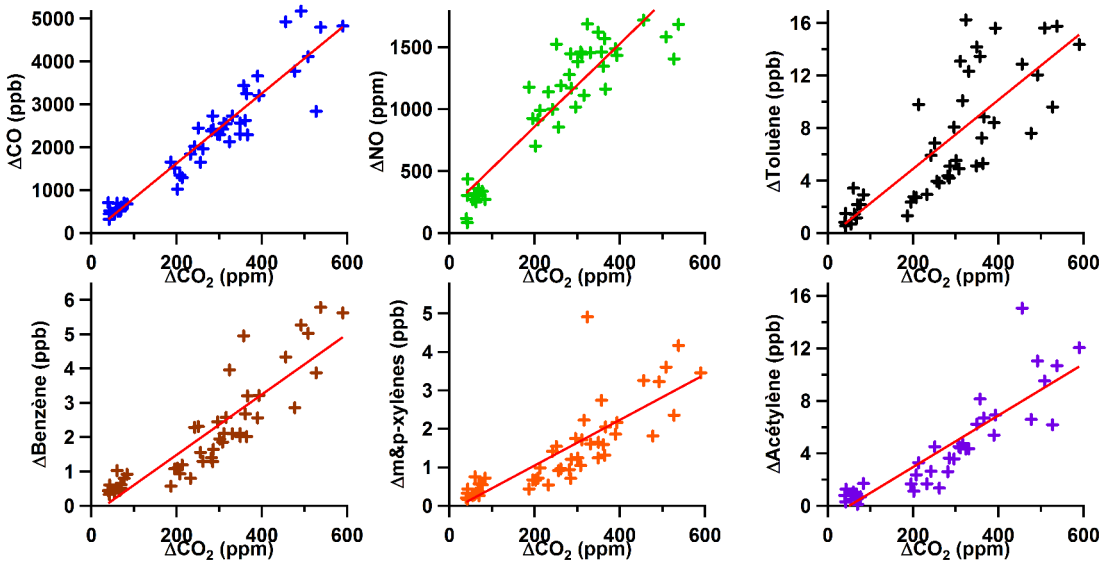


FIGURE V.1: Étude des corrélations entre ΔCO_2 et les espèces co-émises sélectionnées pour les mesures acquises dans le tunnel de Thiais. La droite rouge correspond à l'ajustement linéaire qui convient le mieux pour chaque nuage de points.

Δespèces et ΔCO_2 comme étant la pente de l'ajustement linéaire du graphique de dispersion (comme dans les études de Bradley et al. (2000); Turnbull et al. (2011); Borbon et al. (2013); Popa et al. (2014)). L'incertitude sur chaque rapport a été évaluée en considérant un intervalle de confiance à 68% (1 σ).

Cette méthode semble plus robuste que le calcul instantané des rapports car il contraint le rapport à être unique : une seule droite ajustera convenablement le nuage de points considéré. Les rapports instantanés sont plus variables, donc les incertitudes sont elles aussi plus larges. Notre méthode permet aussi d'obtenir des incertitudes plus faibles.

Les rapports déterminés et les coefficients de détermination associés sont référencés dans le chapitre VI et dans la publication Ammoura et al. (2014).

2 Détermination des rapports dans le cas des mesures en air ambiant

Nous présentons dans cette section la méthode que nous avons développée afin de déterminer les rapports de concentration entre les différentes espèces co-émises (CO_2, CO, COV) pour les mesures acquises en air ambiant (à Jussieu ou à Saclay, cf. tableau III.1).

Comme pour la méthode décrite dans la section 1, nous avons tout d'abord calculé Δespèces (les définitions possibles pour le signal de fond ont été décrites dans le chapitre IV). Nous cherchons alors à déterminer le rapport de concentration entre $\Delta\text{espèces}_1$ et $\Delta\text{espèces}_2$.

Pour toutes les séries de donnée Δespèces, nous avons considéré une fenêtre glissante de 4h, incrémentée de 30 minutes. Chaque période étudiée contient donc huit points. Sur chaque

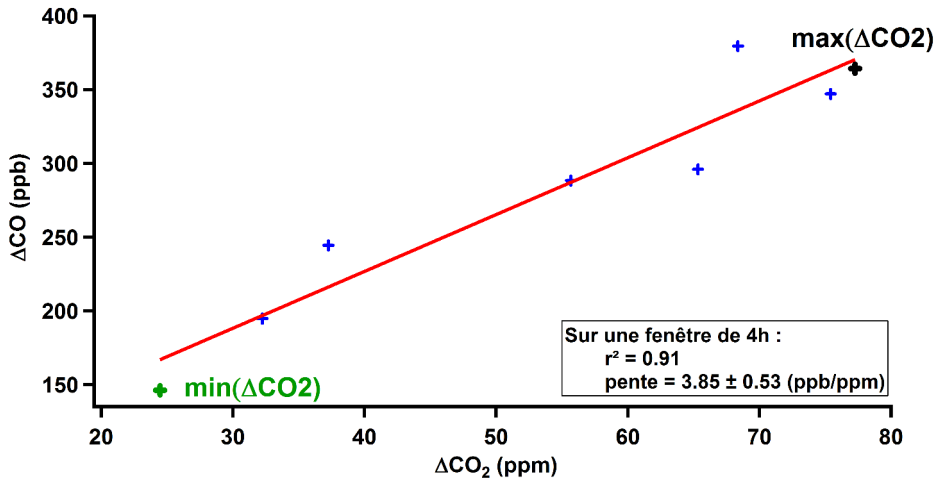


FIGURE V.2: Illustration de la méthode décrite en précisant les différentes grandeurs utiles.

fenêtre, nous avons évalué le coefficient de détermination r^2 entre $\Delta\text{espèces}_1$ et $\Delta\text{espèces}_2$ et avons ajusté le nuage de points par une droite. Le coefficient directeur de cette droite définit le rapport entre les deux Δespèces sur la période de 4h considérée. Nous avons aussi calculé la différence entre les valeurs minimale et maximale de $\Delta\text{espèces}_1$ (espèce reportée sur l'axe des abscisses) sur chaque période (cette différence est appelée $\delta\Delta\text{espèces}_1$). L'intérêt d'évaluer cette grandeur est discuté dans le chapitre VII. Ces calculs ne sont effectués que si la période contient au moins cinq points de mesure et si les deux grandeurs Δespèces sont linéairement liées (un test sur la valeur-p a été réalisé sur chaque période et les périodes pour lesquelles valeur-$p > 0{,}001$ ont été exclues). À titre d'exemple, en considérant ΔCO et ΔCO_2, sur une période de 4h, nous avons évalué (i) le coefficient de détermination entre ΔCO et ΔCO_2, (ii) la pente de la droite qui ajuste le mieux le nuage de points (nous donnant ainsi la valeur du rapport $\frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ sur cette période) et (iii) $\delta\Delta CO_2$. La figure V.2 illustre cet exemple en précisant les différentes grandeurs utiles.

Sur la figure V.3, nous avons représenté les rapports déterminés sur chaque période de 4h en fonction de l'écart local $\delta\Delta CO_2$ correspondant pour quelques exemples. Nous remarquons la présence d'une structure caractéristique sur ces graphiques : le rapport entre les deux espèces atteint une valeur asymptotique lorsque la grandeur $\delta\Delta CO_2$ est élevée. L'équation de l'asymptote horizontale définit le rapport moyen entre les deux espèces considérées. L'interprétation et la représentativité de ce rapport sont discutées dans le chapitre VII.

Dans le but de déterminer sans aucune ambiguïté l'équation de l'asymptote horizontale, et donc la valeur du rapport associé, nous avons défini des filtres en r^2 et $\Delta\text{espèces}_1$ qui permettent d'isoler au mieux l'asymptote. Ces critères de sélection ont été appliqués sur les données considérées par mois. Des études de sensibilité des rapports relatives à ces critères sont présentées dans le chapitre VII. Le choix final du critère est un compromis entre une sélection restreinte de points pour clairement extraire l'asymptote et un nombre de points suffisant pour que le rapport défini soit robuste et pertinent. Finalement, l'équation de l'asymptote horizontale est égale au rapport (nous avons imposé un coefficient directeur nul). L'incertitude sur le rapport a été évaluée en considérant un intervalle de confiance à 68% (1 σ).

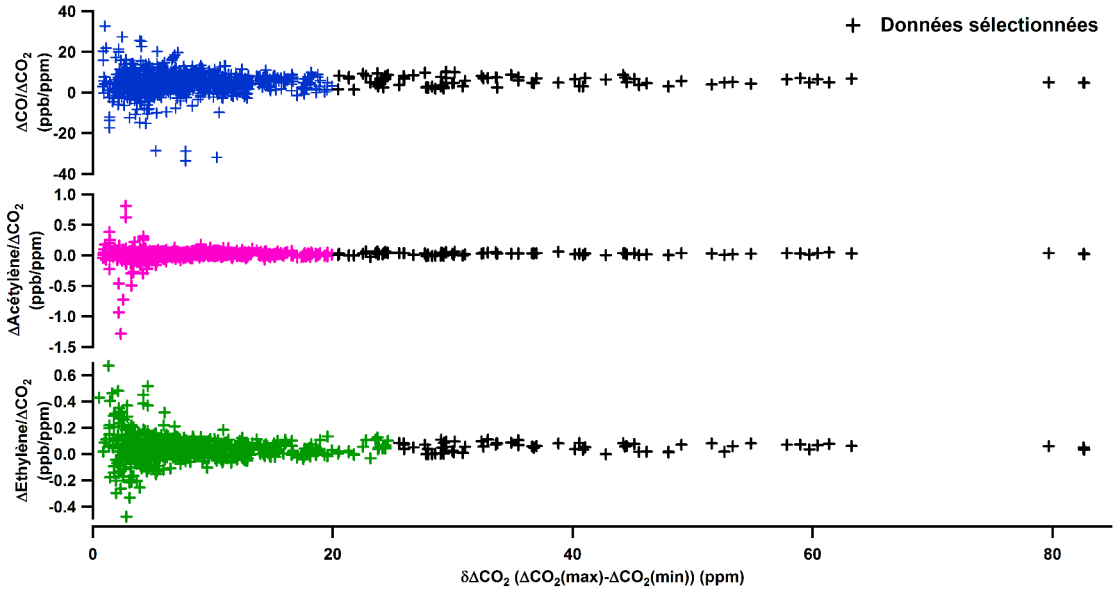


FIGURE V.3: Exemples de rapports au ΔCO_2 tracés en fonction de l'écart $\delta\Delta CO_2$ pour les mesures acquises à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2. Les points en noirs sont ceux qui ont été sélectionnés pour déterminer l'équation de l'asymptote selon des critères de sélection (les critères dépendent des espèces considérées).

Les rapports déterminés ainsi que les études de sensibilité menées sur cette méthode sont présentées dans le chapitre VII et dans la publication Ammoura et al. (2015).

3 Conclusions du chapitre

Les méthodes développées pour déterminer les rapports de concentration entre espèces ont été appliquées aux différents jeux de données que nous avions à notre disposition afin de mieux comprendre et caractériser le signal urbain à Paris. Cette approche multi-espèces, regroupant simultanément l'analyse des concentrations de CO_2, CO, NO_x, COV mais aussi les isotopes du carbone dans le CO_2, a été utilisée pour la première fois à Paris dans le cadre de ce travail de thèse. Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres VI, VII et VIII et publiés dans Ammoura et al. (2014) et Ammoura et al. (2015).

Troisième partie

Applications et développements scientifiques

CHAPITRE

VI

Caractérisation des émissions du trafic à partir de mesures réalisées dans un tunnel à Paris

Sommaire

1 Détermination des rapports dans le cas des mesures à la source : étude des corrélations et ajustement linéaire 58
2 Détermination des rapports dans le cas des mesures en air ambiant 59
3 Conclusions du chapitre 61

Le trafic routier semble avoir une empreinte particulière dans l'atmosphère. Cette signature pourrait être caractérisée au travers de la détermination des rapports de concentration entre les différentes espèces co-émises lors des processus de combustion incomplète. Nous avons présenté dans le chapitre précédent (chapitre V) la méthode permettant de déterminer ces rapports et nous l'avons appliquée aux mesures acquises dans le tunnel de Thiais. Nous avons choisi d'évaluer les rapports entre les espèces pendant les périodes de congestion du tunnel car les signaux mesurés sont élevés (entre 2 et 10 fois plus que sur le reste de la campagne) et les corrélations entre les différentes espèces sont fortes. Notre étude a été la première dans la région parisienne à caractériser, en combinant les mesures de CO_2, CO, NO_x et COV et en échantillonant de manière représentative le parc roulant, les émissions du trafic routier. Nos résultats ont été mis en perspective avec ceux obtenus lors de précédentes campagnes européennes et américaines mais aussi avec les données fournies par l'inventaire d'Airparif le plus récent.

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* : *Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic : a tunnel study in the Paris megacity* en décembre 2014. Elle est citée comme Ammoura et al. (2014) dans ce manuscrit. Ce chapitre repose essentiellement sur cet article. Les principaux résultats sont récapitulés dans la section 1 et une étude complémentaire qui n'est pas incluse dans l'article est présentée dans la section 3.

1 Principaux résultats

La méthode de détermination des rapports de concentration a été présentée dans le chapitre V et les rapports obtenus sont répertoriés dans le tableau VI.1.

1.1 Comparaison aux études précédentes

Parmi toutes les études qui se sont intéressées aux émissions du trafic routier, peu ont évalué les rapports de concentration au CO_2 et à priori aucune n'a répertorié les rapports entre les COV et le CO_2. La comparaison s'est principalement portée sur le rapport de concentration entre CO et CO_2. Le tableau VI.2 présente cette comparaison.

Généralement, les rapports obtenus lors des précédentes études (sauf Popa et al. (2014)) sont supérieurs à ceux obtenus lors de notre étude. Des différences de 9 à plus de 500% sont observées. Cette importante variabilité peut tout d'abord s'expliquer par l'amélioration technologique significative des véhicules avec notamment l'installation de pots catalytiques performants qui permettent de réduire les émissions de CO. La composition du parc automobile et particulièrement la répartition en fonction de l'utilisation de carburant (diesel/essence) est aussi très différente d'un pays à l'autre et peut permettre d'expliquer les différences observées entre les rapports (le rapport CO/CO_2 étant estimé 27 fois plus élevé pour les émissions essence que diesel (ADEME, 2013; AIRPARIF, 2013)). Par exemple, en 2012, la part de véhicules roulant au diesel était de 2% aux États-Unis, de 22% en Suisse et de 78% en Île-de-France.

Le rapport issu de l'étude suisse la plus récente (Popa et al., 2014) est moitié moins important que celui que nous avons obtenu. Les campagnes de mesure ont eu lieu à moins d'un an d'intervalle, et donc aucune évolution significative dans les véhicules n'est intervenue. De plus, l'âge moyen des véhicules constituant le parc automobile était sensiblement le même

TABLE VI.1: Rapports entre les espèces co-émises et ΔCO_2 estimés à partir des mesures acquises dans le tunnel de Thiais et coefficient de détermination associé (r^2). Les nombres mentionnés après le signe $\pm$ correspondent à une incertitude à 1 σ. Les rapports de concentration pour ΔCO, ΔNO and ΔNO_2 sont exprimés en ppb.ppm^{-1}, tous les autres sont en ppt.ppm^{-1}.

Espèces	Rapports au ΔCO_2	Coefficient de détermination (r^2)
ΔCO	$8,44 \pm 0,45$	$0,89$
ΔNO	$3,32 \pm 0,23$	$0,85$
ΔNO_2	$1,10 \pm 0,09$	$0,82$
Δi-pentane	$35,22 \pm 4,43$	$0,60$
ΔToluène	$24,26 \pm 2,91$	$0,63$
ΔAcétylène	$20,14 \pm 1,67$	$0,79$
ΔÉthylène	$14,01 \pm 1,91$	$0,60$
ΔPropène	$13,17 \pm 1,37$	$0,69$
Δn-pentane	$12,93 \pm 1,45$	$0,66$
ΔBenzène	$8,84 \pm 0,67$	$0,81$
Δm&p-xylènes	$6,06 \pm 0,63$	$0,70$
Δo-xylène	$4,38 \pm 0,43$	$0,72$
ΔEthylbenzène	$3,32 \pm 0,36$	$0,67$
Δn-propylbenzène	$3,12 \pm 0,41$	$0,58$
Δm&p-éthyltoluène	$1,75 \pm 0,18$	$0,69$

TABLE VI.2: Rapports entre ΔCO et ΔCO_2 pour les émissions du trafic routier. Comparaison avec les études effectuées précédemment (adapté de Popa et al. (2014)). Les résultats de cette étude sont présentés en gras.

Références	$\Delta CO/\Delta CO_2$ (ppb.ppm^{-1})	Localisation	Année de mesures
Bradley et al. (2000)	50 ± 4	Denver, États-Unis	1997
Vollmer et al. (2007)	$9,19 \pm 3,74$	Tunnel de Gubrist, Suisse	2004
Bishop and Stedman (2008)	$9,3 \ldots 18,4$	Chicago, Denver, Los Angeles, Phoenix, États-Unis	2005–2007
Popa et al. (2014)	$4,15 \pm 0,34$	Tunnel de Islisberg, Suisse	2011
Notre étude (périodes de pointe)	**8,44 ± 0,45**	**Paris, France**	**2012**
Notre étude (circulation fluide)	**5,68 ± 2,43**	**Paris, France**	**2012**

dans les deux pays (environ huit ans). La comparaison avec cette étude a alors été approfondie. Nous avons remarqué que les deux analyses avaient été faites en considérant des conditions de circulation différentes. En effet, l'étude de Popa et al. (2014) est représentative des conditions fluides de circulation : les véhicules gardent des conditions de conduite constantes avec une vitesse moyenne supérieure à 80 km.h^{-1}. Notre étude s'est concentrée sur l'analyse des périodes de congestion avec des arrêts fréquents et une vitesse moyenne de circulation faible (inférieure à 20 km.h^{-1}), et durant lesquelles la combustion et les pots catalytiques sont moins efficaces (Weilenmann et al., 2009). D'après SETRA (SETRA, 2009), une branche du ministère de l'Énergie et de l'Environnement, les véhicules émettent deux fois plus

TABLE VI.3: Rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$ dans le tunnel de Thiais en fonction de la vitesse moyenne des véhicules.

Vitesse faible (< 20km.h^{-1})		Vitesse élevée (> 50km.h^{-1})	
$\Delta CO/\Delta CO_2$ (ppb.ppm^{-1})	Coefficient de détermination r^2	$\Delta CO/\Delta CO_2$ (ppb.ppm^{-1})	Coefficient de détermination r^2
$8,44 \pm 0,45$	$0,89$	$5,68 \pm 2,43$	$0,45$

de CO lorsque leur température de fonctionnement atteint 40% de sa valeur optimale alors que les émissions de CO_2 restent sensiblement les mêmes (les émissions de CO sont même multipliées par trois si les véhicules sont à froid). En conséquence, le rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$ risque d'être deux ou trois fois plus élevé dans les cas de combustions moins efficaces. Afin de vérifier l'influence de la vitesse des véhicules sur le rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$, nous avons comparé les valeurs des rapports obtenus dans les cas de vitesses faible et élevée. Les résultats sont présentées dans le tableau VI.3. Nous remarquons alors que la vitesse des véhicules semble avoir une influence sur le rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$: la tendance semble montrer que le rapport décroît lorsque la vitesse augmente mais l'écart-type associé a une plus grande variabilité et la corrélation est moins satisfaisante (le coefficient de détermination est plus faible). D'autres campagnes de mesure pourraient permettre d'affiner ce résultat.

Finalement, ces comparaisons aux études précédentes semblent mettre en lumière plusieurs facteurs permettant d'expliquer les différences : les améliorations technologiques des véhicules, la composition du parc automobile (utilisation diesel/essence) et les conditions de circulation (trafic fluide/congestionné et vitesse faible/élevée).

1.2 Comparaison avec l'inventaire d'émission d'Airparif le plus récent

Nous avons choisi de comparer les rapports de concentration obtenus à partir des mesures à ceux issues de la version 2010 de l'inventaire Airparif (version la plus récente de l'inventaire au moment de l'étude) pour le secteur trafic. Cet inventaire est suffisamment détaillé et fournit des estimations d'émission pour la portion de route spécifique du tunnel. La comparaison à ces données indique que, pour la plupart des espèces, l'inventaire surestime les rapports au CO_2 dans les conditions expérimentales, de 34 à plus de 300%. Un bon accord (moins de 15% de différence) est néanmoins trouvé pour les rapports entre CO et CO_2, n-pentane et CO_2, n-propylbenzène et le CO_2 et xylènes et CO_2. La majorité des rapports pour les émissions du secteur trafic impliquant les COV sont surestimés. Cela suggère quelques lacunes dans la matrice de spéciation[1] des COV utilisée, qui devrait être actualisée afin notamment de prendre en compte les dernières réglementations et limitations en ce qui concerne la composition des essences.

Pour estimer l'impact de la spécificité des données de l'inventaire, nous avons aussi comparé nos résultats aux estimations proposées par l'inventaire régional d'Airparif pour toute la région Île-de-France. La comparaison est présentée sur la figure VI.1. Cette analyse révèle

[1] Les inventaires d'émission proposent des estimations pour tout l'ensemble des COV (émissions totales). La matrice de spéciation permet de distinguer les émissions pour chacun des COV pris séparément.

une variabilité spatiale significative dans l'inventaire global et montre qu'il est plus pertinent de sélectionner les données correspondant à la zone géographique de mesure pour ne pas accentuer systématiquement les écarts dans la comparaison (ici jusqu'à près de 1000%).

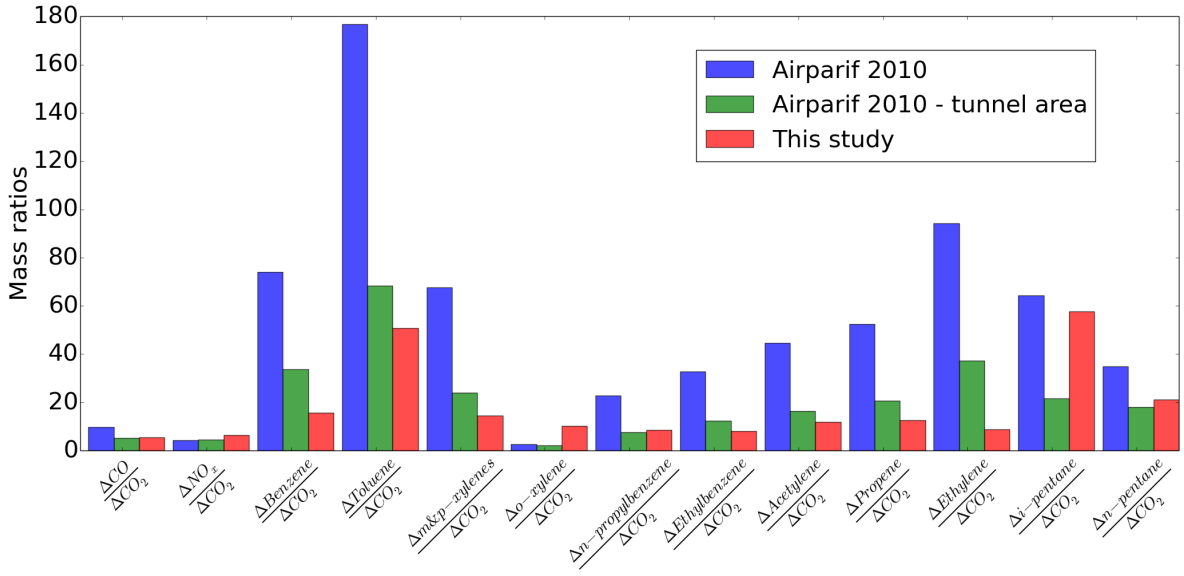


FIGURE VI.1: Comparaison entre les rapports de concentration évalués à partir des mesures effectuées dans le tunnel et ceux estimés par l'inventaire Airparif 2010 uniquement pour le trafic routier. En rouge sont représentés les rapports entre espèces issus des observations. Les barres bleues représentent les données issues de l'inventaire régional, les barres vertes correspondent aux données de l'inventaire focalisées sur la portion de route du tunnel. Les rapports faisant intervenir CO et NO_x sont exprimés en t.kt^{-1}, tous les autres sont en kg.kt^{-1}.

2 Publication : *Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic : a tunnel study in the Paris megacity*

Atmos. Chem. Phys., 14, 1–12, 2014
www.atmos-chem-phys.net/14/1/2014/
doi:10.5194/acp-14-1-2014
© Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.



Atmospheric Chemistry and Physics
Open Access

Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity

L. Ammoura[1], I. Xueref-Remy[1], V. Gros[1], A. Baudic[1], B. Bonsang[1], J.-E. Petit[1,2], O. Perrussel[3], N. Bonnaire[1], J. Sciare[1], and F. Chevallier[1]

[1]LSCE, Unité mixte CEA-CNRS-UVSQ, UMR 8212, 91191 Gif-Sur-Yvette, France
[2]Ineris, Verneuil-en-Halatte, France
[3]Airparif, Association de Surveillance de la Qualité de l'Air en Île-de-France, Paris, France

Correspondence to: L. Ammoura (lamia.ammoura@lsce.ipsl.fr)

Received: 20 June 2014 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 6 August 2014
Revised: 22 October 2014 – Accepted: 7 November 2014 – Published:

Abstract. Measurements of CO_2, CO, NO_x and selected Volatile Organic Compounds (VOCs) mole fractions were performed continuously during a 10-day period in the Guy Môquet tunnel in Thiais, a peri-urban area about 15 km south of the centre of Paris, between 28 September and 8 October 2012. This data set is used here to identify the characteristics of traffic-emitted CO_2 by evaluating its ratios to co-emitted species for the first time in the Paris region. High coefficients of determination ($r^2 > 0.7$) are observed between CO_2 and certain compounds that are characteristic of the traffic source (CO, NO_x, benzene, xylenes and acetylene). Weak correlations ($r^2 < 0.2$) are found with species such as propane, *n*-butane and *i*-butane that are associated with fuel evaporation, an insignificant source for CO_2. To better characterise the traffic signal we focus only on species that are well-correlated with CO_2 and on rush-hour periods characterised by the highest traffic-related mole fractions. From those mole fractions we remove the nighttime-average weekday mole fraction obtained for each species that we infer to be the most appropriate background signal for our study. Then we calculate observed Δspecies / ΔCO_2 ratios, which we compare with the ones provided by the 2010 bottom–up high-resolved regional emission inventory from Airparif (the association in charge of monitoring the air quality in Île-de-France), focusing on local emission data for the specific road of the tunnel. We find an excellent agreement (2 %) between the local inventory emission CO / CO_2 ratio and our observed ΔCO / ΔCO_2 ratio. Former tunnel experiments carried out elsewhere in the world provided observed ΔCO / ΔCO_2 ratios that differ from 49 to 592 % to ours. This variability can be related to technological improvement of vehicles, differences in driving conditions, and fleet composition. We also find a satisfactory agreement with the Airparif inventory for *n*-propylbenzene, *n*-pentane and xylenes to CO_2 ratios. For most of the other species, the ratios obtained from the local emission inventory overestimate the observed ratios to CO_2 by 34 to more than 300 %. However, the emission ratios of NO_x, *o*-xylene and *i*-pentane are underestimated by 30 to 79 %. One main cause of such high differences between the inventory and our observations is likely the obsolete feature of the VOCs speciation matrix of the inventory that has not been updated since 1998, although law regulations on some VOCs have occurred since that time. Our study bears important consequences, discussed in the conclusion, for the characterisation of the urban CO_2 plume and for atmospheric inverse modelling of urban CO_2 emissions.

1 Introduction

In 2011 more than half of the world population was living in urban areas, and this proportion is expected to reach 67 % in 2050 (United Nations, 2012). Cities are therefore strategic places to address the impact and mitigation of climate change and, in particular, the reduction of greenhouse gas emissions (Duren and Miller, 2012). Here we focus on the Paris metropolitan area. Paris is part of the Île-de-France region which is inhabited by about 12 million people. Out of these, Paris and its suburbs concentrate 11 million inhabitants and constitute the third largest megacity in Eu-

rope. The most detailed description of its emissions is provided by the regional inventory developed by Airparif, the association in charge of monitoring the air quality in Île-de-France. According to the Airparif 2010 emission inventory, CO_2 emissions of Île-de-France represent about 13 % of the total French anthropogenic CO_2 emissions – a surface that extends over only 2 % of the French territory (AIRPARIF, 2013). Most of the regional CO_2 emissions are concentrated in the Paris metropolitan area. They are attributed essentially to the residential and service sectors (43 %) and to traffic (29 %). As is quite common for emission inventories, there is no independent quantitative assessment of the Airparif database, and its uncertainties are poorly constrained. Moreover, Airparif emission estimates are based on activity proxies calibrated from benchmark situations that may significantly differ from real ones. For instance, chassis dynamometer tests (Bosteels et al., 2006) characterise the vehicle emissions under controlled conditions and fuel composition but cannot represent well the diversity of real driving conditions and fleet composition. Therefore independent evaluations of the inventory are needed; atmospheric measurement programs around the Paris megacity such as the CO_2-MEGAPARIS project, which sample the actual emission plume (Xueref-Remy et al., 2013), may provide new reference information to anchor the inventory. In the framework of the MEGAPOLI and CO_2-MEGAPARIS research projects, Lopez et al. (2013) measured the mole fractions of CO_2 and its carbon isotopes in winter 2010 in the centre of Paris and in the southwest peri-urban area. Using the $^{13}CO_2$ and radiocarbon ($^{14}CO_2$) signatures, 77 % of the total CO_2 was attributed to anthropogenic sources and 23 % to biospheric sources. The anthropogenic emissions were identified to originate 30 % from traffic and 70 % from gas heating. Measured emission ratios were compared to the Airparif emissions inventory and showed good consistency with it. First encouraging estimates of the total CO_2 anthropogenic emissions of the Paris megacity by atmospheric inverse modelling have been obtained by Bréon et al. (2014), who compared their results to the Airparif inventory. In urban areas, Volatile Organic Compounds (VOCs) are also controlled by anthropogenic sources and thus represent potential tracers for inferring CO_2 urban emission sources. Gaimoz et al. (2011) set up such measurements in the centre of Paris in spring 2007 and identified major VOC sources. Traffic activities (exhaust and fuel evaporation) were found to be responsible for 65 % of the total VOC emissions, industrial sources for 14 %, natural gas and background for 8 %, local sources for 4 %, biogenic evaporation for 8 % and wood burning for 1 %. The study of VOCs and of tracers of anthropogenic CO_2 like CO or NO_x is motivated by their impact on human health and by their production of photo-oxidants (such as ozone) in ambient air. As they are major pollutants emitted by traffic activities, they are regulated by European emission standards. As an example, the Euro 3 norm set strong limits in emissions for gasoline vehicles (2.2 g km^{-1} for CO, 0.15 g km^{-1} for NO_x). Euro 4 and 5 accentuated these limits (1.0 g km^{-1} for CO and 0.08 g km^{-1} for NO_x). Euro 5 is the first norm in the series that also controlled NMHC emissions (limited to 0.068 g km^{-1}).

In this paper we use new atmospheric mole fraction data acquired in real conditions in Paris to evaluate the emission ratios of CO, NO_x and VOCs relative to CO_2 for the traffic sector in the Airparif inventory. These ratios carry the signature of the traffic emission plume because, during the combustion processes of fossil fuels, CO_2 is co-emitted with other species in ratios that are characteristic of each emission sector and fuel type. In order to focus on the traffic sector and be representative of the vehicle fleet, we have performed our atmospheric measurements in a road tunnel. Such an approach has been previously used in several tunnels around the world to study emission factors of VOCs (Ho et al., 2009) and trace gases (Chirico et al., 2011). In western Europe, Popa et al. (2014) and Vollmer et al. (2007) provided CO / CO_2, N_2O/CO_2 and CH_4/CO_2 ratios for vehicular emissions. In the Paris area, one study was conducted in a road tunnel in August 1996 (Touaty and Bonsang, 2000) to evaluate hydrocarbon vehicle emissions and to determine emission factors for non-methane hydrocarbons (NMHC) and CO.

Like the study of Touaty and Bonsang (2000), our experiment was carried out in the Guy Môquet tunnel in Thiais, located about 15 km south of Paris centre. The campaign took place over 10 days from 28 September to 8 October 2012. CO_2, CO, VOCs and NO_x mole fractions were measured inside the tunnel in order to determine their ratios to atmospheric CO_2 for traffic in the Paris megacity. Our measurements enable us to update the results from the study of Touaty and Bonsang (2000). To our best knowledge they also constitute the first study in a French tunnel that involves CO_2, VOCs and NO_x all together and quantifies the ratios of these co-emitted species to CO_2 in Paris for the traffic sector.

This paper is structured as follows. The instrumental methods are described together with the Airparif inventory in Sect. 2. Section 3 starts with a general description of the data (Sect. 3.1) and a discussion about the definition of background level mole fractions (Sect. 3.2). In Sect. 3.3 we identify the co-emitted species from road traffic by evaluating the correlations between these species and CO_2. Then, in Sect. 3.4, we quantify the emission ratios between these species and CO_2 for the present vehicle fleet. Finally (Sect. 4.1), we compare these measured ratios with the ones provided by previous experiments and by the most recent regional emission inventory of Airparif (2010) (Sect. 4.2). Section 4.3 refines the comparison with the latest European tunnel study.

2 Methods

2.1 Site description

The Guy Môquet tunnel (48°77′ N, 02°39′ E) is located in Thiais, about 15 km south of the centre of Paris. This tunnel was built on a highway and has been used since 1990. It is 600 m long with a rectangle cross-sectional area of 64 m^2. It contains two separate tubes, one for each traffic direction. Each bore contains three lanes of traffic. The two tubes are not connected. The average traffic in each bore of the tunnel is about 60 000 vehicles per day. The speed limit is 90 $km\,h^{-1}$.

The tunnel is equipped with a longitudinal ventilation mode: a system of jet fans at two places on the tunnel ceiling. The aim of this ventilation system is to speed up the airflow towards the tunnel exit in case of fire emergency, pushing smoke outside (O'Gorman, 2012). Under normal traffic conditions the tunnel is self-ventilated as traffic through the tunnel induces the airflow direction. We cannot be sure that the ventilation system was never activated during the whole measurement campaign. However, we will mainly focus on traffic peaks during which the traffic signal on the mole fraction ratios between species (which is the heart of this study) is strong enough not to undergo significant ventilation/dilution.

Vehicle speed and traffic counts were available every 6 min. All these data were provided by the Direction Régionale et Interdépartementale de l'Équipement et de l'Aménagement d'Île-de-France (DRIEA-IF). Vehicle speed and density are shown in Fig. 1d and h. Around 61 000 vehicles crossed the tunnel daily on workdays (from 1 to 5 October 2012), 58 000 on Saturday (6 October 2012) and 55 000 on Sunday (7 October 2012). Traffic density during the night (between 23:00 and 04:00 LT) was low with around 500 vehicles per hour, unlike traffic density during rush hours which was around 3100 vehicles per hour.

2.2 Air sampling and instruments

Air measurements were made at a single location within the tunnel, in the bore that leads to the city of Créteil, 550 m from the tunnel entrance and 50 m from its exit, from 28 September to 8 October 2012. Time is given as local (Central European Summer) time (UTC + 2 h).

Several instruments were operating during this study and those relevant to our study are presented here. A Cavity Ring-Down analyser (Picarro, model G2401) performed continuous CO_2, CO and H_2O measurements with a time resolution of 1 s. This instrument was calibrated at the beginning of the campaign using three 40 L gas tanks. These cylinders were calibrated for CO_2 and CO dry air mole fraction using a gas chromatograph, against the NOAA-X2007 scale for CO_2 and the NOAA-X2004 for CO with a precision better than 0.1 ppm. During the campaign, a fourth gas cylinder was analysed for 30 min every 8 h. It was used as a target to evaluate the repeatability of the data and the drift of the instrument. During the campaign no significant drift was detected for CO_2 and CO measurements, and the precision of the data (1σ) was estimated to be 0.04 ppm for CO_2 data and 16 ppb for CO data on 1 min averages. Thanks to the use of a sequencer, CO_2 and CO mole fractions in the ambient air (outside the tunnel) were also measured with this analyser for 30 min every 4 h. The sequence of CO and CO_2 measurements was: tunnel air for 4 h, ambient air for 30 min, tunnel air for 3 h 30, target gas cylinder for 30 min, ambient air for 30 min.

Two gas chromatographs equipped with a flame ionisation detector (GC-FID) were installed to measure non-methane hydrocarbons (NMHCs). Both instruments are described in detail in Gros et al. (2011). Measurements of C_2-C_6 and C_6-C_{10} hydrocarbons were provided with a time resolution of 30 min. Air was sampled during the first 10 min of each 30 min segment and analysed during the next 20 min. Previous measurements and tests have shown a good stability of the detector over several weeks (Gros et al., 2011). Therefore only one calibration was performed during the campaign (1 October) and consisted of the direct injection (repeated 3 times) of a 4 ppb calibration gas mixture (National Physics Laboratory, Teddington, UK). Mean response factors of these three injections were used to calibrate NMHCs during the campaign. NMHC mole fractions in ambient air were estimated on 2 October 2012 between 13:50 and 16:30 LT. The total uncertainty of the data was better than 15 %.

A chemiluminescent analyser (API TELEDYNE, model T200UP) continuously measured nitrogen oxides (NO and NO_2) mole fractions with a time resolution of 1 min. Calibration of the instrument is regularly checked at the laboratory by injecting 30 ppb from a 10 ppm NO calibration gas mixture (Air Liquide, France). In order to check the calibration parameters within the range of values expected in the tunnel, 500 ppb of NO from the Air Liquide standard were injected into the instrument prior to the campaign. The response of the instrument was found very good (506.5 ± 4.5 ppb, variability coefficient < 1 %, $n = 35$) and therefore the instrument was operated with the same parameters during the campaign. NO_x mole fractions in ambient air were also measured on 2 October 2012 between 13:51 and 16:39 LT. For NO mole fractions over 2300 ppb the instrument showed saturation and was no more quantitative.

2.3 Data processing

As the temporal sampling was different for each instrument, a common average time was defined a posteriori to get all data sets on a similar temporal resolution. The chosen time interval was the one imposed by GC-FID measurements. Data from GC-FID were acquired for 10 min every 30 min, the reported time corresponding to the beginning of the measurement. Thus for each compound measured by the other instruments, data were averaged over the same 10 min inter-

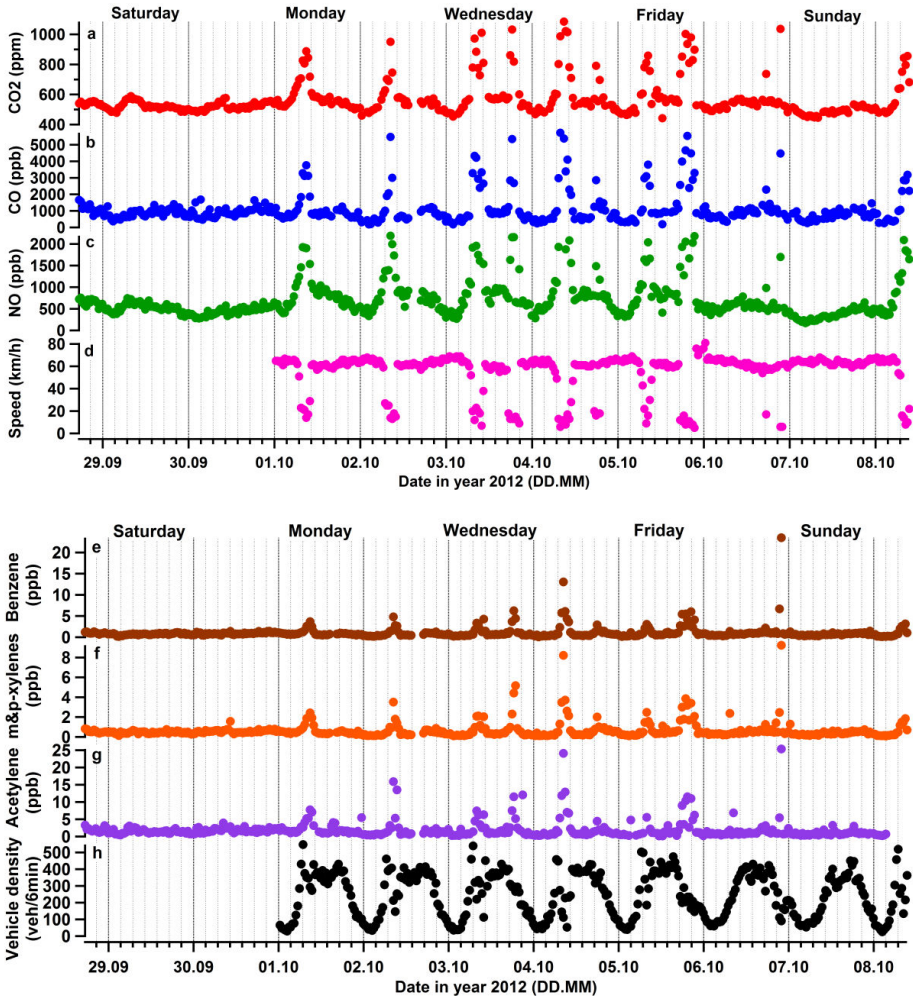


Figure 1. (a-c) and **(e-g)** Temporal variation of the mole fraction of the selected compound during the whole tunnel campaign. **(d)** Average speed. **(h)** Vehicle density. Time is given in local (UTC + 2 h). Minor ticks on the horizontal axis are distributed every four hours.

val. Doing so, all the final data have a time step of 30 min with a resolution of 10 min.

NO and NO_2 data were screened because of the characteristics of the analyser. Since the instrument saturated when NO mole fractions reached 2300 ppb, a filter was applied to remove the NO and NO_2 data when the NO mole fraction exceeded 2200 ppb.

2.4 Airparif inventory

Airparif (http://www.airparif.asso.fr/en/index/index) has been developing an inventory of emissions for greenhouse gases and air pollutants with a spatial resolution of 1 km × 1 km and a temporal resolution of 1 h for Île-de-France. The emissions are quantified by sectors: energy, industry, road transport, agriculture, solvent uses, waste treatment, etc. Emissions (in tons) are assessed for five typical months (January, April, July, August and October) and three typical days (weekday, Saturday and Sunday) to account for seasonal and weekly cycles. A speciation matrix is used to extract emissions for each specific VOC from the total VOCs emissions in the inventory. This speciation matrix is provided by the Institute for Energy Economics and the Rational Use of Energy (IER). The extraction is possible for each specific VOC and by SNAP (activity).

Thanks to in situ vehicle counters, Airparif also provides emission estimates specific to some roads. Such information was available for this study in the Thiais tunnel.

The latest version of the inventory, the results of which are used in this study, was made for the year 2010, but the speciation matrix for VOCs was established in 1998 and has not been updated yet.

3 Results

3.1 Data overview

The temporal evolution of the mole fractions for the whole campaign with a time step of 30 min is shown in Fig. 1. The average speed and density of vehicles in our tunnel section are also represented in this figure.

During workdays, rush hours are easily identifiable for all studied species by one peak in the morning, between 06:00 and 09:00 LT, and another one in the afternoon, between 16:00 and 19:00 LT. Almost 4050 vehicles cross the tunnel per hour at the beginning of the rush periods, but the vehicle density and speed then decrease along with the congestion in the tunnel. The average speed of vehicles during rush hours is lower than 20 km h^{-1}, whereas otherwise it is faster than 60 km h^{-1}. These peaks are linked to the commutation of Paris active inhabitants going to and from their workplace. For comparison purposes, the average vehicle speed in Paris has been determined to be 15.9 km h^{-1} from a recent study performed by the Paris city local administration.

Mole fractions vary significantly over the course of the day. The mean diurnal cycle ($\pm 1\sigma$) amplitudes are summarised in the supplementary material. Mole fractions were significantly higher during traffic peaks than at night or other times of the day. Compared to traffic peaks, we notice a decrease in mole fractions at night by 40 % for CO_2 and propane and by 80 to 94 % for the other compounds. For periods during daytime out of traffic peaks, the decrease, compared to traffic peaks periods, was about 15 % for propane, 30 % for CO_2 and between 65 % and 90 % for the others. Since the traffic signal in terms of gas mole fractions is so much stronger during rush hours, we will focus on these periods in the following. Indeed, in order to evaluate mole fraction ratios, enough mole fraction variability is required (differences to the background level can thus be robustly calculated) and these strong signals were encountered only during traffic peaks periods.

3.2 Background levels

The long lifetime of some of the studied species, like CO_2, induces a large variety of emission origins and potentially elevated background levels in the measured mole fractions. Since we aim at extracting the traffic signal as accurately as possible and characterising the ratios of the studied species relative to CO_2 for tunnel traffic activity only, the mole fractions in principle have to be corrected from other influences, such as the nearby biogenic contribution or the baseline level.

In previous tunnel studies (Popa et al., 2014; Touaty and Bonsang 2000, Vollmer et al., 2007; Ho et al., 2009; Araizaga et al., 2013; Na, 2006), two sampling sites were installed: one near the entrance of the tunnel, representing the background mole fractions, and another one near the exit. The difference in mole fractions between these two samples represented vehicle emissions in the tunnel. The current configuration of the Thiais tunnel did not enable us to install two sampling sites, and background levels had to be defined differently. Apart from CO_2 and CO, it was not possible to use the few measurements made outside the tunnel (Sect. 2.2) because they do not include all species and are not performed on a regular basis, while, according to previous measurements, ambient VOCs mole fractions vary significantly during the day and from one day to another (Gros et al., 2011).

Given the available information, background mole fractions can be approximated (i) by nighttime mole fractions (as performed by Chirico et al., 2001) or (ii) by daily mole fractions out of the traffic peaks. In our case, nighttime mole fractions were the lowest measured mole fractions of the whole campaign. Vehicle density was quite low at around 500 vehicles h^{-1}, and average vehicle speed was relatively high at more than 70 km h^{-1}. For (ii), the daytime mole fractions outside rush hours were higher than nighttime ones by 10 % (CO_2) to 60 % (propene). Vehicle density during these periods was high as well, around 3500 vehicles h^{-1}. For our study, we choose option (i) because it corresponds to the lowest density of vehicles. We focused on four nights during weekdays and evaluated the averaged mole fractions between 23:00 and 04:00 LT. We define the background as the average measurement values per species in the tunnel between 23:00 and 04:00 LT on Monday–Thursday nights (i.e. four nights per week) and we characterise its uncertainty by the corresponding measurement standard deviation. For instance, for CO_2 our background is 495.92 ± 23.46 ppm. Tests with option (ii) or using the sparse measurements made outside the tunnel are presented in the supplementary material: they show that the definition of the background does not affect the estimated ratios to CO_2 showed in the following. This comes from the fact that the traffic signal during rush hours inside the tunnel is much larger than the mole fractions measured during all other periods of time, inside or outside of the tunnel (from 2 to around 10 times more).

3.3 Correlations between co-emitted species and CO_2

Gros et al. (2011) and Gaimoz et al. (2011) characterised the VOC sources in Paris and identified the main traffic-related VOCs. Based on their results, we select benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene, *n*-propylbenzene, *m*&*p*-ethyltoluene, propene, acetylene, ethylene, *i*-pentane, *n*-pentane, *i*-butane, *n*-butane and propane for the correlation study to CO_2. We also consider CO, NO, NO_2 and NO_x, as done by Chirico et al. (2011).

For background mole fractions we use the average values during the night (cf. Sect. 3.2). We focus on workdays (5 days between Monday, 1 October and Friday, 5 October 2012) only. For each species, we calculate Δspecies as the differences between each mole fraction point measured in the tunnel during traffic peaks and the average mole fraction calculated for the nights of workdays only. We compute the co-

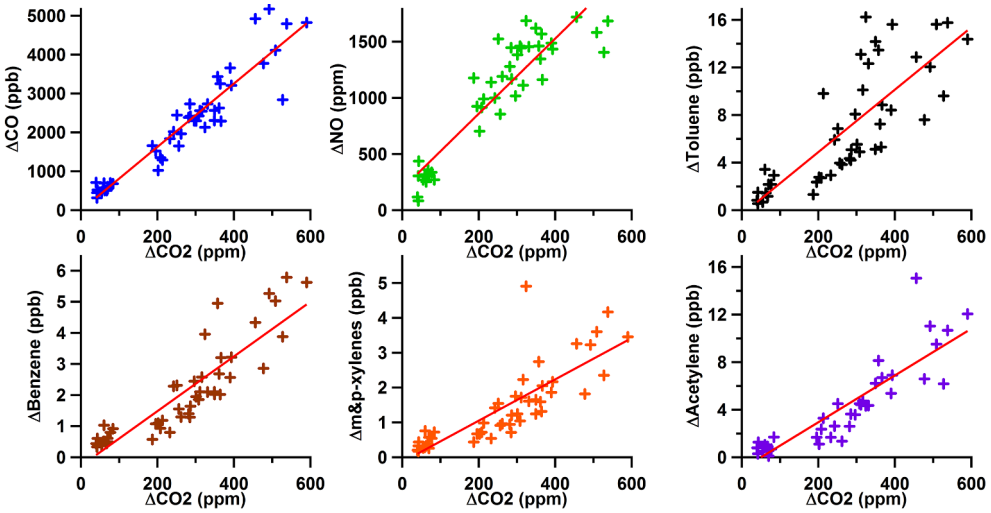


Figure 2. Correlations between ΔCO_2 and selected co-emitted species. The red line represents the linear regression fit between ΔCO_2 and the considered species. The linear regression does not intercept the (0, 0) point because of the uncertainty on the background level.

efficient of determination r^2 for all corrected mole fractions Δspecies and ΔCO_2 using the scatter plot between the two (Fig. 2). Generally, tight correlations are found between the selected compounds and CO_2 ($r^2 = 0.58$–0.89). In all cases a p-value test was performed, resulting in each p-value lower than 0.001. However, correlations were poor for propane, i-butane and n-butane with respective coefficients of determination $r^2 = 0.15$, $r^2 = 0.22$ and $r^2 = 0.031$. All coefficients of determination are listed in Table 2.

Inside the Thiais tunnel, CO is exclusively emitted by traffic activities. The strong correlation between ΔCO and ΔCO_2, $r^2 = 0.89$, supports that the emitted CO_2 in the tunnel has the same origin as CO, i.e. traffic. Strong correlations are also found between CO_2 and benzene, toluene, xylenes, ethylene, acetylene and propene ($r^2 = 0.60$–0.81) because these compounds dominate in vehicle exhaust (e.g. Gaimoz et al., 2011 and Chirico et al., 2011). This is also consistent with the high coefficient of determination ($r^2 = 0.85$) seen between CO_2 and NO_x, which are also traffic tracers.

Propane is one of the main compounds emitted by fuel evaporation. Fuel evaporation does not emit CO_2 and this can explain the poor correlation between Δpropane and ΔCO_2 ($r^2 = 0.15$). Coefficients of determination for i-butane and n-butane, which also come from fuel evaporation, were also low (respectively $r^2 = 0.22$ and $r^2 = 0.031$). Therefore, these compounds (propane, i-butane and n-butane) will not be further considered in this study.

3.4 Ratios of co-emitted species to CO_2 in traffic peaks

In the following, we assess the ratios between co-emitted compounds and CO_2 in the traffic peaks. We define the ratio as the slope of the scatter plot between Δspecies and ΔCO_2 using a linear regression fit (Bradley et al., 2000; Turnbull et al., 2011; Borbon et al., 2013; Popa et al., 2014). For each co-emitted species, the error on the ratio was computed using a confidence interval at 68 % (1σ). Note that our use of a constant background value per species in our main results implies that our calculated ratios do not depend on the actual value of these constants; however, the uncertainty of the constants is accounted for in the confidence intervals of the ratios given in the tables (we evaluate the extreme linear regression fits for the data weighted with their uncertainties; the difference between the two extreme ratios is defined as the uncertainty on the ratio). Our method seems more robust than the calculation of instantaneous ratios. Indeed, it con-

Table 1. Observed emission ratios to ΔCO_2 and coefficient of determination (r^2). Numbers after $\pm$ signs correspond to 1σ. Mole fraction ratios for ΔCO, ΔNO and ΔNO_2 are reported in ppb ppm^{-1}, all others are reported in ppt ppm^{-1}.

Species	Observed ratios to ΔCO_2	Coefficient of determination (r^2)
ΔCO	8.44 ± 0.45	0.89
ΔNO	3.32 ± 0.23	0.85
ΔNO_2	1.10 ± 0.09	0.82
Δi-pentane	35.22 ± 4.43	0.60
ΔToluene	24.26 ± 2.91	0.63
ΔAcetylene	20.14 ± 1.67	0.79
ΔEthylene	14.01 ± 1.91	0.60
ΔPropene	13.17 ± 1.37	0.69
Δn-pentane	12.93 ± 1.45	0.66
ΔBenzene	8.84 ± 0.67	0.81
$\Delta m\&p$-xylenes	6.06 ± 0.63	0.70
Δo-xylene	4.38 ± 0.43	0.72
ΔEthylbenzene	3.32 ± 0.36	0.67
Δn-propylbenzene	3.12 ± 0.41	0.58
$\Delta m\&p$-ethyltoluene	1.75 ± 0.18	0.69

strains the ratio to be unique. The uncertainty is thus lower (instantaneous ratios show a larger variability, which leads to large uncertainty). The ratios of the selected co-emitted species to CO_2 are presented in Table 1. We notice that the outliers do not influence the linear regression within a 1σ uncertainty.

ΔVOCs to ΔCO_2 ratios are shown in decreasing order of magnitude. The higher the ratio is, the more the corresponding species is emitted. In the tunnel, *i*-pentane and toluene were the most emitted VOCs. This result combined with the VOCs profile determined for the traffic sector from this tunnel campaign (Gros et al., 2014) is in good agreement with the vehicle exhaust source profile published in Gaimoz et al. (2011).

4 Discussion

4.1 Comparison with previous campaigns

Of the studies that focused on traffic emissions, few have evaluated mole fraction ratios to CO_2. To our best knowledge, none of previous tunnel studies reported ΔVOC to ΔCO_2 ratios. Table 2 lists ΔCO to ΔCO_2 ratios for vehicle emissions from previous studies. Generally their ratios are higher than ours, except for the latest Swiss study (Popa et al., 2014). The comparison with the oldest studies shows indeed a significant difference in ΔCO to ΔCO_2 ratios: the ratio from the study of Bradley et al. (2000) is almost 500 % higher than ours. For more recent studies, the ratios reported by Bishop and Stedman (2008) and Vollmer et al. (2007) were respectively 11 to 120 and 9 % higher than ours. There are fifteen years between the campaign of Bradley et al. (2000) and ours, during which vehicles benefited from significant technological improvement, especially catalytic converters that reduce vehicle CO emissions. Furthermore, fuel use is not the same in France, in the USA and in Switzerland. American vehicles have been mostly using gasoline for decades (diesel vehicles only reached 3 % in 2012), whereas in France and particularly in the Île-de-France region, diesel is the most used fuel (according to Airparif, 78 % of vehicles use diesel). Switzerland is in between with 22 % of the fleet using diesel (2010). Furthermore, gasoline vehicles are known to emit much more CO than diesel vehicles. Thus, European emission policies set higher thresholds for CO emissions from gasoline consumption (about a factor 3 in 2000 and a factor 2 since 2005 compared to diesel) while their CO_2 emissions are only of a few percents higher (ADEME, 2013). This results in a much higher CO / CO_2 emission ratio for gasoline vehicles than for diesel ones. The large differences in the fuel partition of each national fleet is thus likely one main reason why the ΔCO / ΔCO_2 ratios measured in the United States are effectively higher than the ones observed in Switzerland – and higher still in France. However, this point cannot be more detailed because we did not have further information on the fleet composition evolutions between 1997 and 2012.

Finally, the ratio from the latest study (Popa et al., 2014 in Switzerland) is half the value of the one measured during our campaign. Measurement years were almost the same (2011 for Popa et al. (2014) and 2012 for our study), and no significant evolution occurred in the fleet composition during this year. Furthermore, the mean age of the Swiss fleet and the French one is also nearly the same, around 8 years. The comparison with this study will be further analysed in Sect. 4.3.

4.2 Comparison of the measured ratios with the Airparif inventory

In this section we compare the emission ratios derived from our observations in the tunnel during our campaign with those given by the Airparif 2010 inventory.

As Airparif provides emission estimates in tons for each compound, we convert our measured mole fraction ratios (in ppb ppm^{-1} or ppt ppm^{-1}) into mass ratios (t kt^{-1} or kg kt^{-1}). Our measurements were made in September and October, and we notice that these months were typical months in regards to annual average traffic emissions. According to the Airparif inventory, there is a small seasonal variation in the traffic emissions. Nevertheless, September and October contributions to the whole year are close to the yearly average and therefore can be considered as representative. Thus, we use annual emissions from the Airparif inventory to evaluate the ratios. The comparison is summarised in Table 3 and Fig. 3.

The Airparif inventory is sufficiently detailed (Sect. 2.4) to provide emissions estimates related to the specific area of this tunnel road, where our experiment was conducted. These ratios are shown in the second column in Table 3 and in green bars in Fig. 3. We notice a good agreement for the ΔCO to ΔCO_2 ratio: the difference between the ratio inferred from our observations and the one from the Airparif inventory is less than 2 %. The agreement is also satisfactory for the *n*-pentane to CO_2 and *n*-propylbenzene to CO_2 ratios for which we notice a difference with the observed ratios lower than 15 %. Airparif overestimates most of the other ratios by 34 % or more (up to about 318 % for ethylene). NO_x to CO_2, *o*-xylene to CO_2 and *i*-pentane to CO_2 ratios are underestimated by 30 to 79 %. The case of xylenes can be distinguished. Indeed, if we consider the separation between *m*&*p*-xylenes on the one side and *o*-xylene on the other side, we note significant differences between the specific Airparif ratios and the observed ones. However, if we evaluate the ratio considering total xylenes we obtain a better agreement with only 5 % difference between the two (observed Δxylenes to ΔCO_2: 24.4 kg kt^{-1}; Airparif xylenes to CO_2: 26.1 kg kt^{-1}). A problem in the speciation of xylenes may be responsible for this change.

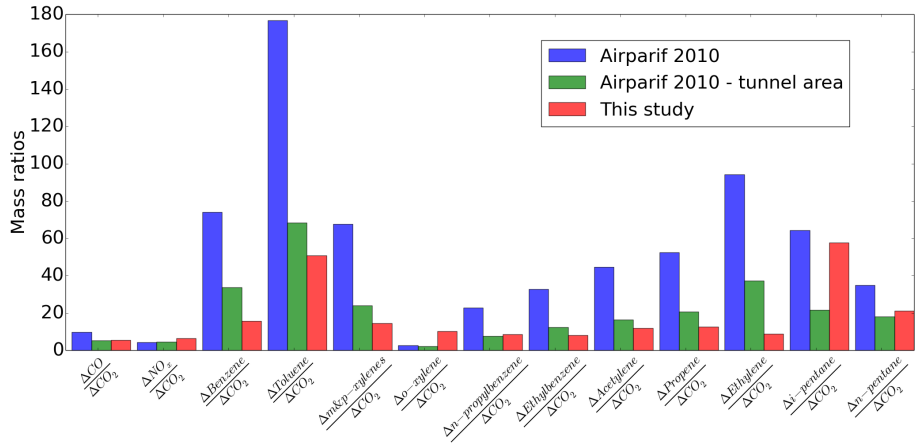


Figure 3. Comparison between observed ratios to CO_2 and emission ratios provided by the 2010 Airparif inventory for only the traffic source. In blue are the ratios from the Airparif inventory for the whole Île-de-France region; in green are the ratios from the Airparif inventory using emissions only in the tunnel area; in red are the ratios from our study. Ratios for CO and NO_x are reported in $t\,kt^{-1}$; all others are reported in $kg\,kt^{-1}$.

Table 2. ΔCO to ΔCO_2 ratios for traffic emissions, comparison with previous studies (continued from Popa et al., 2014). Results of this study are shown in bold.

Reference	$\Delta CO/\Delta CO_2$ ($ppb\,ppm^{-1}$)	Location	Measurement year
Bradley et al. (2000)	50 ± 4	Denver, CO, USA	1997
Vollmer et al. (2007)	9.19 ± 3.74	Gubrist tunnel, Switzerland	2004
Bishop and Stedman (2008)	9.3 . . . 18.4	Chicago (IL), Denver (CO), Los Angeles (CA), Phoenix (AZ), USA	2005–2007
Popa et al. (2014)	4.15 ± 0.34	Islisberg tunnel, Switzerland	2011
This study (congested traffic)	**8.44 ± 0.45**	**Paris, France**	**2012**
This study (fluent traffic)	**5.68 ± 2.43**	**Paris, France**	**2012**

Airparif accounts for the specific fleet composition in the tunnel, which is different on this highway than in the centre of Paris, for instance. Heavy goods vehicles do not drive through the centre of Paris, whereas two-wheelers represent 16 % of the total of vehicles. In the tunnel, heavy vehicles are allowed (5 % of the fleet composition) whereas motorised scooters constitute less than 2 % of the total vehicles. To assess the impact of this specificity on our study we also compare our results to the traffic ratios obtained from the whole regional emission inventory. The Airparif regional ratios are given in the first column in Table 3 and in blue bars in Fig. 3. These results indicate a significant spatial variability in the whole Airparif inventory, which makes it important to select inventory data from the specific tunnel road for proper comparison. Doing otherwise systematically increases the misfits (except for NO_x, *i*-pentane and *o*-xylene) up to about 960 %. The Thiais tunnel is a highway tunnel where motorised scooters are not allowed, whereas they constitute an important source of traffic emissions around Paris, particularly of CO emissions. Almost half of traffic-emitted CO is due to scooters and motorbikes: $57\,210\,t\,year^{-1}$ of a total of $117\,170\,t\,year^{-1}$ for the whole traffic sector (Airparif, 2013). We notice the same trend in regards to total VOC emissions: $6990\,t\,year^{-1}$ are emitted by two-wheeled vehicles from a total of $14\,850\,t\,year^{-1}$ for traffic.

Even if we use the inventory data from the relevant geographical area, our calculated ratios mostly do not agree well with the ones from the inventory, especially for VOCs to CO_2 ratios. This may be caused by some out-dated features of the speciation matrix that was made in 1998 (see Sect. 2.4). For instance, the regulation of benzene in fuel became stricter in 2000: instead of the prior 5 %, benzene has since been limited to 1 % in the fuel composition. The fuel composition was also regulated in aromatic compounds content, becoming limited to 35 % since January 2005 instead of 42 % prior. The impact of these changes on the benzene and aromatics emissions is not yet taken into account in the speciation matrix of the inventory and may explain why the related ratios to CO_2 are overestimated for the emission inventory.

Table 3. Comparison between mass observed ratios to CO_2 and mass emission ratios provided by the 2010 Airparif inventory, only for the traffic source. The first column shows ratios from the Airparif inventory for the whole Île-de-France region, the second one shows the specific Airparif ratios for the tunnel road. Observed ratios are in bold. The last column reports the relative differences between the specific Airparif ratios for the tunnel road and observed mass ratios. Emission ratios for CO and NO_x are reported in $t\,kt^{-1}$, all others are reported in $kg\,kt^{-1}$.

	Airparif (2010) (mean in Île-de-France region)	Airparif (2010) in the tunnel road	**Observed mass ratios 2012**	Relative difference between inventory ratios in the tunnel area and observed mass ratios (in % of the observed mass ratio)
Compound i	i/CO_2	i/CO_2	$\mathbf{\Delta\, i/\Delta CO_2}$	
CO	9.7	5.3	**5.4**	−2
NO_x	4.4	4.6	**6.5**	−30
i-pentane	64.3	21.6	**57.7**	−63
Toluene	176.9	68.3	**50.8**	+34
Acetylene	44.6	16.5	**11.9**	+39
Ethylene	94.2	37.2	**8.9**	+318
Propene	52.5	20.6	**12.6**	+63
n-pentane	34.9	18.0	**21.2**	−15
Benzene	74.1	33.7	**15.7**	+115
$m\&p$-xylenes	67.6	24.0	**14.6**	+64
o-xylene	2.6	2.1	**10.2**	−79
Ethylbenzene	32.8	12.4	**8.0**	+55
n-propylbenzene	22.8	7.7	**8.5**	−9

Table 4. CO to CO_2 ratios ($ppb\,ppm^{-1}$) for gasoline and diesel contributions in Switzerland and in Île-de-France, using annual emission inventories.

	$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{gasoline}$	$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{diesel}$	$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{total}$
Switzerland (2010)	13.52	1.32	10.84
Île-de-France (2010)	37.44	1.41	9.34

4.3 Additional investigation in the comparison with the latest Swiss study

The comparison with the Airparif inventory in Sect. 4.2 suggests some refinement to our comparison in Sect. 4.1 to the recent tunnel measurements made in Switzerland by Popa et al. (2014). The Swiss fleet composition and the French one are very different, in particular for diesel use (Sect. 4.1). In order to assess the impact of this difference on the emission ratios we separately compute CO to CO_2 ratios for gasoline and diesel fuel in Île-de-France and in Switzerland, based respectively on the emission inventories delivered by Airparif and by the Swiss Department of Environment, Transport and Energy (OFEV, 2010). Using the distribution diesel vehicles/gasoline vehicles in each region we can then calculate the total CO to CO_2 ratio. Results are compiled in Table 4.

$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{gasoline}$ emission ratio is almost 3 times higher in France than in Switzerland and reflects the impact of two-wheeler emissions. Indeed, motorcycles in Île-de-France, around 8 % of the total fleet, only use gasoline fuel and, as stated previously, they emit almost half of the CO emissions. In Switzerland, less than 4 % of vehicles are motorcycles and they emit around 20 % of the total traffic-emitted CO.

$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{diesel}$ ratios are lower than $\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{gasoline}$ ratios in both cases. The total ratios, which are the product of $\left(\frac{CO}{CO_2}\right)$ and of the relative percentage of diesel and gasoline vehicles in each case, are almost the same in Switzerland and in the Paris region even if Swiss and French fleet compositions are different. Therefore the difference in diesel and gasoline vehicles in the two fleet compositions does not seem to explain the difference between the ΔCO to ΔCO_2 ratio from Popa et al. (2014) and ours.

Then we note that the two campaigns have been made in different traffic conditions. On the one hand, the ratio of Popa et al. (2014) is representative of fluent highway traffic: driving conditions stayed constant while vehicles crossed the tunnel and the average vehicle speed was higher than $80\,km\,h^{-1}$. On the other hand, in our study we have focused on traffic jam periods with frequent stops and low speed (less than $20\,km\,h^{-1}$), during which the combustion and the catalytic converter are less efficient (Weilenmann et al., 2010). According to SETRA (SETRA, 2009), a branch of the French Department of Energy and Environment, vehicles emit twice as much CO when they work at a temperature 40 % of the optimal value, whereas CO_2 emissions remain almost the same (CO emissions are multiplied by 3 if vehicles are completely cold). Based on these results, ΔCO to ΔCO_2 ratios are therefore expected to be 2 or 3 times higher in the case of less effective combustion. Looking back at the analysis from

Table 5. ΔCO to ΔCO_2 ratios in the Thiais tunnel depending on average vehicle speed.

Low speed period ($< 20\,km\,h^{-1}$)		High speed period ($> 50\,km\,h^{-1}$)	
$\Delta CO/\Delta CO_2$ ($ppb\,ppm^{-1}$)	Coefficient of determination r^2	$\Delta CO/\Delta CO_2$ ($ppb\,ppm^{-1}$)	Coefficient of determination r^2
8.44 ± 0.45	0.89	5.68 ± 2.43	0.45

Sect. 4.1, the quality of the combustion could therefore not explain the differences of the previous studies (except Popa et al., 2014).

To further assess the influence of the vehicle speed on ΔCO to ΔCO_2 ratio we evaluate this ratio in the tunnel when the speed was higher. We use daily data between 12:00 and 16:00 LT on workdays only, when the speed was higher than $50\,km\,h^{-1}$ and vehicle density was still important (around 3800 vehicles h^{-1}). We use the method presented in Sect. 3.3 and 3.4 to evaluate the ratio. The comparison between the two periods is shown in Table 5.

Vehicle speed appears to affect the ΔCO to ΔCO_2 ratio: it decreases when the average speed is increasing but the standard deviation shows a larger variability. However, we cannot rule out the possibility of a dilution effect in the tunnel with ambient air outside. Indeed, in the Swiss study, air flow in the tunnel is well known and the two sampling sites allow isolating vehicle emissions from the tunnel. In our study it may be possible that, when average speed was high and the tunnel was not congested, some ambient air was brought into the tunnel and mixed with the tunnel air thanks to a piston effect, thus changing the ratios compared to rush hours. This dilution effect, combined with a random use of the ventilation, may explain the weak correlations between co-emitted species and CO_2 found out of traffic peaks and justifies the focus on rush periods.

5 Summary and conclusion

This study pioneered the measurement of CO to CO_2 and VOCs to CO_2 ratios for traffic emissions in the Paris area. 15 co-emitted species characteristic of traffic emissions were found to strongly correlate with CO_2. VOCs to CO_2 ratios enabled an identification of the most emitted species: here *i*-pentane and toluene were the most emitted VOCs. We compared our results with other studies made in the United States and in Switzerland. Differences from 9 % to more than 500 % were found between previous tunnel studies, only reporting CO to CO_2 ratios, and the ratio inferred from our observations. Such differences may be explained by the significant technological improvements of vehicles (such as the development of catalytic converters) as well as by the large differences in fleet composition (diesel/gasoline use) and driving conditions (traffic jams/fluent traffic and high-/low-speed regimes). A comparison with the latest Paris regional inventory was done focusing on the specific road of the Thiais tunnel. In most cases it indicated that the inventory overestimates the ratios to CO_2, even though a satisfactory agreement is found for the CO to CO_2, *n*-pentane to CO_2, *n*-propylbenzene to CO_2 and xylenes to CO_2 ratios. VOC emissions for the traffic sector are the most overestimated, suggesting that the VOCs speciation matrix should be updated in the inventory in order to account for the latest regulations for fuel composition. The evaluation of the mean ratios for the whole regional inventory indicated significant spatial variability in the inventory data. The fact that the best fit to our measurements is seen when the inventory data for the tunnel road are isolated suggests some skill in this inventory variability. The satisfactory agreement found for several ratios to CO_2 suggests that data from the inventory are representative of low-speed regimes. Our data suggests a ΔCO / ΔCO_2 ratio smaller by about one third in high-speed regimes but with much higher uncertainty. This point also confirms the limited representativeness of specific campaigns like the previous ones or ours. In our case more measurements are needed within the Paris megacity to draw a general picture of the emission ratios of the traffic sector around Paris, which is characterised by a large spatial (highways vs. small streets) and temporal (weekday vs. weekend) variability. The varying ratios of co-emitted species to CO_2 also imply that traffic does not have a unique imprint on the urban plume but rather leaves various signatures. Depending on whether these signatures overlap with those of the other emission sectors, such as domestic heating, the ratios may or not allow the identification of the emission composition of the urban plume. Finally, this variability of the ratios bears important consequences for atmospheric inverse modelling. Indeed it has been suggested that measurements of CO and possibly of other co-emitted species could help to constrain the estimation of fossil-fuel CO_2 emissions (Levin and Karstens, 2007; Kort et al., 2013; Lopez et al., 2013; Rayner et al., 2014). Our study shows that this is possible only through a good quantitative knowledge of the large spatio-temporal variations in emission ratios, which somehow shifts the difficulty without necessarily reducing it. In this respect, isotopic measurements of CO_2 are still currently the most well-suited data for bringing information about fossil fuel vs. natural CO_2 emissions (e.g. Levin et al, 2003; Lopez et al., 2013), even though such measurements are expensive and much more difficult to make.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-14-1-2014-supplement.

Acknowledgements. We thank Tiphaine Le Priol and Jean-François Petit from the DRIEA-CETE-IF for the logistics and technical preparation of the Thiais tunnel experiment and for providing us data about vehicle density and speed during our experiment. INERIS is gratefully thanked for its logistical help in the field. We thank Irena Jesek and Grisa Mocnik for their help during the campaign and for the fruitful discussions. We also thank Felix Vogel and François-Marie Bréon for the thoughtful discussions in the final analysis. We thank the PRIMEQUAL "PREQUALIF" and ANR-CO_2-MEGAPARIS projects for allowing us to carry out this measurement campaign. This work was supported partly by CNRS, CEA and the region Île-de-France. We thank the ICOS-France team for the calibration of the gas tanks to the CO_2 and CO NOAA scales.

Edited by: C. Gerbig

References

ADEME: Evolution du Marché, Caractéristiques Environnementales et Techniques, Véhicules Particuliers Neufs Vendus en France en 2013, available at: http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?id=52819&ref=&p1=111 (last access: April 2014), 2013.

Airparif: Bilan des Émissions de Polluants Atmosphériques et de Gaz à Effet de Serre en Île- de-France pour l'Année 2010 et Historique 2000/05: Méthodologie et résultats, available at: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/Emissions_2010_CG75.pdf (last access: May 2014), 2013.

AtmoPACA: Les émissions dues aux transports routiers, available at: http://www.atmopaca.org/files/et/081105_AtmoPACA_note_synthese_transport_colloque_ORT.pdf (last access: March 2014), 2007.

Araizaga, A. E., Mancila, Y., and Mendoza, A.: Volatile organic compound emissions from light-duty vehicles in Monterrey, Mexico: a tunnel study, Int. J. Environ. Res., 7, 277–292, 2013.

Bishop, G. A. and Stedman, D. H.: A decade of on-road emissions measurements, Environ. Sci. Technol., 42, 1651–1656, doi:10.1021/es702413b, 2008.

Bosteels, D., May, J., Karlsson, H., and de Serves, C.: "Regulated" and "Non-Regulated" 25 Emissions From Modern European Passenger Cars, SAE Technical Paper Series, 2006-01-1516, 1–9, doi:10.4271/2006-01-1516, 2006.

Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A.: Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, J. Geophys. Res.-Atmos., 118, 2041–2057, doi:10.1002/jgrd.50059, 2013.

Bradley, K. S., Brooks, K. B., Hubbard, L. K., Popp, P. J., and Stedman, D. H.: Motor vehicle fleet emissions by OP-FTIR, Environ. Sci. Technol., 34, 897–899, doi:10.1021/es9909226, 2000.

Bréon, F. M., Broquet, G., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Rémy, I., Ramonet, M., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Perrussel, O., and Ciais, P.: An attempt at estimating Paris area CO_2 emissions from atmospheric concentration measurements, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 14, 9647–9703, doi:10.5194/acpd-14-9647-2014, 2014.

Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., and Baltensperger, U.: Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments, Atmos. Chem. Phys., 10, 11545–11563, doi:10.5194/acp-10-11545-2010, 2010.

Duren, R. M. and Miller, C. E.: Measuring the carbon emissions of megacities, Nature Climate Change, 2, 560–562, 2012.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007, Part II: Source apportionment using positive matrix factorisation, Environ. Chem., 8, 91–103, doi:10.1071/en10067, 2011.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Esteve, R., and Sciare, J.: Volatile Organic Compounds sources in Paris in spring 2007, Part I: Qualitative analysis, Environ. Chem., 8, 74–90, doi:10.1071/en10068, 2011.

Gros, V., Baudic, A., Sarda-Esteve, R., Petetin, H., Sanchez, O., Rosso, A., Perrussel, O., le Priol, T., Petit, J. F., Petit, J.-E., Favez, O., Kalogridis, C., Bonnaire, N., Bonsang, B., Xueref-Rémy, I., Ammoura, L., and Sciare, J.: Volatile organic compounds source apportion- ment in Paris: focus on the traffic and wood burning sources, Communication Orale présentée à l'Urban Air Quality Conference, Garmish-Partenkirschen, Allemagne, 26 Mars 2014, Proceedings of abstracts, 9th International conference on air quality, Garmish-Partenkirchen, 89 pp., Abstract no. 1234, 2014.

Ho, K. F., Lee, S. C., Ho, W. K., Blake, D. R., Cheng, Y., Li, Y. S., Ho, S. S. H., Fung, K., Louie, P. K. K., and Park, D.: Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong, Atmos. Chem. Phys., 9, 7491–7504, doi:10.5194/acp-9-7491-2009, 2009.

Kort, E. A., Angevine, W. M., Duren, R., and Miller, C. E.: Surface observations for monitoring urban fossil fuel CO_2 emissions: minimum site location requirements for the Los Angeles megacity, J. Geophys. Res.-Atmos., 118, 1577–1584, doi:10.1002/jgrd.50135, 2013.

Levin, I. and Karstens, U.: Inferring high-resolution fossil fuel CO_2 records at continental sites from combined $^{14}CO_2$ and CO observations, Tellus B, 59, 245–250, 2007.

Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S. J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., and Bousquet, P.: CO, NO_x and $^{13}CO_2$ as tracers for fossil fuel CO_2: results from a pilot study in Paris during winter 2010, Atmos. Chem. Phys., 13, 7343–7358, doi:10.5194/acp-13-7343-2013, 2013.

Na, K.: Determination of VOCs source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel, Atmos. Environ., 81, 392–398, doi:10.1016/j.jenvman.2005.11.004, 2006.

OFEV, Office fédéral de l'Environnement: Emissions Polluantes du Trafic Routier de 1990 à 2035, Confédération Suisse, available at: http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01565/index.html?lang=fr (last access: April 2014), 2010.

O'Gorman, S., Nuttall, R., and Purchase, A.: An investigation of longitudinal ventilation for short road tunnels with high fire HRR, Report, 6th International Conference "Tunnel Safety and Ventilation", Graz, 2012.

Popa, M. E., Vollmer, M. K., Jordan, A., Brand, W. A., Pathirana, S. L., Rothe, M., and Röckmann, T.: Vehicle emissions of greenhouse gases and related tracers from a tunnel study: CO: CO_2, N_2O: CO_2, CH_4: CO_2, O_2: CO_2 ratios, and the stable isotopes ^{13}C and ^{18}O in CO_2 and CO, Atmos. Chem. Phys., 14, 2105–2123, doi:10.5194/acp-14-2105-2014, 2014.

Rayner, P. J., Utembe, S. R., and Crowell, S.: Constraining regional greenhouse gas emissions using geostationary concentration measurements: a theoretical study, Atmos. Meas. Tech., 7, 3285–3293, doi:10.5194/amt-7-3285-2014, 2014.

SETRA: Emissions routières de polluants atmosphériques: courbes et facteurs d'influence, available at: http://catalogue.setra.fr/documents/Cataloguesetra/0005/Dtrf-0005666/DT5666.pdf (last access: May 2014), 2009.

Touaty, M. and Bonsang, B.: Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmos. Environ., 34, 985–996, 2000.

Turnbull, J. C., Karion, A., Fischer, M. L., Faloona, I., Guilderson, T., Lehman, S. J., Miller, B. R., Miller, J. B., Montzka, S., Sherwood, T., Saripalli, S., Sweeney, C., and Tans, P. P.: Assessment of fossil fuel carbon dioxide and other anthropogenic trace gas emissions from airborne measurements over Sacramento, California in spring 2009, Atmos. Chem. Phys., 11, 705–721, doi:10.5194/acp-11-705-2011, 2011.

United Nations: World Urbanization Prospects: The 2011 Revision, United Nations publication, ESA/P/WP/224, available at: http://esa.un.org/unup/Documentation/highlights.htm (last access: February 2014), 2012.

Vollmer, M. K., Juergens, N., Steinbacher, M., Reimann, S., Weilenmann, M., and Buchmann, B.: Road vehicle emissions of molecular hydrogen (H_2) from a tunnel study, Atmos. Environ., 41, 8355–8369, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.037, 2007.

Vollmer, M. K., Walter, S., Bond, S. W., Soltic, P., and Röckmann, T.: Molecular hydrogen (H_2) emissions and their isotopic signatures (H/D) from a motor vehicle: implications on atmospheric H_2, Atmos. Chem. Phys., 10, 5707–5718, doi:10.5194/acp-10-5707-2010, 2010.

Weilenmann, M., Favez, J. Y., and Alvarez, R.: Cold-start emissions of modern passenger cars at different low ambient temperatures and their evolution over vehicle legislation categories, Atmos. Environ., 43, 2419–2429, 2009.

Xueref-Remy, I., Dieudonné, E., Bréon, F., Broquet, G., Ammoura, L., Cellier, P., Chevallier, F., Ciais, P., Gibert, F., Lac, C., Lopez, M., Massad, R., Masson, V., Perrussel, O., Puygrenier, V., Schmidt, M., Thiruchitampallam, B., and Viovy, N.: Assessing CO_2 emissions of Paris megacity from observations, inventories and inverse modeling within the CO_2-MEGAPARIS and CarboCount projects, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 9–13 December 2013, Abstract #A51J-05, 2013.

Supplementary material:

Mean diurnal cycles:

Mole fractions vary significantly over the course of the day. The mean diurnal cycle (± 1-σ standard deviation) amplitudes are summarized in Table 1.

	Amplitude minimum	Associated standard deviation	Amplitude maximum	Associated standard deviation
CO_2	486.81	14.95	750.21	166.26
CO	429.30	144.27	2670.52	1595.44
NO	377.51	86.12	1284.46	732.97
NO_2	82.32	16.09	319.82	208.02
Benzene	0.38	0.18	2.67	2.89
Toluene	1.07	0.58	7.53	6.36
m&p-xylenes	0.23	0.12	1.72	1.84
o-xylene	0.14	0.08	1.25	1.45
n-propylbenzene	0.06	0.05	0.84	1.15
m&p-ethyltoluene	0.08	0.07	0.53	0.52
Ethylbenzene	0.14	0.08	1.02	1.18
Acetylene	0.73	0.39	5.96	6.36
Propene	0.63	0.49	4.63	4.67
Ethylene	4.15	2.82	8.55	8.70
i-pentane	0.82	0.67	7.96	9.77
n-pentane	0.51	0.33	4.84	16.05

Table 1. Mean diurnal cycle amplitudes and associated standard deviations. Amplitudes for CO2 are reported in ppm, all others are reported in ppb.

Background discussion:

Two options were considered to represent background levels: (i) nighttime concentrations or (ii) daily concentrations out of the traffic peaks. Table 2 shows the averaged background concentrations considering these two options. Associated standard deviations are also mentioned. According to this table, we notice that background concentrations in the option (ii) are more variable because the standard deviations are higher than the ones of the option (i). During daytime out of the traffic peaks, vehicle density is high but vehicle speed is also high. Vehicles may bring outside air in the tunnel, diluting the air in the tunnel.

	Option (i)		Option (ii)	
	Nighttime averaged concentrations	Associated standard deviation	Daytime averaged concentrations outside rush hours	Associated standard deviation
CO_2	495.92	23.46	555.85	26.64
CO	516.24	213.80	776.11	232.61
NO	445.42	91.35	839.46	119.82
NO_2	88.11	17.78	160.52	28.03

Benzene	0.48	0.24	0.67	0.21
Toluene	1.33	0.84	1.65	0.75
m&p-xylenes	0.25	0.15	0.38	0.19
o-xylene	0.16	0.10	0.25	0.12
n-propylbenzene	0.09	0.07	0.20	0.07
m&p-ethyltoluene	0.08	0.06	0.11	0.03
Ethylbenzene	0.15	0.09	0.22	0.09
Acetylene	0.97	0.75	1.32	0.90
Propene	0.74	0.49	1.79	1.61
Ethylene	6.1	3.91	7.79	4.55
Propane	1.71	0.19	3.00	2.98
i-pentane	0.94	0.77	1.59	1.51
n-pentane	0.57	0.33	1.13	1.56
n-butane	0.98	0.85	0.99	1.17
i-butane	0.82	0.92	1.22	1.85

Table 2. Averaged background concentrations and associated standard deviations considering the two options. Mole fractions for CO2 are reported in ppm, all others are reported in ppb.

Nighttime concentrations may be less representative of daytime background levels because vehicle density is very low, but they are less affected by the traffic source that we want to isolate. Furthermore, they look more stable.

The ratios between co-emitted species and CO_2 are evaluated correcting compound concentrations with background concentrations of option (i) (in the main paper) and of option (ii). We obtained exactly the same results for coefficients of determination and ratios $\Delta Species/\Delta CO_2$.

The ambient air outside of the tunnel was also sampled during the campaign but is not regularly available for most of the species. These data is available every 4h for CO and CO_2. We linearly interpolated this ambient data every 4h to obtain a 1 minute step ambient dataset. Fig. 1 displays this time series.

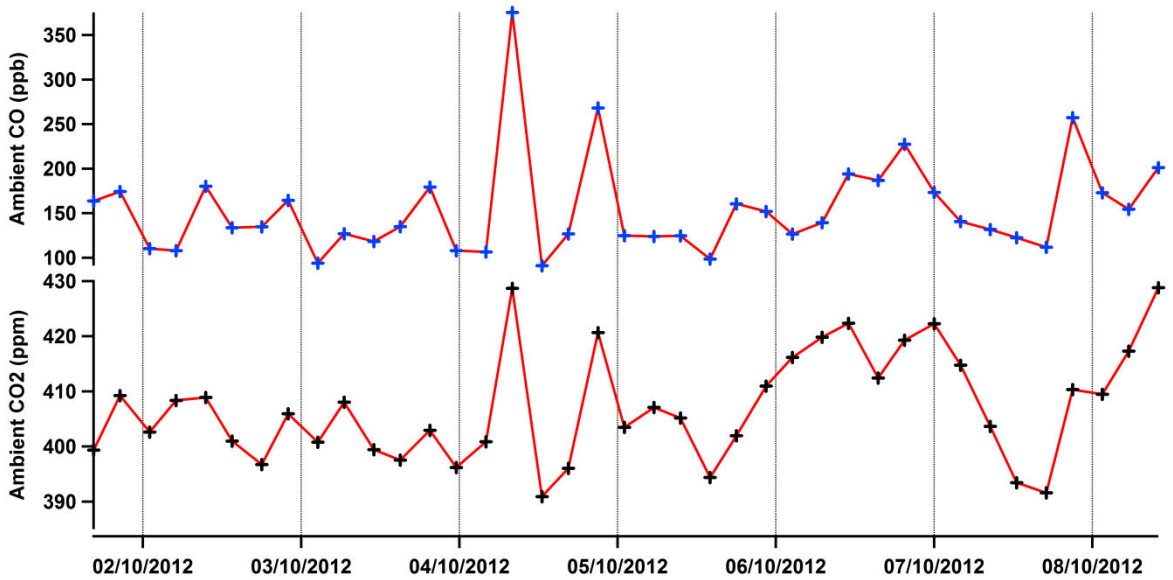


Fig. 1. (i) Temporal variation of the CO ambient concentration (outside of the tunnel). Blue points represent real measurements and red lines the linear interpolation. (ii) Temporal variation of the CO_2 ambient concentration (outside of the tunnel). Black points represent real measurements and red lines the linear interpolation.

Then, we corrected CO and CO_2 concentrations in the tunnel during traffic peaks using the ambient interpolated concentrations as background level. As in the main paper, we evaluate the correlation between ΔCO and ΔCO_2 and the ratio in this case. Fig. 2 shows this scatterplot. We notice that the coefficient of determination is the same than in the two other options and the ratio ΔCO to ΔCO_2 is nearly the same (0.2% of difference).

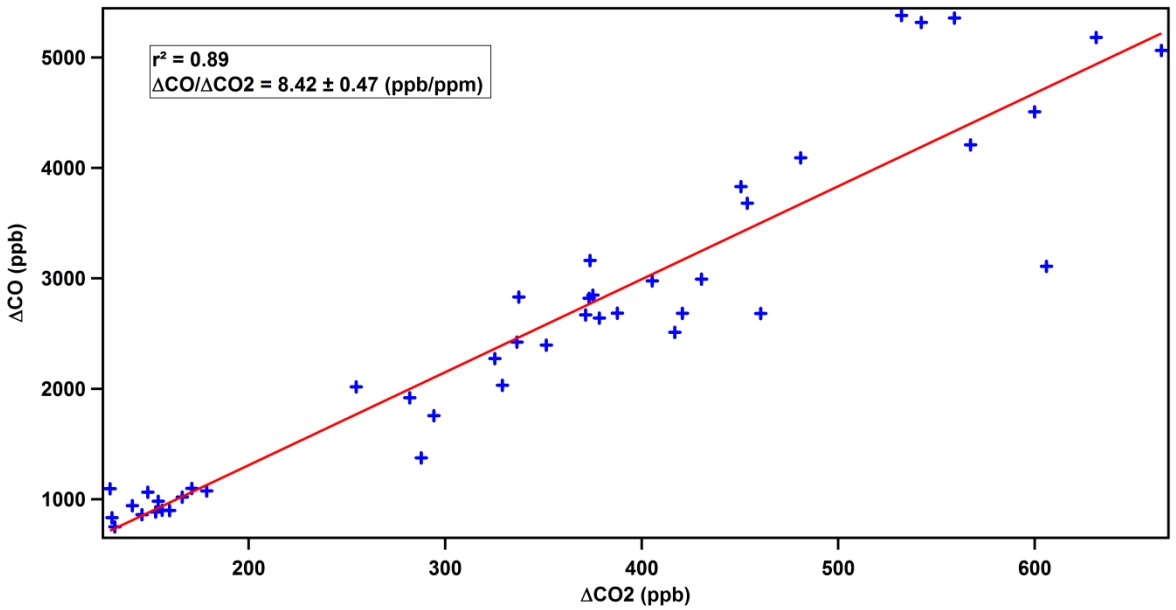


Fig. 2. Correlation between ΔCO and ΔCO_2 using ambient concentrations as background levels. Red line represents the linear regression fit between ΔCO and ΔCO_2.

3 Étude complémentaire : analyse du carbone suie

Ce travail de thèse s'est focalisé sur l'étude des gaz. Mais le carbone suie a aussi été analysé lors de la campagne de mesure dans le tunnel de Thiais. Cette particule fine est aussi un produit possible des combustions incomplètes des combustibles d'origine fossile ou de biomasse. Comme le rapport entre le carbone suie et le CO_2 fournit des informations sur la caractérisation de la qualité des processus de combustion et qu'aucune étude précédente n'a répertorié ce rapport, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus dans le tunnel en tant que complément dans ce chapitre.

En milieu urbain, le carbone suie est principalement émis par les moteurs à combustion (diesel notamment) et les combustions résidentielles au bois ou au charbon. De ce fait, cette espèce peut être utilisée afin de normaliser les données par rapport aux processus de combustion. Le carbone suie a déjà été étudié à Paris (Ruellan and Cachier, 2001; Sciare et al., 2010, 2011; Healy et al., 2012) ainsi que dans des tunnels routiers (Weingartner et al., 1997; Laschober et al., 2004; Chirico et al., 2010). L'évolution temporelle des concentrations de carbone suie obtenues lors de la campagne de mesure dans le tunnel de Thiais est représentée sur la figure VI.2. À titre de comparaison, nous avons aussi représenté sur cette figure l'évolution de la concentration en CO_2 ainsi que de la vitesse moyenne des véhicules dans le tunnel. Le carbone suie observe les mêmes variations que les autres espèces mesurées, avec la présence de pics de concentration lors de périodes de trafic chargé.

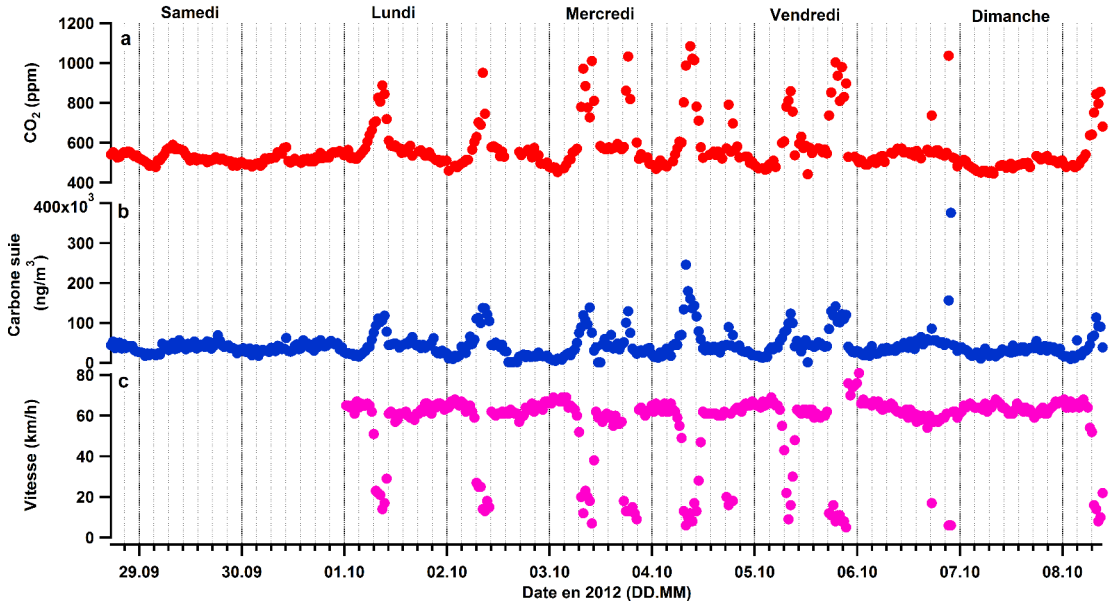


FIGURE VI.2: **(a-b)** Séries temporelles des concentrations de CO_2 et carbone suie dans le tunnel de Thiais. **(c)** Vitesse moyenne des véhicules dans le tunnel. Chaque intervalle de l'axe des abscisses correspond à une période de 4h.

En se concentrant là aussi sur ces périodes, nous avons étudié la corrélation entre le carbone suie et le CO_2. La figure VI.3 montre une forte corrélation entre ces deux espèces ($r^2 = 0{,}72$). Le coefficient directeur de l'ajustement linéaire donne alors le rapport ΔCarbone suie/ΔCO_2, sa valeur est 239,41 $\pm$ 23,4 ng.m^{-3}.

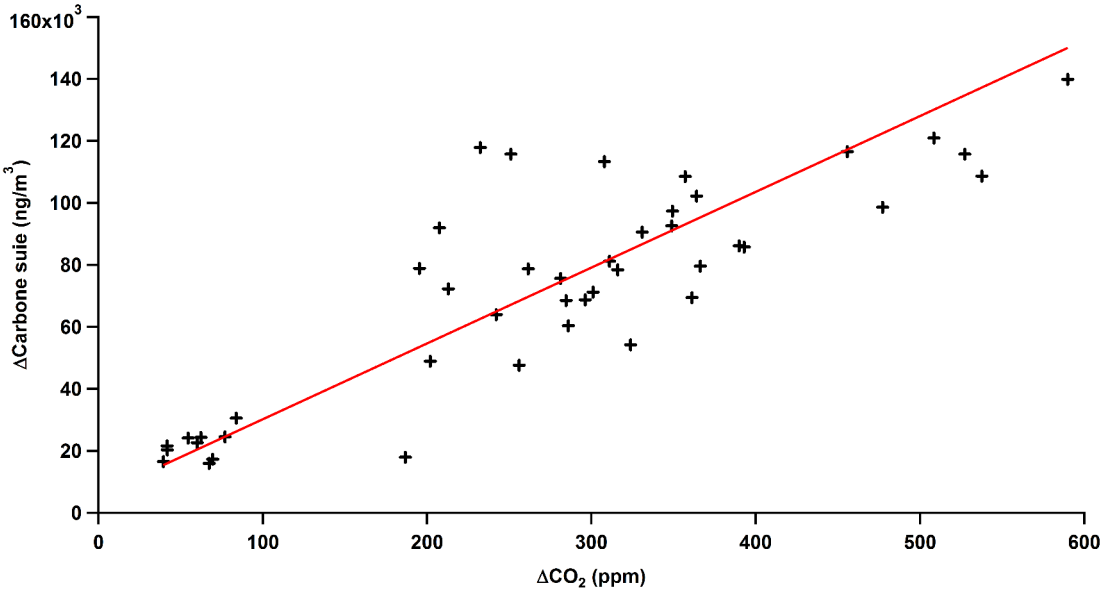


FIGURE VI.3: Graphique de dispersion entre ΔCarbone suie et ΔCO_2 pour les mesures acquises dans le tunnel de Thiais. La droite rouge représente l'ajustement linéaire du nuage de points.

4 Conclusions du chapitre

L'étude présentée dans ce chapitre a proposé une caractérisation des émissions du trafic à Paris grâce à la détermination des rapports de concentration entre le CO, les COV et le CO_2. Ces rapports ont ensuite été comparés à ceux obtenus lors d'analyses réalisées par des études américaines et suisses. Les différences observées avec ces études peuvent être expliquées par les améliorations technologiques significatives apportées aux véhicules (avec notamment le développement des pots catalytiques), ainsi que par les différences marquées dans les compositions des parcs automobiles (en considérant la répartition d'utilisation des carburants diesel/essence) ou encore les conditions de circulation (trafic congestionné ou fluide, régime à haute/basse vitesse). La comparaison avec les estimations de l'inventaire régional Airparif a été réalisée en considérant la zone spécifique du tunnel. Elle a indiqué que dans la plupart des cas l'inventaire surestime les rapports de concentration. Ces différences importantes suggèrent des limitations de l'inventaire notamment en ce qui concerne la matrice de spéciation des COV qui mériterait d'être actualisée. Mais la comparaison aux estimations régionales révèlent aussi des qualités dans l'inventaire en ce qui concerne la prise en compte d'une variabilité spatiale fine. De plus, les accords satisfaisants trouvés pour quelques rapports suggèrent que les données de l'inventaire seraient plus représentatives des conditions de circulation à faible vitesse. Ceci serait alors adapté à la description des émissions à Paris car la vitesse moyenne des véhicules dans Paris est d'environ 16 km.h^{-1}. Ce dernier point permet de confirmer les limites de représentativité des campagnes de mesure comme la nôtre. Dans notre cas, plus de mesures sont nécessaires dans l'agglomération parisienne afin d'obtenir une image globale des rapports de concentration pour les émissions du secteur trafic à Paris qui prendrait en compte la large variabilité spatiale (autoroutes/petites rues) et la variabilité temporelle du trafic (différence entre les jours de semaine et de weekend).

TABLE VI.4: Rapport CO/CO_2 (en $ppb.ppm^{-1}$) fourni par différents inventaires pour l'Île-de-France pour les deux secteurs d'émission prédominants (adapté de Lopez et al., 2013).

	Rapports CO/CO_2 (en $ppb.ppm^{-1}$) pour les secteurs d'émission prédominants	
	Trafic routier	**Résidentiel**
Airparif (2010)	7,1	2,7
CITEPA (2010)	3,4	9,2
EDGAR (2008)	3,4	0,6

La variabilité des rapports de concentration révèle finalement que le trafic routier n'a pas une empreinte unique dans l'atmosphère urbaine. Si ces différentes signatures ne se superposent pas à celles laissées par les autres sources d'émission, les rapports déterminés pour le secteur trafic nous permettraient peut-être de caractériser la composition des émissions en air ambiant. Or, les estimations de l'inventaire d'Airparif ne proposent pas forcément des rapports CO/CO_2 aux ordres de grandeurs significativement différents entre les secteurs d'émission principaux. Ces estimations sont à confirmer car les différents inventaires proposent des rapports différents (cf. tableau VI.4) pour un même secteur. Il apparait alors nécessaire de vérifier indépendamment ces données et les mesures acquises dans le panache urbain peuvent permettre d'obtenir de premières pistes.

CHAPITRE

VII

Estimation des rapports de concentration entre espèces co-émises en atmosphère urbaine : exemple des rapports entre CO_2, CO et Composés Organiques Volatils à Paris

Sommaire

1 Principaux résultats 66
1.1 Comparaison aux études précédentes 66
1.2 Comparaison avec l'inventaire d'émission d'Airparif le plus récent . 68
2 Publication : *Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic* 69
3 Étude complémentaire : analyse du carbone suie 85
4 Conclusions du chapitre 86

La caractérisation des émissions du trafic routier à Paris au travers des mesures acquises dans le tunnel de Thiais a révélé la nécessité de connaître de manière quantitative les variabilités spatiale et temporelle des rapports d'émission entre espèces. Mais les mesures lors de campagnes spécifiques présentent certaines lacunes de représentativité, empêchant de généraliser les résultats à l'échelle de la ville entière. Même si nous n'avons pas pu caractériser les émissions du secteur résidentiel (autre source prédominante) dans le cadre de ce travail, les résultats pour le trafic routier suggèrent la difficulté d'isoler chacun des secteurs dans le panache urbain du fait de signatures multiples qui se superposent. Nous avons alors choisi de changer d'approche pour tenter d'isoler et de caractériser le signal urbain local.

Notre étude teste la possibilité d'utiliser les augmentations de concentration significatives en milieu urbain lors des épisodes météorologiques à faible vitesse de vent pour estimer les rapports de concentration en air ambiant. En effet, lorsque que l'atmosphère n'est pas ventilée, les émissions s'accumulent dans la couche limite atmosphérique, proche de leur point d'origine, faisant apparaître alors des pics de concentration importants dans les séries de mesure. Cette étude propose, pour la première fois, d'utiliser cette caractéristique pour déterminer les rapports de concentration entre les espèces co-émises. Des mesures acquises à Paris entre 2010 et 2014 ont ensuite permis de valider cette approche et d'évaluer les rapports de concentration localement. La variété des mesures utilisées a aussi permis de s'intéresser aux variabilités spatiale et temporelle de ces rapports urbains.

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article soumis au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* : *A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere : examples of ratios to CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris* en juin 2015 et en discussion depuis le 2 Septembre 2015. Elle est citée comme Ammoura et al. (2015) dans ce manuscrit. Ce chapitre repose essentiellement sur cet article. Les principaux résultats sont récapitulés dans la section 1 et les études complémentaires non incluses dans l'article sont présentées dans la section 3.

1 Principaux résultats

La méthode de détermination des rapports de concentration a été présentée dans le chapitre V. À titre d'exemple, les rapports obtenus pour la campagne de mesure Multi-CO_2 sont présentés dans le Tableau VII.1.

TABLE VII.1: Rapports de concentration entre les espèces co-émises dérivés avec notre méthode pour les mesures acquises à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2. Les nombres mentionnés entre parenthèses () correspondent à une incertitude à 1 σ. Le rapport de concentration $\frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ est exprimé en ppb.ppm^{-1}, tous les autres rapports au ΔCO_2 sont en ppt.ppm^{-1}. Les rapports n'incluant pas le CO_2 sont donnés en ppb.ppb^{-1}. La diagonale (contenant les rapports égaux à 1) est remplacée par des tirets (-) par souci de lisibilité.

	ΔCO_2	ΔCO	ΔAcétylène	ΔÉthylène	ΔPropène	Δi-pentane	Δn-pentane	ΔÉthane	ΔPropane
ΔCO_2	-	5,55 (0,24)	24,82 (2,13)	52,55 (3,87)	11,18 (2,51)	13,57 (2,34)	9,27 (0,97)	32,07 (5,10)	11,18 (2,92)
ΔCO		-	3,48 (0,28)	5,47 (0,39)	1,32 (0,08)	2,18 (0,15)	1,15 (0,11)	6,56 (0,59)	3,19 (0,30)
ΔAcétylène			-	1,09 (0,06)	0,21 (0,01)	0,28 (0,02)	0,17 (0,01)	0,75 (0,10)	0,48 (0,04)
ΔÉthylène				-	0,11 (0,01)	0,19 (0,01)	0,10 (0,01)	0,57 (0,04)	0,35 (0,02)
ΔPropène					-	0,72 (0,04)	0,36 (0,03)	1,87 (0,20)	1,13 (0,09)
Δi-pentane						-	0,44 (0,01)	1,73 (0,11)	0,89 (0,06)
Δn-pentane							-	2,66 (0,21)	1,14 (0,08)
ΔÉthane								-	0,20 (0,01)
ΔPropane									-

1.1 Interprétation et représentativité des rapports déterminés

Dans le chapitre V, nous avons présenté les variables utiles nous permettant de déterminer les rapports de concentration entre les espèces en atmosphère libre. L'une de ces variables est $\delta\Delta\text{espèces}_1$ et est en particulier représentée en abscisse sur la figure V.3 (sur cette figure, il s'agit de $\delta\Delta CO_2$). Ce paramètre illustre la variabilité de la concentration (corrigée du signal de fond) de l'espèce considérée sur la période d'étude de 4h (cf. chapitre V). Lorsque ce paramètre est grand, cela signifie que l'on observe une forte croissance ou décroissance dans la concentration mesurée. Cela permet alors d'identifier les pics de concentration qui apparaissent lors des périodes à faible vitesse de vent.

Le graphique qui illustre notre méthode montre la présence d'une valeur asymptotique pour le rapport considéré par mois (cf figure V.3). Cela suggère que le rapport, lors de ces situations météorologiques de faible vitesse de vent, varie très peu. Cette stabilité est confirmée par l'échantillonnage régulier des événements correspondant à ces situations. En effet, comme le montre la figure VII.4, tous les jours (jours de semaine/jours de weekend) ainsi que toutes les heures de la journée sont concernées indifféremment. Cette caractéristique nous permet d'obtenir, avec cette méthode, un rapport urbain moyen par mois.

1.2 Variabilité saisonnière du rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$

L'évolution du rapport $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ entre mars 2013 et mai 2014 est représentée sur la figure VII.5. Elle décrit une variabilité saisonnière marquée avec un minimum observé en été et un maximum en hiver. Du fait de cette forte saisonnalité, nous avons supposé que la température influençait fortement ce rapport. L'évolution de la température moyenne mesurée pendant les périodes à faible vitesse de vent est aussi représentée sur la figure VII.5. Les deux grandeurs, le rapport $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ et la température, sont fortement anti corrélées (r^2=0,75). Cela est probablement lié au fait que lorsque la température est plus basse, les émissions sont plus importantes (notamment celles dues au chauffage résidentiel). Cette comparaison laisse penser que les secteurs trafic, résidentiel (sans chauffage) et tertiaire correspondent à un rapport commun $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ plus faible. L'utilisation du chauffage résidentiel semble alors avoir un impact important sur le rapport $\Delta CO/\ \Delta CO_2$, laissant alors penser que le rapport pour ce secteur est plus élevé que pour les autres sources. Mais cela n'est pas en accord avec les estimations de l'inventaire annuel d'Airparif : le rapport annuel CO/CO_2 pour le chauffage résidentiel et pour les autres secteurs sont respectivement égaux à 2,7 ppb.ppm^{-1} et 7,1 ppb.ppm^{-1}. La contribution d'une source de CO et de CO_2 supplémentaire pourrait permettre d'expliquer ces différences. Cette source pourrait être la combustion de bois et son influence sur les émissions (et donc sur les rapports entre les espèces) serait intéressante à quantifier. En effet, d'après AIRPARIF (2013), ce secteur émet plus de 90% des émissions de CO du secteur résidentiel. Mais, les émissions de CO_2 ne sont pas répertoriées car, en tant que combustion de biomasse, elles ne possèdent pas le caractère « anthropique ». Il semble alors manquer cette contribution dans le bilan total des émissions de CO_2 du secteur résidentiel, ce qui permettrait ensuite d'interpréter quantitativement le cycle saisonnier observé.

1.3 Étude de sensibilité relative aux critères de sélection sur r^2 et $\delta\Delta CO_2$

Nous avons choisi de présenter dans cette partie les tests de sensibilité relatifs au r^2 et au $\delta\Delta CO_2$ dans le cas du rapport $\frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ pour les données acquises à Jussieu lors de la campagne

Multi-CO_2. Nous avons évalué ce rapport en utilisant la méthode décrite dans le chapitre V en testant différents seuils pour le critères de sélection : r^2 pouvant être supérieur aux valeurs 0,6, 0,7, 0,8 et 0,9 et $\delta\Delta CO_2$ étant successivement supérieur à 15, 20, 25, 30, 35 et 40 ppm.

En considérant tout d'abord un coefficient de détermination r^2 fixé et en faisant varier $\delta\Delta CO_2$ (selon les valeurs mentionnées ci-dessus), nous avons obtenu moins de 10% de différence entre les différents rapports dérivés. Puis, en fixant cette fois $\delta\Delta CO_2$ et en faisant varier r^2, les différences trouvées entre les rapports étaient inférieures à 6%. Cependant, l'utilisation d'un critère plus restreint a pour conséquence de diminuer le nombre de points de mesure disponibles dans l'asymptote et ne permet pas d'échantillonner des conditions moyennes rencontrées sur un mois. Par exemple, pour le couple ($r^2 > 0{,}6$, $\delta\Delta CO_2 > 15$ ppm), 211 points sont sélectionnés dans l'asymptote alors que pour le couple ($r^2 > 0{,}9$, $\delta\Delta CO_2 > 30$ ppm) il ne reste que 39 points. Ainsi, dans l'idée de compromis, nous avons choisi d'appliquer le critère ($r^2 > 0{,}8$, $\delta\Delta CO_2 > 20$ ppm) pour déterminer le rapport $\frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ pour les données de Jussieu de la campagne Multi-CO_2 (une centaine de points permettent de définir l'asymptote).

Des tests similaires ont été effectués pour évaluer tous les rapports entre les différentes espèces étudiées et les différences entre les rapports n'excédaient pas 10%. Les données sélectionnées pour différents rapports sont présentées en noir sur la figure V.3.

1.4 Sensibilité des rapports au choix du signal de fond

Dans la section 3, nous avons exposé deux définitions possibles du signal de fond : l'utilisation du 5^e centile et des inversions MACC. Nous testons ici l'influence de chacun de ces deux fonds sur les rapports de concentration obtenus pour les mesures acquises à Jussieu en 2013 (les simulations MACC n'étant pas disponibles pour l'année 2014 au moment de l'étude). L'évolution du rapport $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ pour les mesures de 2013 en utilisant l'une ou l'autre définition du signal de fond est présentée sur la figure VII.5. Nous avons évalué les différences relatives entre les rapports obtenus. Elles varient de -17% en août 2013 à +11% en septembre 2013. Les différences les plus marquées sont observées pour les mois d'été (11% en moyenne), les plus faibles pour les mois d'hiver (3.2% en moyenne). Ces résultats nous montrent que la définition du fond ne semble pas avoir un impact significatif sur les rapports, du fait de l'écart important entre les concentrations mesurées pendant les périodes de vent faible et celles de fond (les concentrations mesurées sont 1,25 à 6 fois plus élevées).

1.5 Rapports entre espèces co-émises à Paris : campagne Multi-CO_2 et campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis

Dans cette section, nous comparons les rapports obtenus pour deux campagnes de mesure : la campagne Multi-CO_2 qui a eu lieu en octobre-novembre 2013 à Jussieu et la campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis qui a eu lieu au Laboratoire d'Hygiène de la ville de Paris (LHVP) en janvier-février 2010. Les tableaux VII.1 et VII.2 présentent respectivement les rapports obtenus pour la campagne Multi-CO_2 et la campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis.

Généralement, les rapports diffèrent entre les deux campagnes, de -120 à +63%. Plusieurs explications peuvent justifier ces différences. Tout d'abord, les mesures n'ont pas été acquises la même année : 2010 pour la campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis et 2013 pour la campagne Multi-CO_2. Les différences dans les rapports peuvent alors illustrer une évolution

dans les émissions en elles-mêmes (avec par exemple, des améliorations technologiques dans les véhicules ou les systèmes de chauffage).

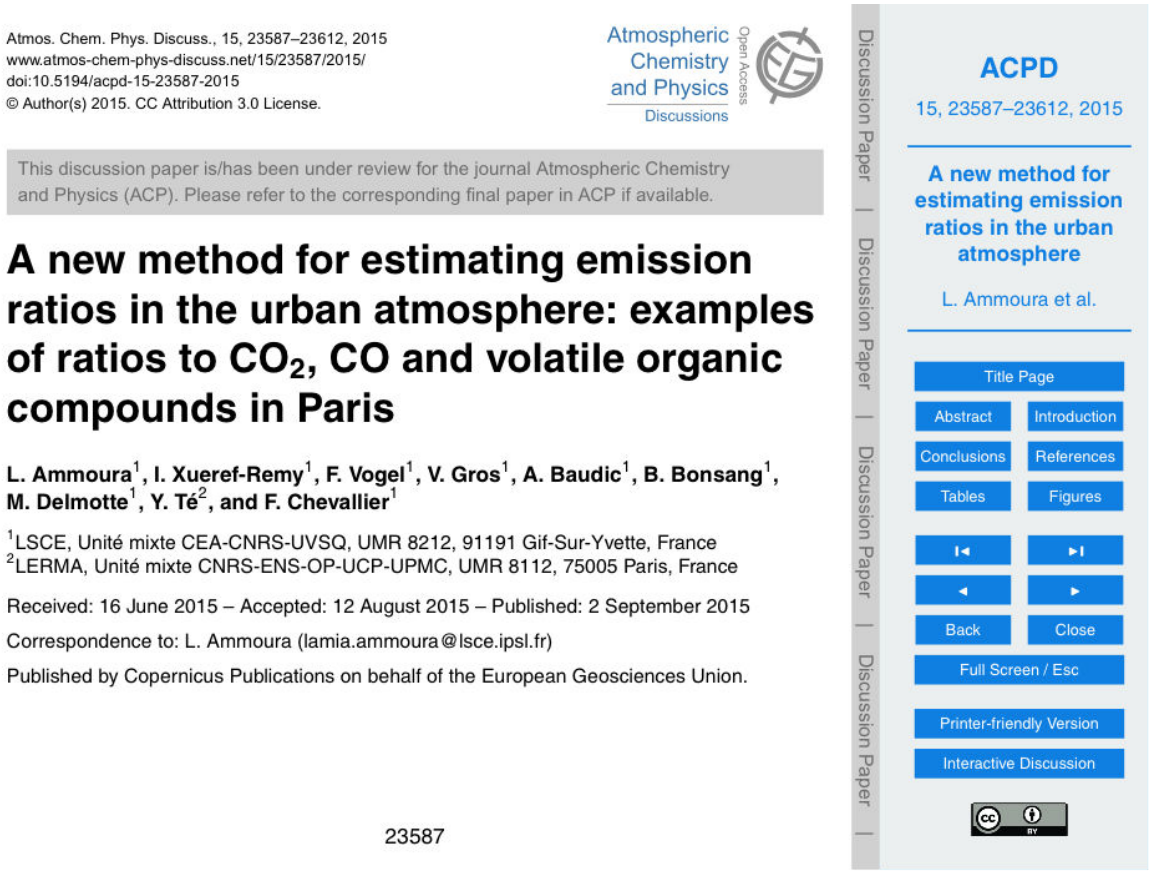
Ensuite, ces différences peuvent aussi appuyer l'argument de variabilité saisonnière présenté dans la section 1.2 : mesures en hiver pour la campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis (température moyenne : 3°C) et en automne pour la campagne Multi-CO_2 (température moyenne : 10°C). Sur la figure VII.5, nous avons mis en parallèle le rapport obtenu lors de l'hiver 2013/2014 à celui issu des mesures de la campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis. Les deux rapports s'alignent parfaitement, malgré les quatre années qui séparent les mesures.

Enfin, les mesures n'ont pas été effectuées au même endroit de Paris : 2 km séparent les deux sites. Les zones d'émission influençant les deux stations ne sont alors pas les mêmes du fait d'activités locales différentes. Par exemple, le LHVP est proche du boulevard périphérique (circulation dense, vitesse limitée à 80 km.h^{-1}), ce qui en fait une station fortement influencée par les émissions du trafic. Ce point semble alors révéler une variabilité spatiale des rapports. Celle-ci est confirmée par le dernier inventaire d'Airparif (2010) qui fournit des données d'émission par arrondissement (cf. tableau VII.5) : le rapport CO/CO_2 est égal à 2,43 ppb.ppm^{-1} pour le 5^e arrondissement (Jussieu) et à 3,74 ppb.ppm^{-1} pour le 13^e. Cependant, le bon accord entre les mesures en hiver 2013 à Jussieu et celles de 2010 au LHVP semble indiquer une influence plus importante de la variabilité saisonnière sur les rapports.

TABLE VII.2: Rapports de concentration entre les espèces co-émises obtenus avec notre méthode pour les données de la campagne MEGAPOLI/CO_2Megaparis. Les nombres mentionnés entre parenthèses () correspondent à une incertitude à 1 σ. Le rapport de concentration $\frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ est exprimé en ppb.ppm^{-1}, tous les autres rapports au ΔCO_2 sont en ppt.ppm^{-1}. Les rapports n'incluant pas le CO_2 sont donnés en ppb.ppb^{-1}. La diagonale (contenant les rapports égaux à 1) est remplacée par des tirets (-) par souci de lisibilité.

	ΔCO_2	ΔCO	ΔAcétylène	ΔÉthylène	ΔPropène	Δi-pentane	Δn-pentane	ΔÉthane	ΔPropane
ΔCO_2	-	6,33 (0,24)	25,21 (4,85)	33,51 (6,24)	6,26 (0,96)	11,47 (1,49)	3,41 (0,60)	31,70 (4,41)	20,38 (2,52)
ΔCO		-	2,78 (0,25)	5,13 (0,33)	0,88 (0,09)	2,04 (0,11)	0,73 (0,06)	3,09 (0,24)	2,27 (0,15)
ΔAcétylène			-	0,84 (0,03)	0,17 (0,01)	0,34 (0,02)	0,11 (0,01)	0,53 (0,03)	0,35 (0,02)
ΔÉthylène				-	0,13 (0,01)	0,17 (0,01)	0,07 (0,003)	0,34 (0,01)	0,24 (0,01)
ΔPropène					-	0,88 (0,03)	0,36 (0,01)	1,10 (0,08)	1,08 (0,04)
Δi-pentane						-	0,36 (0,01)	0,93 (0,04)	0,71 (0,03)
Δn-pentane							-	1,60 (0,09)	1,43 (0,06)
ΔÉthane								-	0,43 (0,02)
ΔPropane									-

2 Publication : « A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere : examples of ratios to CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris »



Atmos. Chem. Phys. Discuss., 15, 23587–23612, 2015
www.atmos-chem-phys-discuss.net/15/23587/2015/
doi:10.5194/acpd-15-23587-2015
© Author(s) 2015. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics Discussions

This discussion paper is/has been under review for the journal Atmospheric Chemistry and Physics (ACP). Please refer to the corresponding final paper in ACP if available.

A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere: examples of ratios to CO_2, CO and volatile organic compounds in Paris

L. Ammoura[1], I. Xueref-Remy[1], F. Vogel[1], V. Gros[1], A. Baudic[1], B. Bonsang[1], M. Delmotte[1], Y. Té[2], and F. Chevallier[1]

[1]LSCE, Unité mixte CEA-CNRS-UVSQ, UMR 8212, 91191 Gif-Sur-Yvette, France
[2]LERMA, Unité mixte CNRS-ENS-OP-UCP-UPMC, UMR 8112, 75005 Paris, France

Received: 16 June 2015 – Accepted: 12 August 2015 – Published: 2 September 2015

Correspondence to: L. Ammoura (lamia.ammoura@lsce.ipsl.fr)

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

ACPD
15, 23587–23612, 2015

Abstract

We propose a new approach to estimate urban emission ratios that takes advantage of the enhanced local urban signal in the atmosphere at low wind speed. We apply it to estimate monthly ratios between CO_2, CO and some VOCs from several atmospheric concentration measurement datasets acquired in the centre of Paris between 2010 and 2014. We find that this approach is little sensitive to the regional background level definition and that, in the case of Paris, it samples all days (weekdays and weekends) and all hours of the day evenly. A large seasonal variability of the $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio in Paris is shown, with a difference of around 60% between the extreme values and a strong anti-correlation ($r^2 = 0.75$) with atmospheric temperature. The comparison of the ratios obtained for two short measurement campaigns conducted in two different districts and two different periods (fall and winter) shows differences ranging from -120% to +63%. A comparison with a highly resolved regional emission inventory suggests some spatial variations of the ratio within the city, although most of these differences seem to be rather driven by the seasonal variability.

2.1 Introduction

In response to changing air quality and climate, there is a growing interest in quantifying emissions of pollutants and greenhouse gases from urban areas (UNEP, 2013; EEA, 2014). Urban emissions are usually known through the combination of direct and indirect geospatial energy use statistics with emission factors for individual source sectors. The heterogeneity of the input data in space, time and type makes it difficult to monitor the uncertainties of these inventories. Such monitoring actually receives little incentive at the international level (Bellassen and Stephan, 2015), but it has been an active topic for scientific research. Some studies have been based on measurement campaigns dedicated to specific sectors, for instance air-composition measurements in road tunnels for traffic emissions (e.g., Touaty and Bonsang (2000); Ammoura et al. (2014)), or in ambient air for power plants (Zhang and Schreifels, 2011), waste water treatment plants (Yoshida et al., 2014; Yver-Kwok et al., 2015) or for the overall city-scale emissions (Lopez et al., 2013; Turnbull et al., 2011, 2015a). Measurements made in the ambient air are affected by dilution in the atmospheric boundary layer, but this effect cancels out when considering mole fraction ratios between the considered species. The mole fraction ratios estimated from ambient air can also be directly interpreted in terms of emission ratios provided that the measured molecules share the same origin. Ultimately emission ratios may be interpreted in terms of sectoral emissions. In practice, the mixing of air parcels of various origins and ages largely hampers the interpretation. To isolate the local urban signal, measurements for species with a significant life time in the atmosphere have to be corrected from background influence, usually based on other measurements made in the free troposphere or at a remote site (e.g., Lopez et al. (2013); Turnbull et al. (2015a)). Isotopic measurements, like those of $^{14}CO_2$, can also allow better focusing the analysis on anthropogenic activities (Levin and Karstens, 2007; Turnbull et al., 2011). Last, atmospheric transport models are used in a few studies to quantify the contributions of the different sources within an inverse modelling approach (Saide et al., 2011; Lauvaux et al., 2013; Bréon et al., 2015).

Here, we investigate the possibility of benefiting from an enhanced local urban signal at low wind speed for estimating emission ratios from atmospheric composition measurements. Indeed, when the atmosphere is not well ventilated, emission plumes get trapped in the atmospheric boundary layer close to their origin. The resulting large peaks in mole fractions time-series are easily visible compared to typical background variations. In this manuscript, we make the first attempt to fully exploit this well understood behaviour. We use several measurement campaigns of CO_2, CO and Volatile Organic Compounds (VOCs) performed in Paris in 2010, 2013 and 2014 to validate the approach and to evaluate local emissions ratios. Paris is the third largest megacity in Europe and the largest one in France. It comprises around 12 million people when including its suburbs. The population density is one of the highest in Europe with 21347 inhabitants per km^2 (INSEE, 2014). According to the latest Paris inventory of Airparif (Association in charge of monitoring the air quality in the Paris region) provided for year 2010, emissions of pollutants and greenhouse gases are mainly from the traffic (29%) and residential and service sectors (43%) (AIRPARIF, 2013).

The paper is structured as follows. Section 2.2 presents the measurements and the data. Section 2.3 starts with a presentation of typical measurements and a discussion about the choice of the background level, presenting two different options. The analysis method it-

self to estimate urban emission ratios is described in Section 2.3.3 including sensitivity tests (Section 2.3.3.2 and Section 2.3.3.3). Section 2.4 presents the results obtained for different periods of the year and different years. Section 2.4.1 gives the interpretation of the ratios determined with our method and discusses the representativeness of these ratios. Section 2.4.2 presents the seasonal variability of the $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio in Paris and Section 2.4.3 compares all ratios between co-emitted species obtained during two short campaigns in Paris.

2.2 Methods

2.2.1 Site description

All atmospheric composition measurements presented in this study have been made in the centre of Paris. The instruments were installed at two sites. The first one is located on the Jussieu campus of University Pierre et Marie Curie (UPMC) at the QualAir station (http://qualair.aero.jussieu.fr). This station stands on the roof of a building, on the left bank of the river Seine (48°50'N, 2°21'E and 23 m above ground level). A botanical garden of 28 hectares, the Jardin des Plantes, lies about 500 m from the measurement site. The closest motorways are about 4 km on the south and on the south-east, but the university is surrounded by many streets which are particularly congested during rush hours. The emission activities in the centre of Paris essentially originate from road traffic activities and from the residential and service sectors, since most industrial activities have been removed in the 1960s (AIRPARIF, 2013).

The second measurement site is the roof of Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) located about 2 km from the Jussieu campus, south-east of it (48°49'N and 2°21'E and 15 m above ground level). It dominates a public garden of 4.3 hectares, the Parc de Choisy. Residential buildings and arterial roads also surround this site. The closest motorway is a few hundred meters south of the site.

2.2.2 Instrumentation and air sampling

2.2.2.1 Joined MEGAPOLI/CO_2-Megaparis winter campaign

Our first campaign was performed jointly within the MEGAPOLI European project (Megacities : Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation project, http://megapoli.info/) and the CO_2-Megaparis project (https://co2-megaparis.lsce.ipsl.fr). This 'winter campaign' took place in Paris during January-February 2010 (Dolgorouky et al., 2012; Lopez et al., 2013).

Two instruments were deployed at the LHVP. A Gas Chromatograph equipped with a Flame Ionisation Detector (GC-FID, Chromatotec) sampled Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs). Mole fractions of alkanes, alkenes, alkynes and aromatic compounds were obtained with a time resolution of 30 minutes (air is sampled during the first 10 minutes and analysed during the next 20 minutes). More details can be found in Gros et al. (2011) and Dolgorouky et al. (2012).

A Cavity Ring-Down Spectrometer (CRDS G1302, Picarro Inc) was also deployed to analyse CO_2, CO and H_2O mole fractions with a time resolution of 1 s (see Lopez et al. (2013)

for more details).

2.2.2.2 Long-term continuous CO_2 and CO measurements

A Cavity ring-Down analyser (CRDS G1302, Picarro Inc.) performed continuous CO_2, CO and H_2O measurements in Jussieu continuously from 4 February 2013 to 11 June 2014 with a time resolution of 1 s. This instrument was calibrated about every two months using three 40 L Aluminium gas tanks. These cylinders were previously calibrated for CO_2 and CO dry air mole fractions against the NOAA-X2007 scale for CO_2 and the NOAA-X2004 for CO. A fourth gas cylinder was used as a target to evaluate the repeatability of the data and the drift of the instrument. This target was analysed for 20 minutes every 12 h between 4 February 2013 and 25 August 2013 and for 15 minutes every 47 h since 26 August 2013. Using the target gas measurements, we estimate the repeatability and the trueness of the 1 minute averaged data to be, respectively, 0.05 ppm and 0.03 ppm for CO_2 and 6.8 ppb and 3.7 ppb for CO.

2.2.2.3 'Multi-CO_2' field-campaign

Several instruments were installed next to the CRDS analyser in Jussieu from 11 October 2013 until 22 November 2013 within the Multi-CO_2 project.

For the compounds of interest for this study (CO_2, CO and light VOCs), the same instruments that were used during the joined MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign were deployed (see Section 2.2.2.1). VOC mole fractions were measured using a gas chromatograph (Chromatotec) calibrated against a reference standard (National Physics Laboratory, Teddington, UK). Some VOCs were selected for this study because they share the same origins (such as traffic or residential heating) than other VOCs, CO and CO_2 : ethane, ethylene, acetylene, propane, propene, i-pentane and n-pentane. The total uncertainty of the data was estimated to be better than 15%.

Meteorological parameters (wind speed and direction, temperature) were also monitored (instrument WMR2000, OREGON Scientific).

2.2.3 Data processing

As the time resolution was different for both instruments (CRDS and GC-FID), the data have been synchronized. The chosen time interval was the one imposed by GC-FID measurements. Data from GC-FID were acquired for 10 minutes every 30 minutes, the given time stamp corresponding to the beginning of the measurement. Thus for each compound measured by the other instruments (CRDS and meteorological instruments), data have been averaged on the same 10 minutes interval. Finally, in this study, all the data have a same time step of 30 minutes.

2.3 Results

2.3.1 Typical time series and identification of specific meteorological events

Figure VII.1 shows an example of atmospheric gas dry air mole fractions time series collected during the Multi-CO_2 campaign in 2013, with a time step of 30 min. The wind speed

during the same period is also represented on the figure (figure VII.1e). Time series recorded during the joined MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign in 2010, as well as the continuous measurements of CO_2 and CO in Jussieu are shown in the supplementary material.

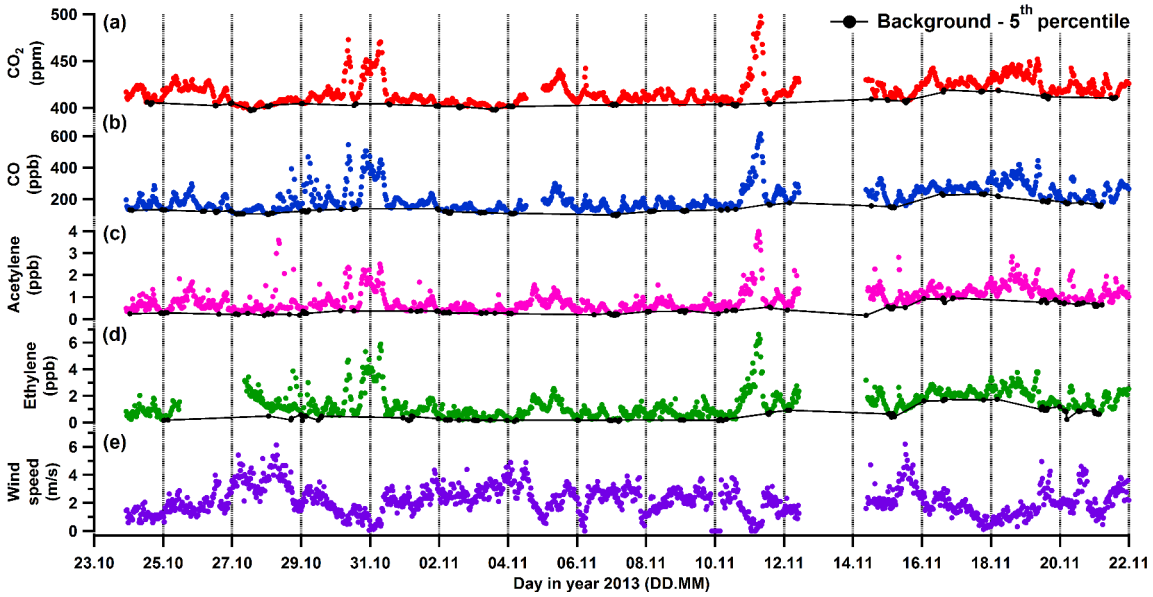


FIGURE VII.1: **(a-d)** Temporal variation of the mole fraction of selected compounds monitored during the Multi-CO_2 campaign (30 minutes time step). The black lines represent the background levels defined with the calculation of the 5th percentile (black disks). **(e)** Wind speed during the campaign. Time is given in UTC.

Mole fractions of the different species appear to co-vary much, despite the different lifetime of the species : CO_2 and CO have typical life time in the atmosphere (τ) much longer than the observation period whereas acetylene has a τ of a 13 days and ethylene has a τ of a few hours. In comparison, the meteorological events in Paris during the campaign lasted from a few hours to one day so that VOCs with a τ longer than two days, like acetylene, can be almost considered as non-reactive species. For shorter-lived species, here only ethylene and propene (1 day $> \tau >$ 5 hours), we computed the correlations between these species and acetylene. When considering all the data of the Multi-CO_2 campaign (without any selection), coefficients of determination are high ($r^2 > 0.70$). These tight correlations between VOCs with different reactivity suggest a limited impact of the chemistry.

In Figure VII.1, we identify some events when the mole fractions of all species were significantly higher than elsewhere over the campaign duration (1.25 to 6 times as high). These periods (30 and 31 October, 10 and 11 November) appear to be systematically linked to specific meteorological conditions when the wind speed was very low (less than 1 m.s^{-1}). The mole fractions obviously increased as the result of the stagnation of local emissions in the atmosphere. However, three periods with low wind speed do not correspond to significant peaks in mole fractions (on 5, 6 and 7 November 2013). These 3 periods were too short (they last around 2h) for the accumulation of emissions in the atmosphere to have taken place and did not result in high mole fractions. There is one more period that we can highlight and for which the wind speed was less than 1 m.s^{-1}, from 17 November 15 :00 (UTC) to 18 Novem-

ber 7 :00 (UTC). The mole fractions were higher than the common baseline due to changes in synoptic conditions. However, no significant peaks are visible. We notice that during this period, even though the wind speed was low, wind came from one sector only (from 90 to 190°) whereas there is no specific wind direction associated to the large peaks of the other periods (turning wind, see Figure VII.2(a)). In the case of a dominant wind direction, and despite low wind speeds, emissions did not seem to have accumulated in the atmosphere (there may have been slowly evacuated). The wind roses in the two different cases are represented in Figure VII.2. To summarise, after eliminating short events, periods with low wind speeds and turning wind show a distinct local emission signal in the mole fractions which is the focus of the present study.

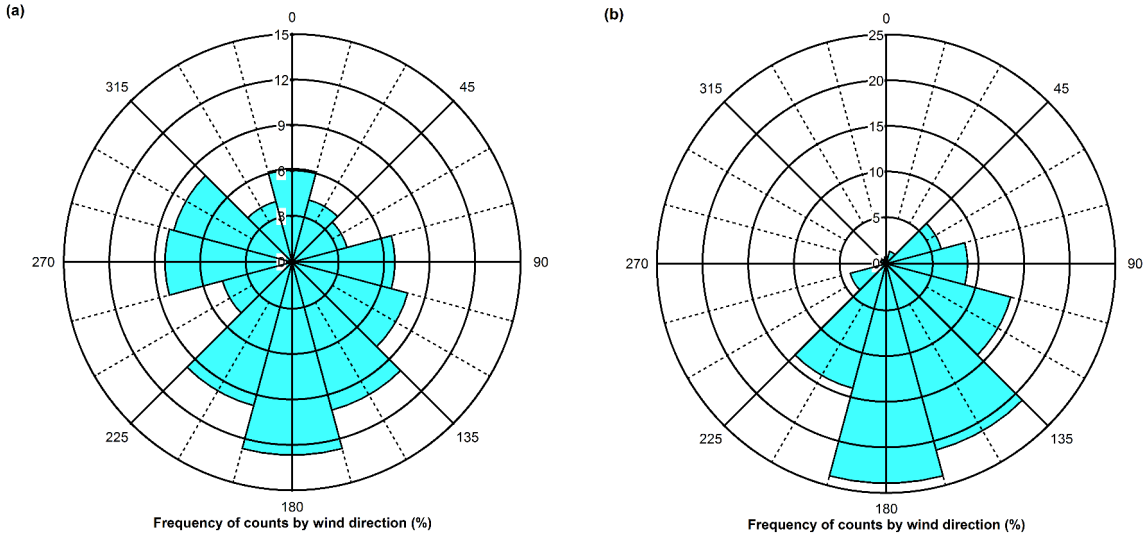


FIGURE VII.2: Wind roses for two low wind speed situations. **(a)** Wind rose for 10-11 November 2013 (significant peak in mole fractions). **(b)** Wind rose for 18 November 2013 (no significant peak in mole fractions). The percent scale is not the same for the two wind plots.

2.3.2 Background levels

The previous data selection does not remove all influence of long-range transport (advection) and dispersion in the measurements and there is still a need to remove a background level, especially in the case of species with significant lifetime in the atmosphere like CO_2. Most of the previous studies whose main interest was CO_2 defined a continental clear-air background to correct the CO_2 data. For example, data from Mace Head in Ireland (Lopez et al., 2013) or from Jungfraujoch in Switzerland (Vogel et al., 2010) are often considered as background data for measurements in Europe, but strictly speaking they are too far from Paris to isolate the city signal. Measurements in the free troposphere have also been used as a baseline (Miller et al., 2012; Turnbull et al., 2011), but are particularly expensive to make and are not available for our study period. For short-lived species, the definition of the background is not as critical and the smallest measured value is often used.

Here, we investigate two options to define the urban background levels. The first option takes advantage of the fact that the urban emissions are positive fluxes, i.e. which increase local atmospheric mole fractions. We define background mole fractions as all measurements

smaller than the fifth percentile of the species over a moving window. The moving window allows accounting for the dependence of the background on the synoptic situation or on the time of year, as the background changes seasonally for many gases. As the average characteristic time of synoptic changes is a few days, and in order to gather a significant amount of data, we define overlapping windows of three days that start every day at 00 :00 (UTC), in increments of 1 day. Figure VII.1 displays the selected lowest 5% as black disks for some species measured during the Multi-CO_2 campaign. In order to avoid discontinuities, we linearly interpolate the selected data to obtain a background mole fraction time series with a time resolution of 30 minutes (black curves on Figure VII.1).

This background definition is simple to implement because it does not require additional measurements. It is expected to work well for all species that do not have local sinks in the atmosphere or at the surface. We saw in Section 2.3.1 that chemical sinks could be neglected for our measurements, but in the case of CO_2 during the vegetation-uptake season (summer in particular), vegetation within Paris also contributes to populating the fifth percentile.

Our second option (for CO_2 only) defines the background from a publicly available analysis of the global atmospheric composition. We test it for CO_2, the species for which the first definition may be the least appropriate. The definition of the background level of CO_2 relies on the global inversion product of the Monitoring Atmospheric Composition and Climate project (MACC v13.1, http://www.copernicus-atmosphere.eu/, Chevallier et al. (2010)). This product has a resolution of 3.75° × 1.9° (longitude-latitude) in space and of 3 h in time. It combines the information from 131 CO_2 stations over the globe and a transport model within a Bayesian framework and estimates the CO_2 surface fluxes over the globe together with the full 4D CO_2 field.

We extracted the 3-hourly time series of the CO_2 concentrations from the MACC database for the eight grid points that surround our two measurement sites, Jussieu and the LHVP. The CO_2 background mole fraction is estimated as the linear interpolation in time of the analysed CO_2 concentrations averaged over the eight grid points. In the following, we call Δspecies, the mole fractions excess from the background as defined by either method.

2.3.3 Determination of the ratios between co-emitted species

2.3.3.1 Description of the method

We present next the method to evaluate ratios of excess mole fractions between 2 species ($\Delta\text{species}_1$ and $\Delta\text{species}_2$). We consider a moving window of 4 h in increments of 30 minutes (each period contains 8 points). On each period, we compute the coefficient of determination r^2 between $\Delta\text{species}_1$ and $\Delta\text{species}_2$ and use a linear regression to evaluate the slope. This slope defines a ratio between the two considered Δspecies over the 4h period. We also calculate the difference between maximum and minimum $\Delta\text{species}_1$, which is plotted on the x axis, over this period (we name it $\delta\Delta\text{species}_1$). The motivation for this amplitude computation will be developed in Section 2.4.1. These calculations are made if more than 5 points exist during the time period and if species excesses are linearly related (a p-value test relative to linear relationship of species excesses is conducted and p-value < 0.001 are selected). As an example, on a 4h period, we compute (i) the coefficient of determination r^2 between ΔCO and ΔCO_2, (ii) the slope, which well fits the considered dataset (thus giving the ΔCO/ ΔCO_2

ratio over this period) and (iii) $\delta\Delta CO_2$.

In Figure VII.3, we show some examples of ratios determined on each 4h period against the local corresponding species offset $\delta\Delta CO_2$. They have a simple structure with a horizontal asymptote when $\delta\Delta CO_2$ is high. The equation of the asymptote defines the average ratio. Interpretation and representativeness of this ratio are discussed in Section 2.4.1.

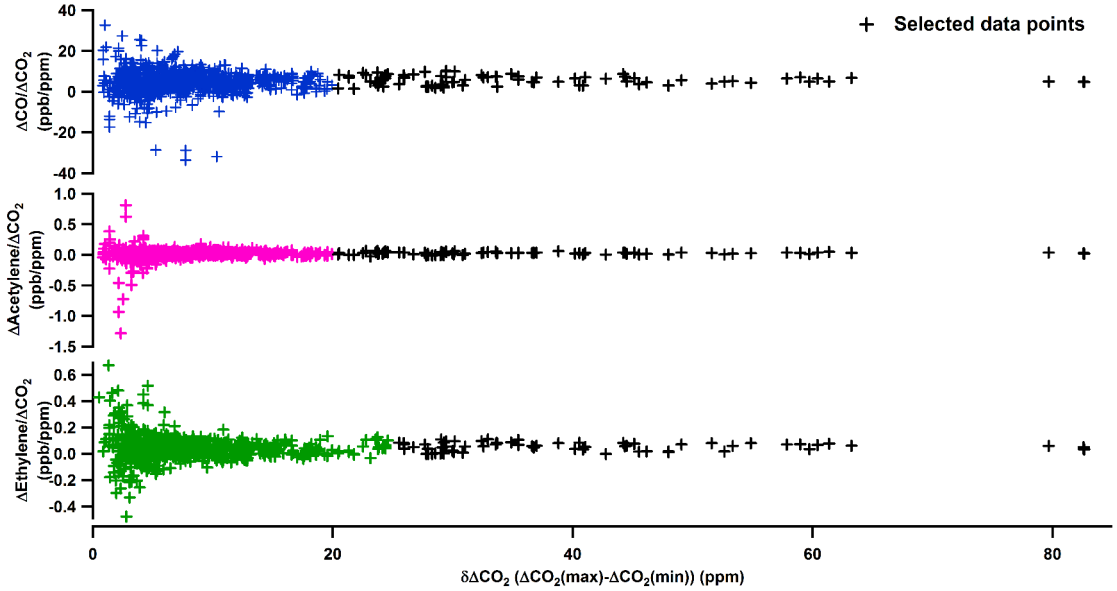


FIGURE VII.3: Selected ratios to ΔCO_2 plotted versus the local CO_2 offset ($\delta\Delta CO_2$) from the measurements acquired during the Multi-CO_2 campaign. Black data points were selected to determine the equation of the horizontal asymptote using the criteria described in Section 2.3.3.2 (the used criteria depend on the considered species).

In order to unambiguously define the equation of this horizontal asymptote, and the related value of the ratio, we apply a filter on r^2 and on $\delta\Delta species_1$ that isolates the asymptote. We apply this criterion to measurements spread over a month. The sensitivity of the ratios to all tested criteria is presented in Section 2.3.3.2. The final choice of a criterion is a compromise between a cautious selection of points (derived from the criterion on r^2 and $\delta\Delta species_1$) to clearly extract the local-signal asymptote, and a selection of enough points to get a robust ratio. Finally, the equation of the horizontal asymptote is the ratio (we impose a slope of zero). The ratio uncertainty is computed at a confidence level of 68% (1 σ).

2.3.3.2 Sensitivity to the criterion on r^2 and $\delta\Delta CO_2$

We present here a sensitivity test for the criterion on r^2 and $\delta\Delta CO_2$ in the case of the $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio during the Multi-CO_2 campaign. We evaluate this ratio using the method described in Section 2.3.3.1 and vary the thresholds on r^2 (with values 0.6, 0.7, 0.8 and 0.9) and on $\delta\Delta CO_2$ (with values 15, 20, 25, 30, 35 and 40 ppm).

Considering a given r^2 (i.e. $\delta\Delta CO_2$ can vary and be successively higher than 15, 20, 25, 30, 35 and 40 ppm), we find less than 10% difference between all the derived ratios. For

the other case, considering a fixed $\delta\Delta CO_2$ offset and a varying r^2, differences between all ratios were found to be less than 6%. However, tighter restrictions on the criterion result in fewer available data points that sample the emission conditions within the month less well. As an example, for the couple ($r^2 > 0.6$, $\delta\Delta CO_2 > 15$ppm), 211 points are selected in the asymptote whereas for the one ($r^2 > 0.9$, $\delta\Delta CO_2 > 30$ppm), only 39 points remain. We choose the criterion $r^2 > 0.8$ and $\delta\Delta CO_2 > 20$ppm to determine the $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio during the Multi-CO_2 campaign : it keeps more than a hundred points to define the asymptote. The same test was conducted on all studied ratios and differences between derived ratios do not exceed 10%. The data selection for several ratios, including $\Delta CO/\ \Delta CO_2$, is presented on Figure VII.3.

2.3.3.3 Sensitivity to the background choice

In this section, we test the influence of the chosen background definition on the obtained $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio using the methods described in Section 2.3.3.1. We compare $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratios for 2013 using the 5th percentile or MACC simulations as background levels (MACC simulations for 2014 were not available when this study was conducted). The evolution of the ratios for both options is presented in Figure VII.5. We evaluate the relative difference between the ratios derived from the two options (in % of the ratio obtained with the fifth percentile as background). Differences vary from -17% in August 2013 to +11% in September 2013. The highest differences are found for the summer months (11% on average), and the lowest ones for the winter months (3.2% on average). These results show that the definition of the background does not significantly affect the derived ratios, even during the summer months. This comes from the fact that urban mole fractions during low wind speed periods are usually enough larger than the background mole fractions (from around 1.25 to 6 times more).

After these analyses, we finally choose to define background levels using the fifth percentile on a running window of 3 days as described in Section . However, tests were conducted using the tenth percentile (and a running window of 3 days) or changing the length of the running window between 1 and 5 days (but still considering the fifth percentile). No significant difference was found using the tenth percentile (less than 2% difference between the two derived $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratios). Comparing $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratios obtained with different lengths of the running window, ratios differ by less than 6% from one case to another, thus consolidating our choice for background levels.

2.4 Discussion

We apply the method presented in Section 2.3.3.1 to assess ratios between co-emitted species in Paris. In this section, we first discuss the interpretation and the representativeness of the ratios determined using the method previously presented. Then, we divide the analysis in two parts. First we focus on the seasonal variability of the $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio using continuous measurements acquired from February 2013 to June 2014. Then we compare the ratios between co-emitted species and CO_2 obtained for the two short campaigns (in Section 2.4.3).

2.4.1 Interpretation and representativeness of the ratios determined with the asymptotic method

The x axis in Figure VII.3 ($\delta\Delta\text{species}_1$) represents the variability of the species excess over a 4h-period. Large values correspond to a strong increase or decrease in the species local emissions, and highlight the concentration peaks that occur at low wind speed. The presence of an asymptotic value in the monthly ratio plots like that of Figure VII.3 suggests that the ratios do not vary much within the month. This stability is also confirmed by the regular spread of the selected events throughout the month. For instance, applying our method to the continuous CO and CO_2 measurements acquired in 2013/2014 in Paris, we notice that all days (weekdays and weekends) and all hours of the day were sampled equally : no period type is systematically missing (see Figure VII.4). This feature allows our method to yield a robust average ratio per month in Paris.

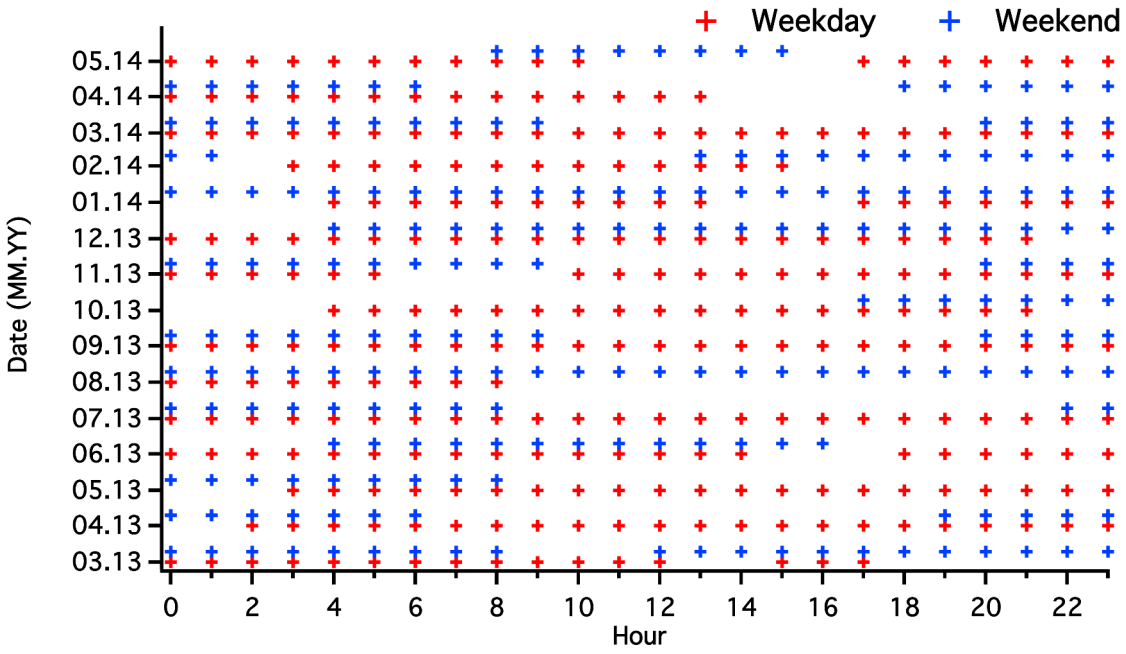


FIGURE VII.4: Days (weekdays in red crosses and weekends in blue crosses) and hour sampled per month with our method.

2.4.2 Seasonal variability of the ΔCO/ ΔCO_2 ratio in Paris

The evolution of the ΔCO/ ΔCO_2 ratios in Jussieu between March 2013 and May 2014 is presented in Figure VII.5. It shows a large seasonal variability with a maximum value in winter and a minimum value in summer. There is a difference of around 60% between these extreme values (minimum value : 3.01 ppb.ppm^{-1}, maximum value : 6.80 ppb.ppm^{-1}).

Given the large seasonal cycle observed, we hypothesise that temperature drives the ΔCO/ ΔCO_2 ratio. The monthly atmospheric temperature measured during the low wind speed periods is also shown in Figure VII.5. The two curves are much anti-correlated ($r^2 = 0.75$) : when the temperature is high, the ratio is low - and reciprocally. This is likely the consequence of higher emissions when temperatures are low because residential heating is important whe-

reas in summer, when temperatures are high, emissions mainly come from traffic, residential cooking and service sectors which all together seem to correspond to a lower $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio. The difference in emissions between the two extreme seasons relies on the importance of residential heating use. The differences in the ratios may indicate that higher ratios are observed for residential heating than for other sources. This is not in agreement with data from the Airparif inventory : the annual CO/CO_2 for residential heating and for the other sectors are respectively 2.7 ppb.ppm^{-1} and 7.1 ppb.ppm^{-1}. This is in accordance with spatialised European emission inventories (Vogel, 2013).

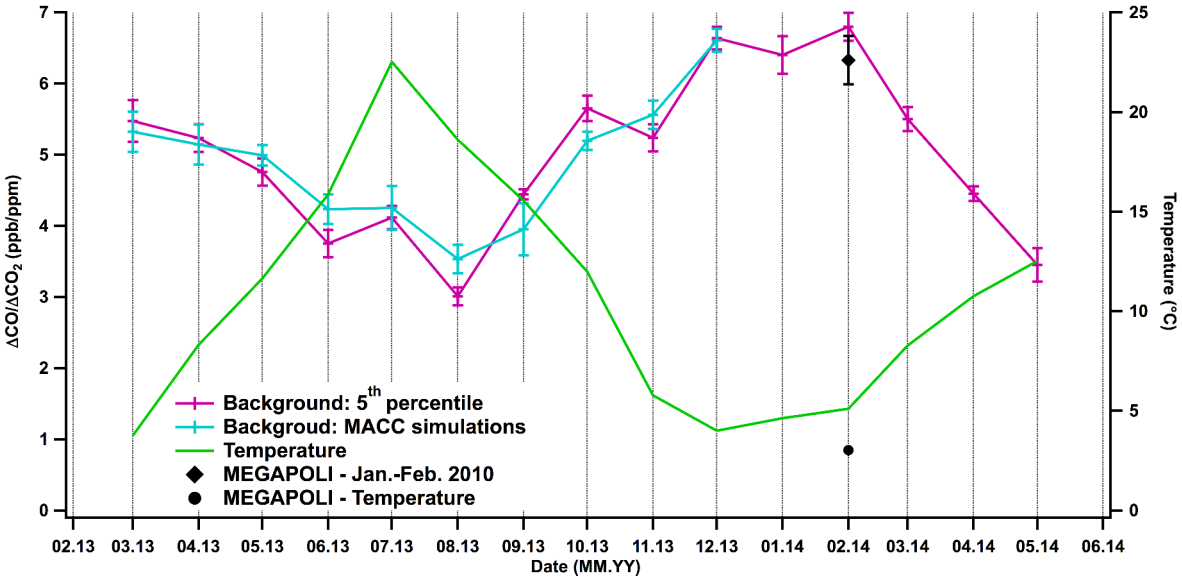


FIGURE VII.5: Monthly $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratios in Paris. Results using background levels defined with the 5th percentile are given in violet. The ones using the MACC simulations are in blue. Error bars on the ratios correspond to 1 σ. The ratio from the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign and the corresponding average temperature are represented by a black disk. Temperature corresponding to the selected data for the ratio calculation averaged by month is represented in green as a proxy for season.

2.4.3 Emission ratios in Paris : Multi-CO_2 vs MEGAPOLI/CO_2-Megaparis

The ratios between the co-emitted species for the Multi-CO_2 campaign, derived from our method, are presented in Table VII.3. The ones for the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign are reported in the supplementary material.

TABLE VII.3: Observed ratios between co-emitted species derived from our method for the Multi-CO_2 campaign. Numbers in brackets () correspond to 1 σ. The mole fraction ratio is reported in ppb.ppm^{-1} for ΔCO/ ΔCO_2, all others to ΔCO_2 are reported in ppt.ppm^{-1}. Those that do not include ΔCO_2 are reported in ppb.ppb^{-1}. For readability, the diagonal (unity ratios) has been replaced by dashes (-). Ratios in bold mean that they are in a satisfactory agreement with the ones from the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign (less than 15% of difference).

	ΔCO_2	ΔCO	ΔAcetylene	ΔEthylene	ΔPropene	Δi-pentane	Δn-pentane	ΔEthane	ΔPropane
ΔCO_2	-	**5.55 (0.24)**	**24.82 (2.13)**	52.55 (3.87)	11.18 (2.51)	**13.57 (2.34)**	9.27 (0.97)	32.07 (5.10)	11.18 (2.92)
ΔCO		-	3.48 (0.28)	**5.47 (0.39)**	1.32 (0.08)	**2.18 (0.15)**	1.15 (0.11)	6.56 (0.59)	3.19 (0.30)
ΔAcetylene			-	1.09 (0.06)	0.21 (0.01)	0.28 (0.02)	0.17 (0.01)	0.75 (0.10)	0.48 (0.04)
ΔEthylene				-	0.11 (0.01)	**0.19 (0.01)**	0.10 (0.01)	0.57 (0.04)	0.35 (0.02)
ΔPropene					-	0.72 (0.04)	**0.36 (0.03)**	1.87 (0.20)	**1.13 (0.09)**
Δi-pentane						-	0.44 (0.01)	1.73 (0.11)	0.89 (0.06)
Δn-pentane							-	2.66 (0.21)	1.14 (0.08)
ΔEthane								-	0.20 (0.01)
ΔPropane									-

Generally, ratios are different between the two campaigns. We notice differences from -120% to +63%. A satisfactory agreement is found between the two campaigns for the ratios that are reported in bold in Table VII.3 (less than 15% of difference). Several explanations can be given for these differences. First, measurements were not carried out in the same year : 2010 for the joined MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign and 2013 for the Multi-CO_2 one. The differences in the ratios may illustrate some evolution in the emission structure (as an example, some technological improvements can occur for vehicles or heating systems). Secondly, these differences may highlight the importance of the seasonal variability of the ratios, which was shown in Section 2.4.2. Indeed, measurements were performed in autumn (October-November) for the Multi-CO_2 campaign and in winter (January-February) for the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis one. The ΔCO/ ΔCO_2 ratio from the latter campaign is also reported in Figure VII.5 for the corresponding month of the year : it aligns well on the seasonal variability observed in Jussieu, even though this campaign was made four years before. Furthermore, average temperatures during the low wind speed periods were not the same : 10°C during the Multi-CO_2 campaign, 3°C during the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis one. This is in agreement with the argument developed in Section 2.4.2 : residential heating is more important in the heart of winter and its emissions make the ΔCO/ ΔCO_2 ratio higher. Finally the instruments were not installed at the same location in the centre of Paris (there are 2 km between the two locations). Thus the emission area of influence could be different because the local activities are not exactly the same around the two sites. As an example, highways, where the vehicle speed is limited to 80 km.h^{-1} and the vehicle flow is high, are closer to the LHVP (MEGAPOLI/CO_2-Megaparis measurements), leading this site to be more influenced by large traffic emissions. This spatial variability of the ratios in Paris is confirmed by the latest Paris emission inventory Airparif 2010. Airparif provides annual CO and CO_2 emissions by districts in Paris. Jussieu is in the 5^{th} district and the LHVP in the 13^{th}. According to the latest Airparif inventory, the annual CO/CO_2 ratios are respectively 2.43 ppb.ppm^{-1} and 3.74 ppb.ppm^{-1} for the 5^{th} and the 13^{th} districts. However, the good agreement between the ratio from the MEGAPOLI/CO_2-Megaparis campaign (measurements in 2010) and the one derived in Jussieu (measurements in 2014) indicates that the seasonal variability is the main driver for the evolution of the ratios.

2.5 Conclusion

We have investigated the possibility to characterise local urban emissions through atmospheric mole fraction measurements collected during low wind speed periods. In the case of Paris, we have shown that this approach significantly reduces the sensitivity of the results to the species background level definition, even in the case of CO_2. Thanks to long-term continuous measurements, we have also shown that the low wind speed conditions in the centre of Paris (especially in Jussieu) sample the hours of the day and the days of the week rather evenly, so that the method characterises an average urban atmosphere.

The comparison of ratios obtained for the two measurement campaigns, Multi-CO_2 and MEGAPOLI/CO_2-Megaparis, shows differences from -120% to +63% for 9 atmospheric species. Such differences may reveal spatial and seasonal variability in the ratios because the two campaigns took place at different sites, during different years and seasons. However, the evolution of the ratios seems to be mainly influenced by the seasonal changes. This seasonal variability was assessed for the CO to CO_2 ratios for the period from February 2013 to June

2014, showing a strong anti-correlation with monthly atmospheric temperature, likely linked to seasonal changes in emissions sources (for example, domestic heating is predominant in winter and non-existent in summer). We provide evidence on the importance of residential heating in the total $\Delta CO/\ \Delta CO_2$ ratio. This ratio is higher than the ones for other sectors which is in contradiction to current estimates from the Airparif inventory.

The determination of these average ratios may be useful to assess the estimates provided by emission inventories. Indeed, city-scale emission inventories mainly focus on air quality, and the link with greenhouse gases, especially with CO_2, is not well made. The combination of the well-known total pollutant emissions with the ratios estimated by our experimental approach should allow a better quantification of total CO_2 emissions.

2.6 Acknowledgements

We acknowledge IPSL (Institut Pierre Simon Laplace) for funding the Multi-CO_2 project and allowing us to carry out the measurement campaign. We are very grateful to Pascal Jesek from LERMA for his technical support in Jussieu and to Christof Janssen for this fruitful collaboration. We thank AIRPARIF and particularly Olivier Perrussel for the latest Aiparif inventory and the productive discussions. We are also very grateful Dominique Baisnee, Nicolas Bonnaire and Roland Sarda-Estève for their technical help during the Multi-CO_2 campaign. We acknowledge François Ravetta for the access to the QUALAIR platform. We thank Julie Helle for her technical help. We thank the ICOS-Ramces team for the calibration of the gas tanks to the WMO NOAA scale and François Truong and Cyrille Vuillemin for their precious technical advices. We acknowledge the Megapoli and CO_2-Megaparis projects for providing support to this study. This work was also partly supported by CNRS, CEA and UVSQ.

3 Études complémentaires

3.1 Campagne Multi-CO_2 : comparaison des rapports obtenus à Jussieu et à Saclay

Dans cette section, nous comparons les rapports obtenus lors de la campagne Multi-CO_2 à Jussieu et à Saclay. Les tableaux VII.1 et VII.4 présentent respectivement les rapports obtenus sur ces deux sites.

Généralement, les rapports trouvés pour les deux sites de mesure diffèrent significativement (différences de -337 à +80%). Un bon accord est trouvé entre les deux séries de mesure pour les rapports mentionnés en gras dans le tableau VII.4 (moins de 15% de différence). La variabilité saisonnière n'est pas pertinente pour expliquer ces différences puisque les mesures ont été acquises en même temps. En revanche, nous observons une différence dans les températures moyennes mesurées lors des épisodes à faible vitesse de vent : 10°C à Jussieu et 6°C à Saclay. Ces différences de température sont très certainement liées au phénomène d'îlot de chaleur urbain, phénomène selon lequel la température mesurée en zone urbaine est sensiblement plus élevée que celle des zones péri-urbaines et rurales environnantes (Pal et al., 2012; Lac et al., 2013) Pour autant, les différences dans les rapports ne sont pas toujours marquées dans un sens, et il est délicat de dégager une conclusion précise quant à l'influence de la température sur les rapports de concentration, d'autant plus que les mesures sont acquises sur deux sites influencés différemment par les activités environnantes. En effet, la station de Jussieu se trouve en plein centre de Paris et est donc fortement influencée par les activités anthropiques (trafic, chauffage résidentiel) alors que celle de Saclay se trouve en zone péri-urbaine et le site est principalement entouré de champs et de bois. Finalement, les différences observées semblent provenir d'une combinaison entre variabilité spatiale (et donc activités environnantes différentes) et température.

TABLE VII.4: Rapports de concentration entre les espèces co-émises obtenus avec notre méthode pour les mesures acquises à Saclay lors de la campagne Multi-CO_2. Les nombres mentionnés entre parenthèses () correspondent à une incertitude à 1 σ. Le rapport de concentration $\frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ est exprimé en ppb.ppm^{-1}, tous les autres rapports au ΔCO_2 sont en ppt.ppm^{-1}. Les rapports n'incluant pas le CO_2 sont donnés en ppb.ppb^{-1}. La diagonale (contenant les rapports égaux à 1) est remplacée par des tirets (-) par souci de lisibilité. Les rapports qui n'ont pas pu être calculés ont été remplacés par NA.

	ΔCO_2	ΔCO	ΔAcétylène	ΔÉthylène	ΔPropène	Δi-pentane	Δn-pentane	ΔÉthane	ΔPropane
ΔCO_2	-	**5,20 (0,21)**	**23,85 (1,28)**	139,96 (7,57)	14,35 (0,89)	6,57 (1,49)	4,25 (0,29)	72,11 (3,53)	18,66 (0,72)
ΔCO		-	5,19 (0,24)	23,93 (0,52)	2,61 (0,08)	1,26 (0,08)	0,77 (0,04)	10,39 (0,51)	2,57 (0,13)
ΔAcétylène			-	3,57 (0,11)	0,35 (0,01)	0,22 (0,01)	0,11 (0,01)	1,61 (0,08)	0,37 (0,02)
ΔÉthylène				-	**0,10 (0,01)**	0,04 (0,003)	0,02 (0,001)	0,35 (0,02)	0,09 (0,005)
ΔPropène					-	0,38 (0,02)	0,19 (0,01)	2,77 (0,19)	0,74 (0,06)
Δi-pentane						-	**0,39 (0,02)**	2,86 (0,32)	1,51 (0,12)
Δn-pentane							-	NA (NA)	NA (NA)
ΔÉthane								-	**0,21 (0,01)**
ΔPropane									-

3.2 Variabilité spatiale du rapport CO/CO_2 : illustration à partir des données de l'inventaire d'émission Airparif (2010)

Pour illustrer l'argument de variabilité spatiale des rapports étudiés et plus particulièrement du rapport CO/CO_2, nous présentons dans cette section les valeurs de ces rapports pour tous les arrondissements parisiens (communication personnelle avec Olivier Perrussel, Airparif, printemps 2015). La figure VII.6 rappelle la localisation des différents arrondissements parisiens et le tableau VII.5 répertorie les rapports CO/CO_2 correspondant.

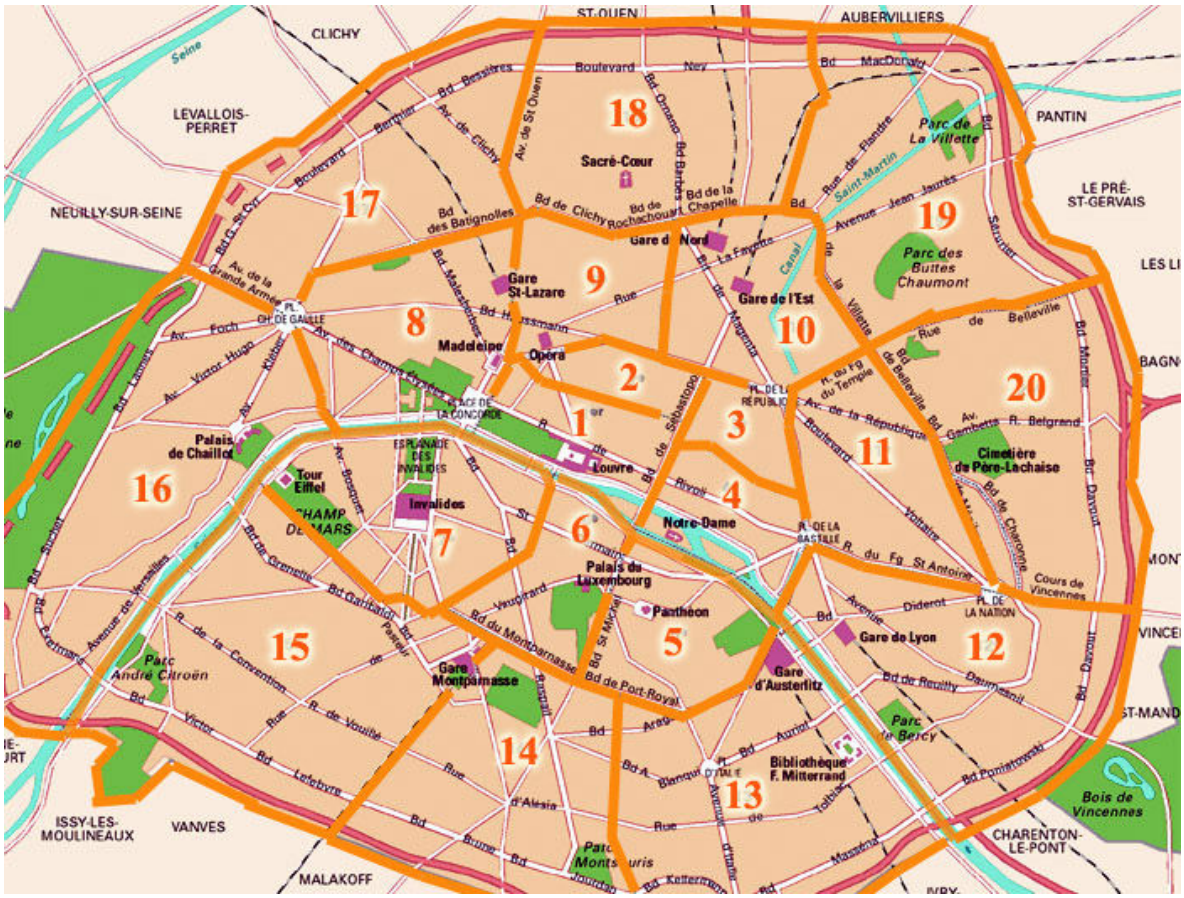


FIGURE VII.6: Carte représentant la localistion des différents arrondissements de Paris. Carte issue du site http://www.infrancia.org/parigi/paris_fr/arrondissements-paris.html

Les rapports obtenus diffèrent d'un arrondissement à un autre (de 2 à 41%), illustrant alors une variabilité spatiale des rapports dans Paris. Les activités locales influençant les émissions ne sont pas les mêmes d'un arrondissement à l'autre : par exemple, les arrondissements périphériques peuvent être plus impactés par les émissions du trafic automobile (ils se trouvent en bordure du boulevard périphérique). Pourtant, certains rapports sont très proches malgré des activités locales différentes (par exemple le 1^{er} et le 13^{e} arrondissements). L'interprétation de cette variabilité spatiale est alors délicate mais semble confirmer les qualités de représentation spatiale de l'inventaire régional d'Airparif.

TABLE VII.5: Rapport CO/CO_2 calculé à partir des données annuelles de l'inventaire 2010 d'Airparif par arrondissement parisien. Les rapports sont reportés en $ppb.ppm^{-1}$ (communication personnelle, Olivier Perrussel, Airparif, printemps 2015).

Arrondissement	Rapports CO/CO_2 ($ppb.ppm^{-1}$)
75001	5,73
75002	3,51
75003	4,59
75004	5,26
75005	3,82
75006	3,49
75007	4,68
75008	4,07
75009	3,70
75010	4,42
75011	4,35
75012	4,56
75013	5,88
75014	5,32
75015	3,39
75016	4,59
75017	5,34
75018	3,46
75019	5,43
75020	4,95

4 Conclusions du chapitre

L'étude présentée dans ce chapitre a proposé de caractériser le signal urbain local en déterminant les rapports moyens de concentration entre les espèces co-émises lors des situations météorologiques à faible vitesse de vent. Nous avons tiré parti des augmentations significatives de concentration lors des événements météorologiques à faible vitesse de vent et développé une méthode permettant de déterminer les rapports entre espèces co-émises lors de ces situations. Nous avons alors mis en évidence la stabilité remarquable des rapports déterminés, notamment car ces événements échantillonnent tous les jours (jours de la semaine/jours de weekend) et toutes les heures de la journée indifféremment. Cette nouvelle méthode a donc permis l'évaluation de rapports de concentration représentatifs des émissions urbaines moyennes.

En appliquant cette méthode aux mesures acquises à Paris entre 2010 et 2014, nous avons montré que les résultats obtenus avec cette nouvelle approche dépendent peu de la définition du signal de fond régional. Les rapports obtenus pour les différentes séries de données révèlent des variabilités spatiale et saisonnière de ces rapports, rendant alors délicate l'identification de chaque secteur d'émission. L'incertitude sur laquelle nous avons terminé le chapitre précédent concernant les rapports par secteur n'est pas levée avec l'étude des mesures dans

le panache parisien. Cependant, le cycle saisonnier nous permet de dégager de premières conclusions en ce qui concerne les rapports CO/CO_2 des deux secteurs principaux. En effet, nous observons un rapport plus élevé en hiver qu'en été. Cette différence repose essentiellement sur l'importance des émissions du chauffage résidentiel en hiver. La différence dans les rapports entre les deux saisons extrêmes suggère alors que le rapport CO/CO_2 est plus élevé pour le secteur résidentiel que pour le trafic routier, ce qui est en contradiction avec les estimations proposées par l'inventaire régional d'Airparif. La principale hypothèse avancée pour interpréter ces différences repose sur la présence possible d'une contribution supplémentaire (la combustion de bois) et dont les émissions sont mal connues. Pourtant, d'après le tableau VI.4, notre méthode semble privilégier l'utilisation des estimations de l'inventaire national du CITEPA pour le rapport CO/CO_2 par rapport à l'inventaire d'Airparif. Cependant, notre choix s'est porté sur l'inventaire d'Airparif qui propose les plus récentes estimations d'émission pour la région Île-de-France et pour toutes les espèces que nous avons considérées dans notre étude.

Ces résultats pourraient être améliorés en réussissant à distinguer les contributions d'origine fossile et biogénique. L'étude des rapports pourrait alors n'être menée que sur la part d'origine fossile. Les mesures des isotopes du carbone dans le CO_2 constituent la méthode la plus adaptée pour effectuer cette partition dans le panache urbain (Levin and Karstens, 2007; Lopez et al., 2013) malgré leurs coûts et la difficulté pour les mettre en place. Nous avons alors choisi de combiner nos résultats issus de la méthode multi-espèces à ceux obtenus par une analyse isotopique.

CHAPITRE

VIII

Utilisation des mesures des isotopes du carbone du CO_2 pour étudier les émissions urbaines

Sommaire

1 Principaux résultats **90**
1.1 Interprétation et représentativité des rapports déterminés 92
1.2 Variabilité saisonnière du rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$ 92
1.3 Étude de sensibilité relative aux critères de sélection sur r^2 et $\delta\Delta CO_2$ 92
1.4 Sensibilité des rapports au choix du signal de fond 93
1.5 Rapports entre espèces co-émises à Paris : campagne Multi-CO_2 et campagne MEGAPOLI/CO_2-Megaparis 93
2 Publication : A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere **96**
2.1 *Introduction* 97
2.2 *Methods* 98
2.2.1 *Site description* 98
2.2.2 *Instrumentation and air sampling* 98
2.2.3 *Data processing* 99
2.3 *Results* 99
2.3.1 *Typical time series and identification of specific meteorological events* 99
2.3.2 *Background levels* 101
2.3.3 *Determination of the ratios between co-emitted species* . . . 102
2.4 *Discussion* 104
2.4.1 *Interpretation and representativeness of the ratios determined with the asymptotic method* 105
2.4.2 *Seasonal variability of the $\Delta CO/\Delta CO_2$ ratio in Paris* . . . 105
2.4.3 *Emission ratios in Paris : Multi-CO_2 vs MEGAPOLI/CO_2-Megaparis* 106
2.5 *Conclusion* 108

2.6 *Acknowledgements* 109
3 Études complémentaires **110**
3.1 Campagne Multi-CO_2 : comparaison des rapports obtenus à Jussieu et à Saclay 110
3.2 Variabilité spatiale du rapport CO/CO_2 : illustration à partir des données de l'inventaire d'émission Airparif (2010) 112
4 Conclusions du chapitre **113**

Les deux chapitres précédents ont permis d'obtenir de premières conclusions concernant le signal urbain parisien. L'analyse multi-espèces appliquée aux émissions du trafic routier a montré que la signature dans l'atmosphère urbaine n'est pas unique et dépend de nombreux paramètres (par exemple de la composition du parc automobile, de la vitesse de circulation des véhicules). L'identification du signal de ce secteur dans le panache urbain parait alors délicate d'autant que, d'après les estimations des inventaires, les signatures des autres secteurs ne sont pas significativement différentes. L'analyse des concentrations mesurées en atmosphère parisienne a en plus révélé une variabilité spatiale et temporelle des rapports entre les espèces co-émises. Cependant, aucune distinction entre les contributions d'origine fossile et d'origine biogénique n'a été prise en compte dans cette analyse. Nous avons donc essayé d'affiner l'étude en utilisant les mesures isotopiques acquises au cours de la campagne Multi-CO_2. Dans le chapitre II, nous avons présenté l'intérêt des mesures isotopiques pour étudier les émissions urbaines, et en particulier la façon dont elles permettent de distinguer les contributions d'origine fossile et biogénique.

Lors de la campagne Multi-CO_2, des mesures des isotopes 13 et 14 du carbone dans le CO_2 ont été effectuées (cf chapitre III). Les mesures de $^{14}CO_2$, étant difficiles à mettre en œuvre et plutôt onéreuses, elles n'ont pu être effectuées que pour une journée en novembre 2013. Les mesures en $^{13}CO_2$ ont été acquises par flacons sur cette même journée, mais aussi en continu pendant toute la campagne, sur les deux sites instrumentés (Jussieu et Saclay).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord l'évolution des séries temporelles des espèces isotopiques que nous avons considérées (section 1). Puis, dans la section 2 nous exposons l'analyse réalisée sur les données obtenues par le prélèvement de flacons afin de déterminer les contributions d'origine fossile et biogénique des émissions, mais aussi la partition des émissions fossiles en chacun des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel). Après avoir extrait la contribution fossile du CO_2, nous calculons les rapports entre les espèces co-émises et le $CO_{2,ff}$ et discutons ces rapports en fonction de ceux obtenus dans les chapitres VI et VII (cf section 2.3). Dans la section 3, nous proposons de construire une série continue de $CO_{2,ff}$ à partir des concentrations des espèces co-émises acquises en continu lors de la campagne Multi-CO_2. Enfin, la section 4 propose d'adapter la méthode de caractérisation du signal urbain développée dans le chapitre VII afin d'obtenir les contributions moyennes de chacun des combustibles fossiles.

1 Aperçu des mesures isotopiques

Nous présentons dans cette section les données isotopiques acquises lors de la campagne Multi-CO_2.

1.1 Évolution temporelle des concentrations des différentes espèces

L'évolution temporelle de la teneur isotopique en $^{13}CO_2$ est représentée sur la figure VIII.1 pour les deux sites de mesure instrumentés lors de la campagne Multi-CO_2. La justesse et la fidélité des mesures sont reportées dans le chapitre III.

Nous remarquons une structure particulière sur ces deux séries temporelles, avec la présence de minimums locaux lors des périodes d'émissions anthropiques plus importantes (périodes de pointe pour la circulation automobile, le matin et en fin d'après-midi). Nous notons

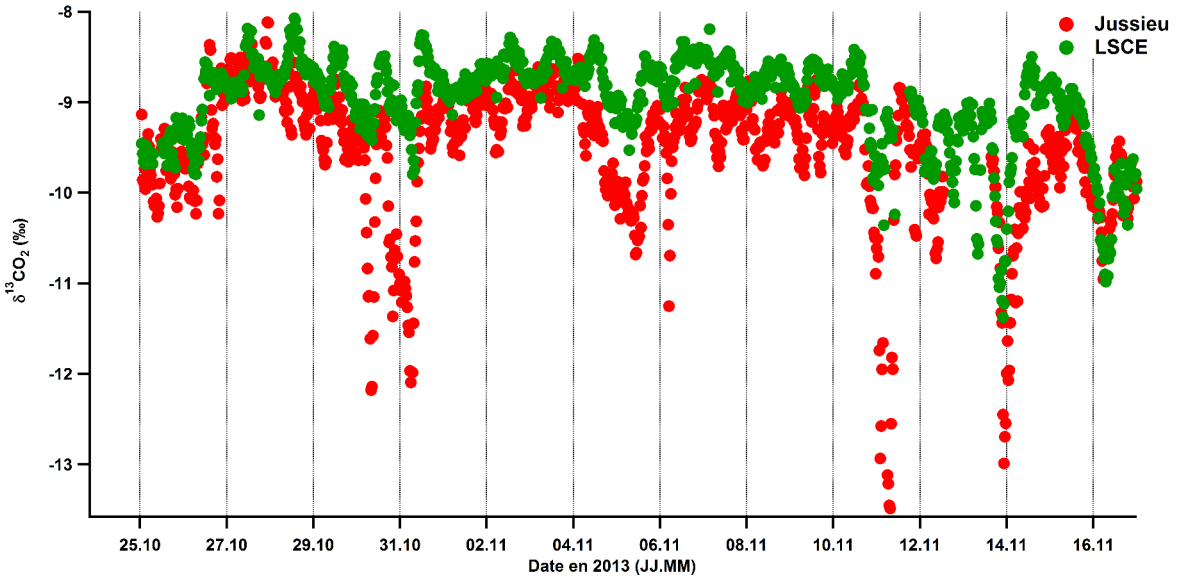


FIGURE VIII.1: Séries temporelles des concentrations des teneurs isotopiques en $\delta^{13}CO_2$ mesurées à Jussieu et Saclay lors de la campagne Multi-CO_2.

aussi la présence de minimums encore plus marqués sur les deux courbes. Ils correspondent aux périodes à faible vitesse de vent (inférieure à 1 m.s^{-1}). Ces périodes ont fait l'objet d'une attention particulière dans le chapitre VII et nous avons vu l'intérêt de les étudier pour obtenir une représentation moyenne des émissions de la ville. Comme les émissions anthropiques de CO_2 entraînent la diminution du rapport $\frac{^{13}CO_2}{^{12}CO_2}$ (et donc de la teneur isotopique $\delta^{13}CO_2$[1]) près des sources, des minimums sont donc présents sur les séries temporelles. D'ailleurs, nous pouvons noter la forte anticorrélation entre la teneur isotopique en $\delta^{13}CO_2$ et les concentrations de CO_2 mesurées sur les deux sites de mesure (cf. figure VIII.2) : en effet, la forte accumulation des émissions anthropiques dans l'atmosphère urbaine entraîne une forte augmentation du CO_2. Ainsi, les minimums locaux de $\delta^{13}CO_2$ correspondent à des maximums locaux de CO_2.

Les mesures en radiocarbone n'ont été réalisées que sur une période de 24 h (19-20 novembre 2013). L'évolution temporelle des mesures en $\Delta^{14}CO_2$ acquises lors de la journée de prélèvement de flacons est représentée sur la figure VIII.3, conjointement aux concentrations mesurées en CO et CO_2 (mesures continues et issues des flacons) ainsi que de la teneur isotopique en $\delta^{13}CO_2$ (mesures continues et issues des flacons).

Tout comme observé précédemment pour la teneur isotopique en $\delta^{13}CO_2$, l'évolution du $\Delta^{14}CO_2$ est anticorrelée à la concentration en CO_2 (et donc covarie bien avec le $\delta^{13}CO_2$).

[1]Les données isotopiques en carbone 13 sont usuellement reportées par la notation δ grâce à la définition suivante : $\delta^{13}CO_2 = (\frac{R_{échantillon}}{R_{référence}} - 1) \times 1000$ ‰, avec $R_{échantillon}$ et $R_{référence}$ les rapports $\frac{^{13}CO_2}{^{12}CO_2}$ respectivement calculé à partir des mesures et étalonné selon l'échelle internationale VPDB.

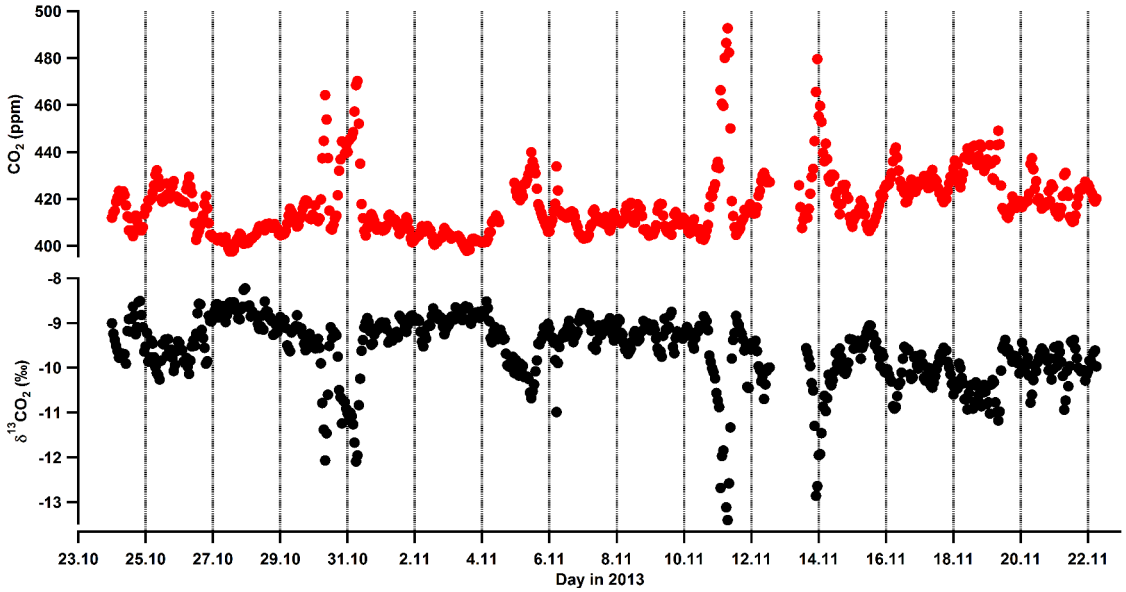


FIGURE VIII.2: Séries temporelles de la teneur isotopique en $\delta^{13}CO_2$ (‰) et de la concentration de CO_2 (ppm) mesurées à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2.

1.2 Comparaison des mesures acquises en continu et des mesures issues du prélèvement d'air par flacon

Les mesures de CO_2 issues des analyses des flacons ont été comparées aux mesures acquises en continu par les différents analyseurs, moyennées par minute. Cette comparaison est représentée sur la figure VIII.3. Les mesures issues des flacons sont représentées par des étoiles bleues sur cette figure.

La différence moyenne entre les mesures acquises par l'analyseur CO_2/CO et celles issues des flacons prélevés était de -0,71 $\pm$ 0,21 ppm pour les concentrations de CO_2 et de 2,64 $\pm$ 2,05 ppb pour les concentrations de CO. En ce qui concerne les données en teneur isotopique $\delta^{13}CO_2$, on observe une différence de 0,11 $\pm$ 0,02 ‰ (les précisions indiquées correspondent à l'erreur-type de la moyenne).

Afin de juger la qualité de nos mesures, nous avons choisi de mettre ces résultats en parallèle avec les recommandations sur la précision des données proposées par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM). D'après le rapport WMO-GAW (2014), l'intercomparaison de données acquises dans un même réseau et lors de l'étude de signaux régionaux sera satisfaisante si la précision absolue obtenue ne dépasse pas 5% de l'accroissement de concentration au dessus du signal de fond[2]. Comme nous l'avons vu dans les chapitres VI et VII, nos analyses se sont essentiellement concentrées sur les pics de concentration, pour lesquels les concentrations mesurées sont très supérieures à la ligne de base. En considérant ces situations, nous remarquons que les différences trouvées entre les mesures ponctuelles et continues représentent moins de 2% de la variabilité dans les pics de concentration (pour toutes les espèces). En se concentrant sur la journée de prélèvement des flacons, nous remarquons

[2]A titre d'information, pour les réseaux à grande échelle, les limites de satisfaction sont les suivantes (pour des mesures à long-terme) : $\pm$ 0.1 ppm pour le CO_2, $\pm$ 2 ppb pour le CO et $\pm$ 0.01 ‰ pour le $\delta^{13}CO_2$

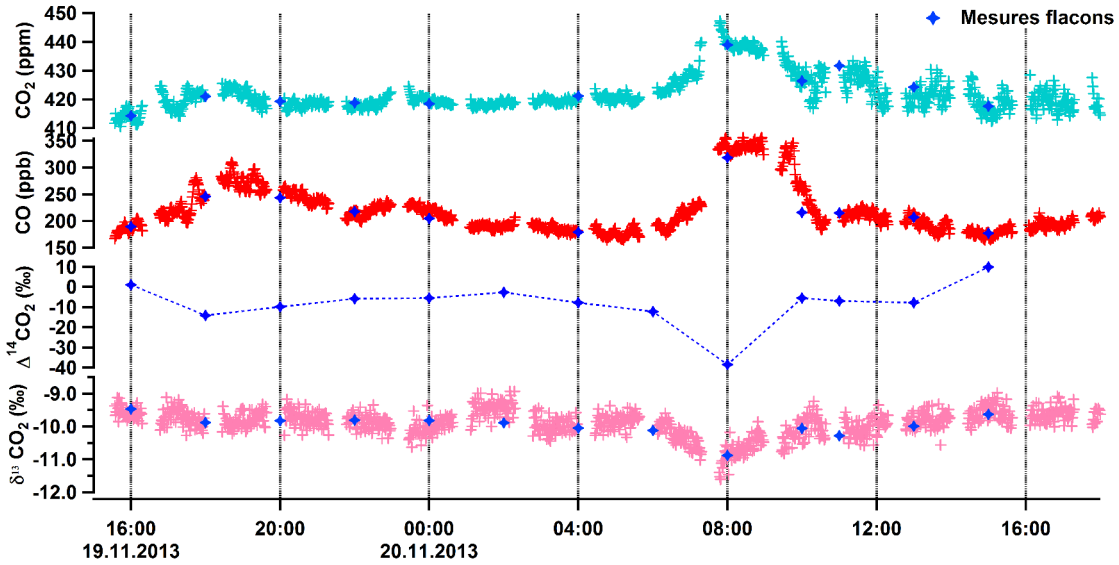


FIGURE VIII.3: Évolution temporelle des concentrations en CO_2 et CO et des teneurs isotopiques en $\Delta^{14}CO_2$ et $\delta^{13}CO_2$ lors de la campagne Multi-CO_2 à Jussieu. Les étoiles bleues correspondent aux mesures issues du prélèvement d'air par flacons et les croix aux mesures continues.

que la différence de 0,7 ppm représente 5% de la variabilité dans le pic pour le CO_2 (environ 35 ppm), et celle de 0.11 ‰ environ 5% dans l'évolution du $\delta^{13}CO_2$ (amplitude d'environ 2‰). En considérant les données hors du pic de concentration, les différences de 0,7 ppm pour le CO_2 et 0,11 ‰ pour le $\delta^{13}CO_2$ représentent moins de 11% dans la variabilité des espèces associées.

2 Analyse du signal urbain à partir des mesures isotopiques ponctuelles

Dans le chapitre II, nous avons développé la méthode qui permet d'extraire de la concentration totale de CO_2 les contributions d'origine fossile et biogénique à partir des mesures en radiocarbone. La méthode pour décomposer la contribution fossile en chacun des combustibles fossiles à partir des données en $\delta^{13}CO_2$ a aussi été présentée. Nous exposons dans cette partie les résultats obtenus par l'application de ces méthodes à nos mesures.

2.1 Détermination des contributions d'origine fossile et biogénique du CO_2

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, il est possible d'utiliser l'équation VIII.1 afin de déterminer la contribution fossile du CO_2 dans les mesures acquises en définissant au préalable le signal de fond.

$$CO_{2,ff} = CO_{2,mes} \times \frac{\Delta^{14}CO_{2,fond} - \Delta^{14}CO_{2,mes}}{\Delta^{14}CO_{2,fond} + 1000‰} \quad \text{(VIII.1)}$$

Nous avons présenté les différentes options envisagées pour le signal de fond dans le chapitre IV (pour rappel, utilisation (a) des mesures acquises à Jungfraujoch ou (b) de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO). Nous avons alors calculé les contributions d'origine fossile ($CO_{2,ff}$) et biogénique ($CO_{2,bio}$) dans chacun de ces cas grâce à l'équation VIII.1. L'évolution temporelle de ces deux grandeurs est représentée sur la figure VIII.4. Les croix représentent la contribution fossile, les triangles la contribution biogénique. Les symboles en vert correspondent aux résultats obtenus en utilisant les mesures de Jungfraujoch comme signal de fond, celles en rouge utilisent l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO.

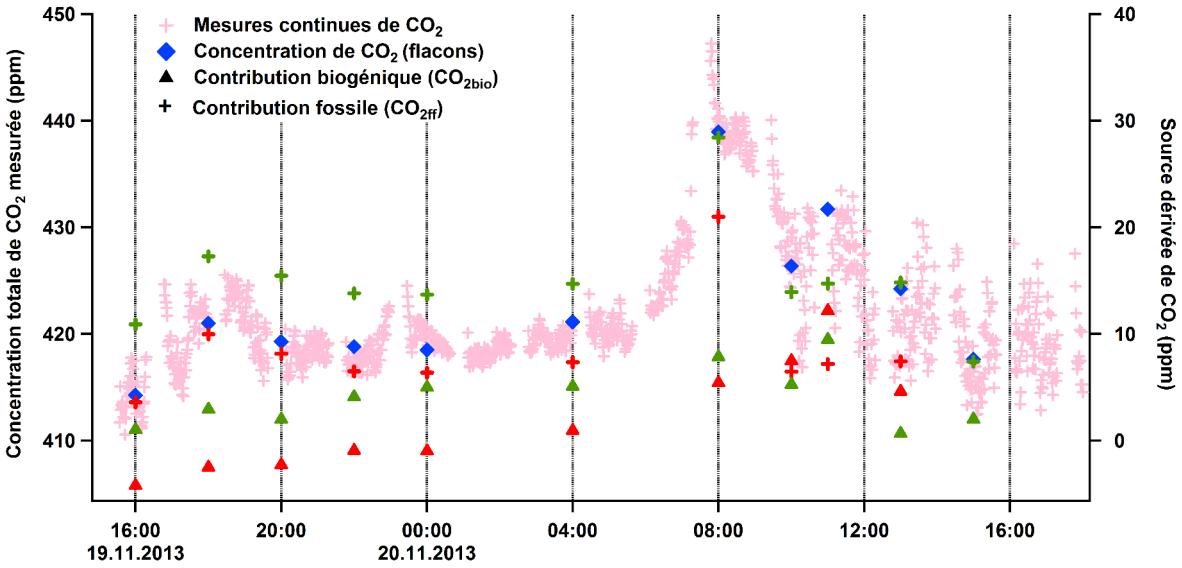


FIGURE VIII.4: Comparaison entre les concentrations de CO_2 acquises en continu et les mesures issues des prélèvements d'air par flacons. Les contributions d'origine fossile (symbole : croix) et biogénique (symbole : triangle), dérivées en utilisant comme signal de fond les mesures de Jungfraujoch (symboles en vert) ou l'échantillon à la plus petite concentration en CO (symboles en rouge), sont représentées sur l'axe de droite. Les deux axes ont la même amplitude.

Nous remarquons que, pour les deux définitions du signal de fond, l'évolution temporelle de la contribution fossile suit la même évolution que la concentration de CO_2 sauf entre 10h00 (TU) et 12h00 (TU) le 20 novembre 2013 (deux points sont concernés dans chaque série). Nous observons que la contribution fossile atteint un maximum local aux alentours de 18h00 (TU) le 19 novembre 2013 et un deuxième beaucoup plus marqué à 8h00 (TU) le 20 novembre. Ces deux maximums sont présents sur la concentration de CO_2 issue d'une part des mesures continues et d'autre part des prélèvements de flacons.

Pour comprendre ces différences de structure, nous nous sommes intéressés à la provenance des masses d'air analysées lors de nos mesures. Les rétro-trajectoires ont été réalisées par Jean-Louis Bonne (LSCE) à l'aide du modèle lagrangien de dispersion atmosphérique FLEXPART (Stohl et al., 2007). Les cartes de la figure VIII.5 montrent la provenance des masses d'air arrivant à Jussieu le 19 novembre 2013 à 18h00 (TU) (figure VIII.5a) et le 20

novembre 2013 à 12h00 (TU) (figure VIII.5b). D'après cette figure, nous remarquons que l'origine des masses d'air a changé au cours de la journée de prélèvement de flacons. Or, à environ 300 km au Nord-Ouest de Paris se trouve l'usine de retraitement des déchets nucléaires de La Hague, qui est la principale source de production de ^{14}C en France (et l'une des deux premières en Europe). D'après Graven and Gruber (2011), le site de La Hague émet environ 100 fois plus de ^{14}C que les centrales nucléaires françaises et les émissions totales de ce site représentent plus de 10% du budget mondial de $\Delta^{14}CO_2$ produit par le secteur nucléaire. Sachant que le site de La Hague se trouvait sur la trajectoire des masses d'air analysées à Jussieu la journée de prélèvement des flacons, une contamination de nos mesures en $\Delta^{14}CO_2$ n'est pas à exclure. Cependant, l'importance de la source n'est pas le seul paramètre à prendre en compte et le transport atmosphérique ne doit pas être négligé. Par exemple, une centrale nucléaire dont les émissions sont moins importantes mais qui se trouve géographiquement plus proche du site d'étude aurait un impact certainement plus marqué sur nos mesures. Il est délicat de réussir à déterminer l'étendue d'une éventuelle contamination par les émissions du centre de retraitement de La Hague mais les travaux de modélisation de Bozhinova et al. (2014) à ce sujet semblent estimer à une distance de 50 km en moyenne l'influence d'une telle source d'émission. D'après les auteurs, au delà de cette distance, l'influence nucléaire est inférieure à 10% (estimation réalisée sur une analyse de six mois). Cela laisse alors penser que notre site n'a finalement pas été contaminé de manière significative et nous avons choisi de réaliser nos analyses en conservant l'ensemble des mesures. Un test de sensibilité évaluant l'impact d'une sélection des points sur les résultats est présenté dans l'annexe B.

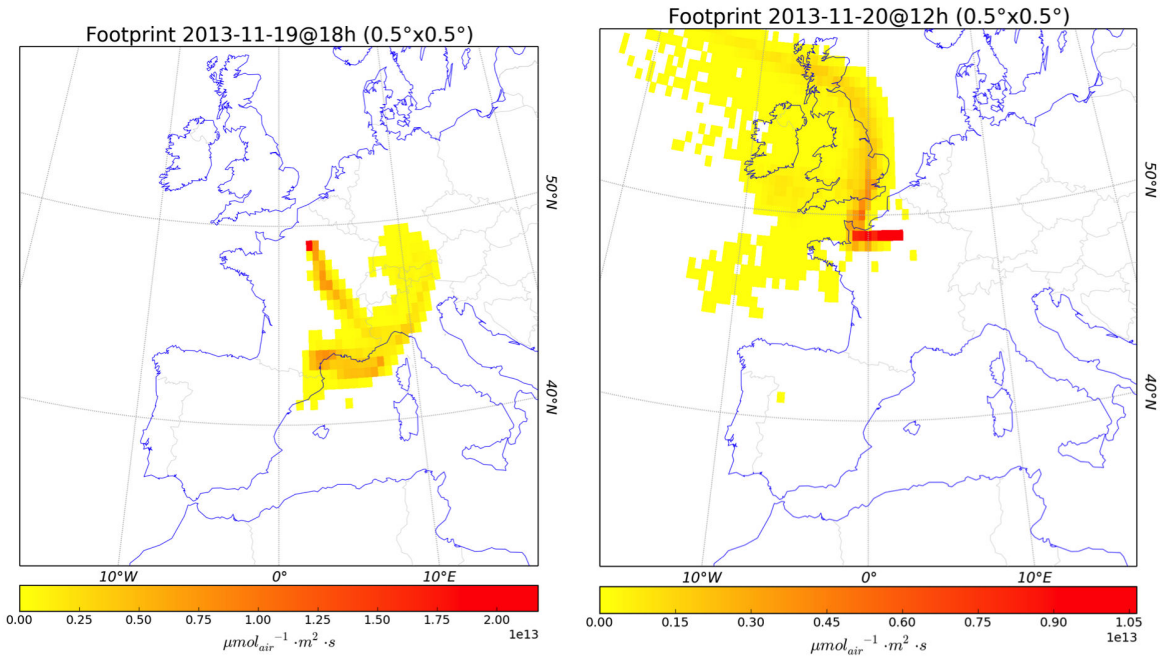


FIGURE VIII.5: Cartes représentant les rétrotrajectoires des masses d'air arrivant à Jussieu. **(a)** Le 19 novembre 2013. **(b)** Le 20 novembre 2013.

Nous avons alors déterminé les contributions d'origine fossile et biogénique en considérant la série de données complète (tous les points de mesure ont été conservés). Les résultats obtenus en fonction de la définition du signal de fond sont présentés dans le tableau VIII.1.

TABLE VIII.1: Contributions d'origine fossile ($CO_{2,ff}$) et biogénique ($CO_{2,bio}$) des émissions de CO_2 indiquées en fonction de la définition du signal de fond.

	Signal de fond défini à partir des mesures à Jungfraujoch	**Signal de fond défini à partir de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO**
$CO_{2,ff}$ (ppm)	15,79	8,41
$CO_{2,ff}$ (%)	82	81
$CO_{2,bio}$ (ppm)	3,35	1,99
$CO_{2,bio}$ (%)	18	19

D'après ce tableau, nous remarquons que, quelle que soit la définition du signal de fond utilisée, les émissions à Paris pour notre journée de mesure sont issues à 81% de la combustion des combustibles fossiles, la part restante (19%) étant attribuée à la biosphère. Cependant, comme nous l'avons dit dans le chapitre IV, l'utilisation des données acquises à Jungfraujoch pour définir le signal de fond n'est pas forcément satisfaisante lorsqu'il s'agit de s'intéresser au signal urbain mais nous avons choisi de la discuter ici car cette configuration est régulièrement adoptée dans la littérature. Dans la suite de ce chapitre, nous avons choisi de définir le signal de fond pour le $\Delta^{14}CO_2$ à partir de l'échantillon qui contient la plus faible concentration en CO. Cependant, une étude de sensibilité des résultats relative à cette définition du signal de fond est proposée dans l'annexe B. La répartition fossile/biogénique obtenue dans ce cas est très proche de celle obtenue lors de l'étude de Lopez et al. (2013), avec 77% d'origine fossile et 23% attribué à la biosphère (respiration humaine et des sols, biocarburants). Les amplitudes des flux associés obtenus par modélisation inverse (Bréon et al., 2015) semblent aussi confirmer ces résultats (environ 8 kT (soit environ 73%) pour la contribution fossile des émissions de CO_2 et 3 kT (soit 23%) pour l'impact de la respiration et des biocarburants dans les émissions d'origine biogénique).

2.2 Partition de la contribution d'origine fossile en chacun des combustibles fossiles

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre V, les mesures de $\delta^{13}CO_2$ et leur analyse via les graphiques de Keeling permettent d'obtenir la signature isotopique des sources pour notre période d'étude. Ce graphique, qui représente $\delta^{13}CO_{2,mes}$ en fonction de $\frac{1}{CO_{2,mes}}$, a été tracé pour notre campagne et est montré sur la figure VIII.6.

D'après cette figure, les deux grandeurs sont fortement corrélées. L'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire fournit la signature isotopique de toutes les sources mélangées à Paris (cf. éq. II.6) et nous obtenons : $\delta^{13}CO_{2,urb}$ = -31.73 $\pm$ 1.86 ‰[3]. Cette valeur caractérise le signal urbain total et ne distingue donc pas les contributions d'origine fossile de celles d'origine biogénique. Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à extraire la part fossile de $\delta^{13}CO_{2,urb}$.

D'après l'étude de Bakwin et al. (1998), chaque type de source possède sa propre signa-

[3]Sauf mention du contraire, tous les nombres mentionnés après le signe $\pm$ correspondent à une incertitude de 1 σ.

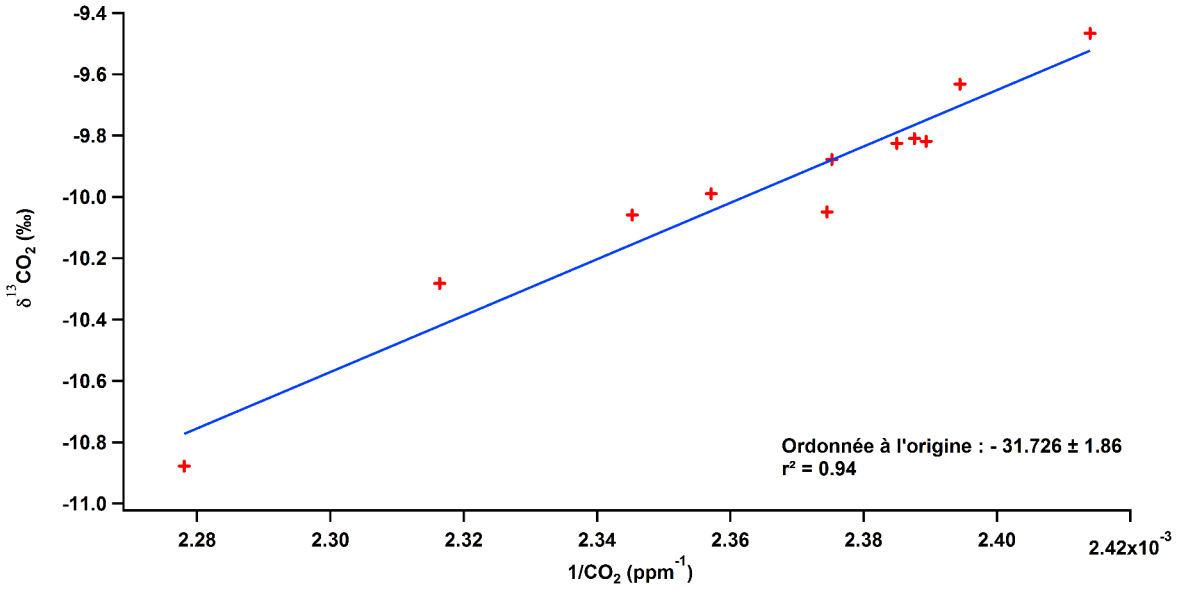


FIGURE VIII.6: Graphique de Keeling tracé pour les mesures acquises lors de la journée de prélèvement d'air par flacons. La droite en bleu ajuste linéairement ces données.

ture isotopique en $\delta^{13}CO_2$, et, d'après les auteurs, celle-ci est invariante au cours du temps. Ces auteurs répertorient en particulier une signature isotopique pour les sources biogéniques : $\delta^{13}CO_{2,bio}$ = -24.7 ± 0.8 ‰. Ainsi, à partir de cette donnée et des répartitions des contributions fossile/biogénique obtenues de l'analyse des données en radiocarbone (section 2.1), il nous est possible de déduire la signature isotopique des sources d'origine fossile $\delta^{13}CO_{2,ff}$:

$$\delta^{13}CO_{2,urb} = 0.81 \times \delta^{13}CO_{2,ff} + 0.19 \times \delta^{13}CO_{2,bio} \quad \text{(VIII.2)}$$

Par le calcul, nous obtenons alors $\delta^{13}CO_{2,ff}$ = -33.40 ± 2.24 ‰. Cette valeur va alors nous permettre de séparer la contribution fossile totale en chaque contribution liée aux différents combustibles fossiles, pétrole, gaz naturel et charbon (Pataki et al., 2003). L'étude de Andres et al. (1994) a précisé qu'une variabilité spatiale, à l'échelle régionale, n'est pas à exclure en ce qui concerne la signature isotopique de chaque combustible fossile. Pour la région de Paris, une seule étude a quantifié ces signatures isotopiques (Widory and Javoy, 2003) en effectuant des mesures au niveau des sources d'émission. Les auteurs ont alors répertorié les signatures isotopiques du pétrole, du gaz naturel et du charbon comme étant égales respectivement à -28.9 ± 0.4 ‰, -39.1 ± 1.1 ‰ et -24.8 ± 0.4 ‰. Comme d'après l'inventaire régional d'Airparif, l'utilisation du charbon à Paris est négligeable devant les autres combustibles fossiles (moins de 1%), nous avons alors choisi de négliger cette source. Ainsi, à partir du $\delta^{13}CO_{2,ff}$ et des signatures isotopiques du pétrole et du gaz naturel fournies par l'étude de Widory and Javoy (2003), nous avons déterminé la répartition des sources fossiles des émissions de CO_2 pour notre période de mesure. L'analyse de ces résultats a révélé une répartition majoritairement influencée par le pétrole : 56 ± 5% des émissions de CO_2 d'origine fossile sont issues des combustions de pétrole et 44 ± 5% des combustions du gaz naturel. Nous avons comparé nos résultats à ceux fournis par l'inventaire annuel d'Airparif. D'après leurs données, la contribution annuelle du pétrole dans les émissions de CO_2 est estimée à 55% et

TABLE VIII.2: Répartitions pétrole/gaz naturel (en %) obtenues pour notre étude, l'étude de Lopez et al. (2013) et fournies par l'inventaire Airparif 2010.

	Pétrole (%)	Gaz naturel (%)
Jussieu, Automne 2013, cette étude	**56 ± 5**	**44 ± 5**
LHVP, Hiver 2010, Lopez et al. (2013)	30 ± 3	70 ± 6
AIRPARIF 2010	55	45

celle du gaz naturel à 45%. Ces chiffres sont en très bon accord avec les résultats trouvés dans notre étude. Nous avons aussi comparé les contributions obtenues à celles fournies par l'étude de Lopez et al. (2013). Les auteurs avaient estimé précédemment à Paris une répartition à 30% pétrole et 70% gaz naturel. Un différence de près de 50% est trouvée par rapport à nos résultats et pourrait certainement s'expliquer par les différentes périodes de mesure étudiées. En effet, les mesures de l'étude de Lopez et al. (2013) ont été acquises au cœur de l'hiver 2010 alors que les nôtres datent de l'automne 2013. Comme précisé dans le chapitre VII, les émissions dépendent fortement de la saison avec en particulier l'impact important des émissions résidentielles (chauffage au gaz notamment) en hiver. Le tableau VIII.2 récapitule ces comparaisons. Une étude de sensibilité, notamment par rapport à la définition du signal de fond, est présentée dans l'annexe B.

Les résultats que nous avons obtenus doivent être malgré tout considérés avec prudence. Plusieurs limites peuvent être mises en avant. Tout d'abord, le nombre de mesures disponibles est relativement faible pour rendre l'analyse statistiquement robuste et représentative. L'acquisition des mesures de radiocarbone par échantillonnage de flacons (protocole assez contraignant à mettre en place) ainsi que le coût de leur analyse empêchent l'accumulation d'un grand nombre de données. Ensuite, les contributions pétrole/gaz naturel que nous obtenons dépendent forcément du choix effectué pour le signal de fond pour le $\Delta^{14}CO_2$ (via la répartition fossile/biogénique obtenue par analyse des mesures en radiocarbone). Enfin, le point limitant de la méthode repose certainement sur l'utilisation des signatures isotopiques issues de la littérature (biosphère, pétrole, gaz naturel) qui n'ont pas été récemment actualisées. La donnée pour la biosphère est issue de campagnes de mesure réalisées dans les années 1990 sur différents types de végétation aux États-Unis (Bakwin et al., 1998) et les signatures isotopiques pour les combustibles fossiles à Paris de campagnes menées en 1997-1998 (Widory and Javoy, 2003). Ces dernières peuvent apparaître obsolètes aujourd'hui. En effet, les signatures isotopiques dépendent des origines géographiques et donc géologiques variables d'approvisionnement en combustibles fossiles de Paris (qui ont peut-être changé en vingt ans). Il faut aussi évoquer les probables changements dans les processus de raffinage des carburants mais aussi les progrès technologiques réalisés dans les voitures ou dans les chaudières à gaz et qui améliorent l'efficacité des combustions (un fractionnement isotopique différent peut être trouvé sur la part de carbone non brûlée). La qualité des résultats peut très certainement être améliorée avec l'utilisation de nouvelles signatures isotopiques actualisées. Pour cela, des campagnes de mesure permettant d'échantillonner de manière représentative les conditions réelles d'émissions actuelles pourront être mises en place à l'avenir.

TABLE VIII.3: Rapports entre les espèces co-émises et $CO_{2,ff}$ pour les mesures acquises lors de la journée de prélèvement d'air par flacons à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 et coefficient de détermination associé (r^2). Les nombres mentionnés après le signe $\pm$ correspondent à une incertitude à 1 σ. Le rapport mettant en jeu ΔCO est exprimé en ppb.ppm^{-1}, tous les autres sont en ppt.ppm^{-1}. Les rapports obtenus par l'analyse des mesures acquises dans le tunnel de Thiais sont rappelés pour faciliter la comparaison.

Espèces	Rapports au $CO_{2,ff}$ $R_{espèce/CO_{2,ff}}$	Coefficient de détermination (r^2)	Rapports au CO_2 Tunnel de Thiais $\frac{\Delta espèces}{\Delta CO_2}$
ΔCO	**8,80 $\pm$ 3,20**	**0,86**	$8,44 \pm 0,45$
ΔAcétylène	**85,96 $\pm$ 25,50**	**0,90**	$20,14 \pm 1,67$
ΔBenzène	$-0,89 \pm 9,44$	0,01	$8,84 \pm 0,67$
ΔÉthylène	**87,53 $\pm$ 30,60**	**0,89**	$14,01 \pm 1,91$
Δi-butane	$68,28 \pm 56,9$	0,49	-
Δi-pentane	**37,10 $\pm$ 19,50**	**0,71**	$35,22 \pm 4,43$
Δn-butane	$136,03 \pm 119,00$	0,47	-
Δn-pentane	**21,54 $\pm$ 8,79**	**0,83**	$12,93 \pm 1,45$
ΔToluène	$3,78 \pm 39,60$	0,006	$24,26 \pm 2,91$

2.3 Détermination des rapports entre les espèces co-émises et la part de CO_2 fossile à partir des mesures ponctuelles

Les mesures isotopiques ont été acquises de manière simultanée avec de nombreuses espèces co-émises (CO, COV). Une étude de corrélation entre ces espèces et la part de CO_2 fossile dérivée des mesures en radiocarbone ($CO_{2,ff}$) peut permettre de révéler des sources communes d'émission (il s'agit ici de repérer les espèces co-émises au CO_2 d'origine fossile lors des combustions incomplètes). Par exemple, d'éventuelles fortes corrélations entre la contribution fossile du CO_2 et des traceurs associés aux émissions automobiles suggéreraient une part dominante de ce secteur dans les émissions de CO_2. De cette étude de corrélations (dont la méthode est décrite dans le chapitre V), nous pouvons extraire les rapports entre les espèces co-émises et le $CO_{2,ff}$ et utiliser ces rapports comme étalons pour évaluer notamment les inventaires d'émission.

En appliquant la méthode décrite dans le chapitre V, nous avons évalué les coefficients de détermination et les rapports entre les espèces co-émises et le $CO_{2,ff}$ dérivé des mesures en radiocarbone (les séries de mesure ne contenaient qu'une dizaine de points). Les résultats sont présentés dans le tableau VIII.3. Une étude de sensibilité, notamment par rapport à la définition du signal de fond, est présentée dans l'annexe B.

D'après ce tableau, nous remarquons que la moitié des espèces considérées présentent de fortes corrélations avec le $CO_{2,ff}$ (en gras dans le tableau). Seules les espèces suivantes le sont : CO, acétylène, éthylène, i-pentane, et n-pentane ($r^2 > 0{,}70$, valeur-$p < 0.001$). Ces espèces ont donc des sources de combustion principales similaires à celles de la contribution d'origine fossile du CO_2. D'après les profils de source établis par des études anciennes (Gaimoz et al., 2011) et plus récentes (communication personnelle avec Alexia Baudic et Valérie Gros, Baudic et al. (2015)), les sources prédominantes de ces espèces sont le trafic routier et la

combustion du bois.

Nous avons caractérisé précédemment les émissions du trafic routier au travers de rapports entre espèces co-émises et CO_2 (cf. chapitre VI, Ammoura et al. (2014)). Nous avons alors comparé ces rapports à ceux obtenus par l'analyse des mesures en radiocarbone. Un très bon accord est trouvé pour les rapports impliquant le CO et l'i-pentane (moins de 5% de différence). Cela est cohérent car le trafic routier représente la source majoritaire d'émission pour ces deux espèces à Paris (AIRPARIF, 2013). Pour les trois autres espèces (acétylène, éthylène et n-pentane), des études en cours (communication personnelle avec Alexia Baudic et Valérie Gros) et plus anciennes (Gaimoz et al., 2011; Gros et al., 2011) ont montré que le trafic était une source d'émission mais pas majoritaire, la combustion de bois étant aussi une source d'émission importante pour ces espèces. Cela expliquerait alors les différences observées dans les rapports, qui seraient plus influencés par les autres sources (autres que le trafic routier). Ces résultats pourraient être approfondis par la suite grâce à la réalisation d'autres campagnes de mesure incluant notamment des traceurs plus spécifiques de la combustion au bois comme par exemple le potassium ou le levoglucosan (Locker, 1988; Simoneit et al., 1999; Sciare et al., 2011).

3 Construction d'une série continue de CO_2 d'origine fossile

Les mesures en radiocarbone ne sont pas faciles à acquérir et il n'existe pas d'instruments permettant leur analyse en continu avec une précision suffisante pour distinguer les amplitudes journalières et saisonnières. Il n'y a alors pas de méthode directe permettant d'obtenir la contribution d'origine fossile des émissions de CO_2. Cependant, il est possible de combiner les mesures discrètes de $\Delta^{14}CO_2$ (considérées comme référence) aux mesures continues conjointes d'autres traceurs, comme le CO (Gamnitzer et al., 2006; Levin and Karstens, 2007; Turnbull et al., 2011; Lopez et al., 2013) ou les NO_x (Lopez et al., 2013), afin d'obtenir des données en $CO_{2,ff}$ dérivées pour les séries complètes de mesures. Le CO et les NO_x sont utilisés comme traceurs typiques des processus de combustions fossiles et comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, leurs rapports au $CO_{2,ff}$ varient en fonction de la source de combustion. Les mesures de NO_x n'étaient pas disponibles pendant notre campagne mais nous avons pu utiliser celles de CO. Nous avons aussi choisi de tester cette méthode en utilisant comme traceurs les COV, qui sont eux aussi des produits des combustions fossiles. Nous avons sélectionné les COV les mieux corrélés au $CO_{2,ff}$ (cf section 2.3) : éthylène, acétylène, i-pentane et n-pentane. Cette méthode est souvent développée dans l'optique de réussir à s'affranchir des mesures en radiocarbone en utilisant des traceurs dont les mesures sont plus faciles à acquérir (Turnbull et al., 2011; Lopez et al., 2013).

3.1 Présentation de la méthode de construction de la série continue de CO_2 d'origine fossile

Pour construire une série continue de $CO_{2,ff}$, nous avons tiré parti des mesures d'espèces co-émises et de $^{14}CO_2$ acquises simultanément. Nous avons utilisé les rapports de concentration entre chaque espèce co-émise et le $CO_{2,ff}$ dérivé des mesures en $\Delta^{14}CO_2$ ($R_{espèce/CO_{2,ff}}$), répertoriés dans le tableau VIII.3 et considérés comme constants sur toute la période de mesure. Dans le chapitre IV, nous avons défini Δespèce, comme étant la différence entre la concentration de l'espèce mesurée et celle correspondant au signal de fond choisi. À partir

TABLE VIII.4: Comparaison des contributions de CO_2 d'origine fossile dérivées des traceurs et de l'analyse des mesures de $\Delta^{14}CO_2$.

	Contribution fossile dérivée à partir de					**Analyse**
	CO	**acétylène**	**éthylène**	**i-pentane**	**n-pentane**	**$\Delta^{14}CO_2$**
$CO_{2,ff}$ (ppm)	7,16	5,36	9,86	7,50	8,52	8,41
$CO_{2,ff}$ (%)	59	43	80	61	70	81
$CO_{2,bio}$ (ppm)	5,03	7,00	2,44	4,79	3,69	1,99
$CO_{2,bio}$ (%)	41	57	20	39	30	19

de ces deux grandeurs, il est possible de dériver une série continue de CO_2 d'origine fossile ($CO_{2,ff}$) à haute résolution en utilisant l'équation VIII.3.

$$CO_{2,ff}(espèce) = \frac{\Delta espèce}{R_{espèce/CO_{2,ff}}} \tag{VIII.3}$$

avec $CO_{2,ff}$(espèces), la série de $CO_{2,ff}$ à haute résolution dérivée des concentrations de l'espèce considérée.

3.2 Séries temporelles de CO_2 d'origine fossile à haute résolution dérivées de différents traceurs

Dans le but d'identifier des traceurs qui pourraient constituer une alternative aux mesures en radiocarbone, nous avons appliqué la méthode décrite dans la section précédente pour dériver une série continue de $CO_{2,ff}$ à partir du CO, de l'acétylène, de l'éthylène, de l'i-pentane et du n-pentane. La contribution d'origine fossile dérivée de cette méthode à partir de chaque traceur est présentée dans le tableau VIII.4. La contribution d'origine biogénique est déduite de l'équation de conservation de la masse (éq II.1).

D'après ce tableau, nous remarquons des différences relativement marquées entre les proportions des contributions dérivées de l'analyse $\Delta^{14}CO_2$ et celles issues de l'utilisation des traceurs (entre 15 et près de 50% de différence). Excepté pour le CO, les différences dans les sources prédominantes d'origine fossile pour le CO_2 et les autres traceurs pourraient expliquer la large gamme des contributions trouvées. Par exemple, l'acétylène est émis, à cette période de l'année, de manière prédominante par la combustion du bois (communication personnelle, Alexia Baudic et Valérie Gros). Or cette source est minoritaire pour le CO_2 : d'après l'inventaire d'Airparif, elle représente moins de 10% des émissions annuelles de CO_2. L'acétylène n'apparait donc pas comme un traceur adapté pour étudier et quantifier la contribution fossile des émissions de CO_2. L'éthylène, principalement émis par le trafic routier et la combustion du bois, est l'espèce pour laquelle les résultats en proportion sont les plus proches de ceux obtenus par l'analyse des mesures en radiocarbone. Nous avons alors comparé la série complète de CO_2 fossile dérivé de ce traceur à celle de CO_2 totale afin d'analyser les variations des deux séries et de mettre éventuellement en évidence des corrélations entre les deux : une forte corrélation entre les deux suggérerait un impact prédominant des émissions d'origine fossile dans les émissions totales de CO_2 (la contribution d'origine biogénique serait donc minoritaire). Nous avons aussi effectué la comparaison avec la série dérivée du CO (qui

est le traceur le plus utilisé dans les études existantes). Ces comparaisons sont illustrées sur la figure VIII.7.

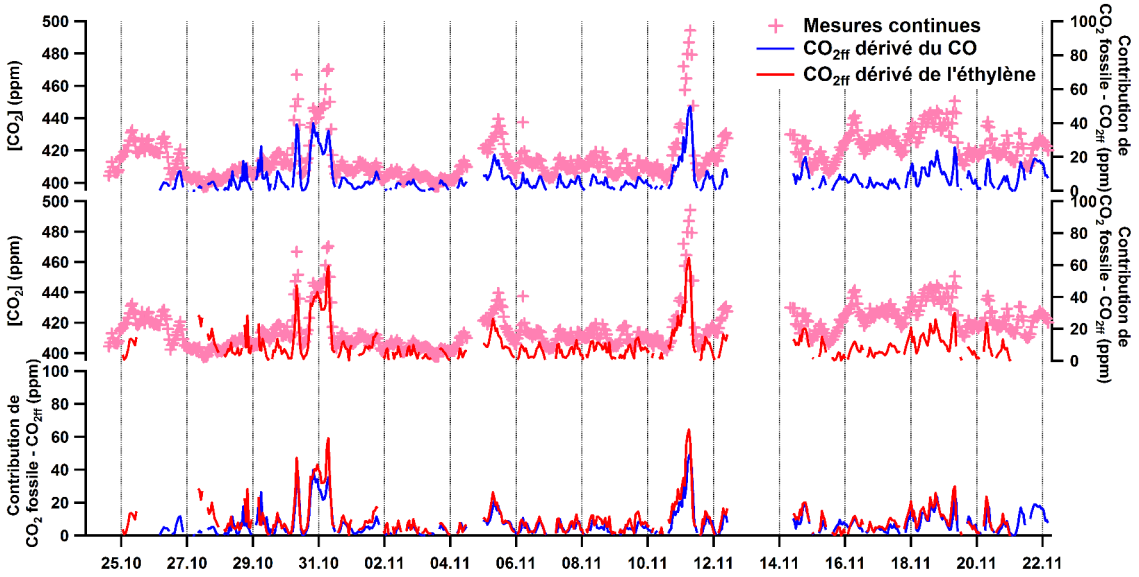


FIGURE VIII.7: Comparaison des séries continues de CO_2 d'origine fossile ($CO_{2,ff}$) dérivé du CO (en bleu) et de l'éthylène (en rouge). Les mesures de concentration de CO_2 sont représentées en croix roses.

Tout d'abord, les deux séries de CO_2 fossile dérivé sont bien corrélées entre elles (r^2=0.70) ce qui suggère des sources d'origine fossile communes entre ces deux traceurs. Lorsque nous comparons ces séries aux mesures de concentration de CO_2 acquises en continu, nous remarquons que les pics de concentration observés sur les mesures en continu apparaissent aussi sur la série représentant la contribution fossile. Cela laisse penser que ces pics sont les témoins d'émissions d'origine fossile et justifie l'intérêt de notre étude du chapitre VII sur ceux-ci (qui correspondent aux situations météorologiques à faible vitesse de vent). En revanche, l'amplitude de ces pics n'est pas retranscrite par la série de CO_2 fossile dérivé. Les différences d'amplitude observées sont peut-être dues à l'impact de la définition du signal de fond car il n'est pas exclu qu'une partie du signal fossile soit comprise dans le fond retiré. Des différences dans les sources de combustion ne sont pas à exclure non plus : les traceurs utilisés ne sont peut-être pas émis par toutes les sources de CO_2 d'origine fossile. Cependant, comme le suggère l'étude de (Turnbull et al., 2011), même si l'accroissement des concentrations de CO_2 est majoritairement dû aux émissions d'origine fossile, il inclut aussi une contribution d'origine biogénique non négligeable. Cela permettrait alors d'expliquer les différences d'amplitude. Enfin, les plus petites variations du signal sont elles plus difficiles à retrouver du fait de leur variabilité importante.

3.3 Détermination des rapports entre espèces co-émises et CO_2 fossile dérivé des traceurs

Dans le chapitre VII, nous avons déterminé les rapports de concentration au CO_2 total, c'est-à-dire en tenant compte des contributions d'origine fossile et biogénique. Nous avons

interprété ces rapports comme une image moyenne du signal urbain. Comme nous disposons d'une série continue de $CO_{2,ff}$ dérivée d'espèces co-émises au CO_2, nous avons choisi d'évaluer les rapports au $CO_{2,ff}$, de les comparer à ceux calculés par rapport au CO_2 total afin notamment d'évaluer l'impact des échanges avec la biosphère sur les pics de concentration observés. Nous avons donc déterminé les rapports entre les espèces co-émises et la contribution d'origine fossile du CO_2 dérivée de différents traceurs. Nous avons choisi d'utiliser le CO (traceur usuellement utilisé dans la littérature), l'éthylène (émis par le trafic routier et la combustion au bois) et l'i-pentane (principalement émis par le trafic routier). Pour déterminer ces rapports, nous avons appliqué la méthode décrite dans le chapitre V (Ammoura et al., 2015). Tous les rapports obtenus sont présentés dans le tableau VIII.5.

TABLE VIII.5: Rapports entre les espèces co-émises et $CO_{2,ff}$ dérivé de manière continue à partir du CO, de l'éthylène et de l'i-pentane lors de la campagne Multi-CO_2. Les nombres mentionnés après le signe $\pm$ correspondent à une incertitude à 1σ. Le rapport mettant en jeu ΔCO est exprimé en ppb.ppm^{-1}, tous les autres sont en ppt.ppm^{-1}. Les rapports au CO_2 total issus de l'étude présentée au chapitre VII et ceux obtenus dans le tunnel de Thiais sont rappelés pour faciliter la comparaison.

Rapport au $CO_{2,ff}$	Contribution fossile dérivée à partir de CO	éthylène	i-pentane	$R_{espèce/CO_{2,ff}}$ ($\Delta^{14}CO_2$)	Rapports au ΔCO_2 Tunnel de Thiais	Rapports au ΔCO_2 (Ammoura et al., 2015)
ΔCO	-	$30,66 \pm 2,67$	$4,58 \pm 0,18$	$8,80 \pm 3,20$	$8,44 \pm 0,45$	$5,55 \pm 0,24$
ΔAcétylène	$30,92 \pm 2,87$	$357,42 \pm 15,5$	$36,36 \pm 1,90$	$85,96 \pm 25,50$	$20,14 \pm 1,67$	$24,82 \pm 2,13$
ΔÉthane	$52,70 \pm 4,85$	$500,86 \pm 37,9$	$64,76 \pm 3,86$	-	-	$49,81 \pm 5,10$
ΔÉthylène	$50,55 \pm 2,42$	-	$58,43 \pm 3,19$	$87,53 \pm 30,60$	$14,01 \pm 1,91$	$52,55 \pm 3,87$
Δi-pentane	$19,26 \pm 0,92$	$167,74 \pm 7,74$	-	$37,10 \pm 19,50$	$35,22 \pm 4,43$	$13,57 \pm 2,34$
Δn-pentane	$11,02 \pm 0,86$	$85,04 \pm 4,94$	$16,58 \pm 0,40$	$21,54 \pm 8,79$	$12,93 \pm 1,45$	$9,27 \pm 0,97$
Δpropane	$27,81 \pm 2,16$	$297,89 \pm 17,8$	$32,39 \pm 2,28$	-	-	$32,07 \pm 2,92$
Δpropène	$12,09 \pm 0,64$	$94,18 \pm 4,8$	$12,45 \pm 0,51$	-	$13,17 \pm 1,37$	$11,18 \pm 2,51$

D'après ce tableau, nous remarquons que les rapports au $CO_{2,ff}$ dérivé de l'éthylène sont très différents de ceux obtenus lorsque la contribution fossile du CO_2 est obtenue à partir du CO ou de l'i-pentane. Les différences observées entre les rapports au $CO_{2,ff}$ dérivé de l'éthylène et les deux autres cas vont d'environ 400% à plus de 1000%. Lorsque nous comparons les rapports au $CO_{2,ff}$ dérivé du CO et de l'i-pentane, les différences notées sont inférieures à 30%. Comme évoqué dans la section 2.3, le trafic routier est la source d'émission fossile principale du CO et de l'i-pentane alors que pour l'éthylène, il s'agit d'une source importante mais pas prédominante, la combustion de bois est majoritaire pour notre période de mesure (communication personnelle, Alexia Baudic et Valérie Gros).

Afin d'estimer les incertitudes sur cette méthode, nous avons tout d'abord comparé les rapports obtenus ici à ceux évalués à partir des mesures en radiocarbone. En effet, les rapports obtenus grâce aux mesures en $\Delta^{14}CO_2$ servent à étalonner les contributions d'origine fossile dérivées des autres traceurs (cf. éq. VIII.3). D'un point de vue théorique (cf. éq. VIII.3), les rapports au $CO_{2,ff}$ dérivé de manière continue et ceux issus des mesures en $\Delta^{14}CO_2$ doivent être identiques pour les espèces ayant été utilisées pour obtenir la série complète de $CO_{2,ff}$ (ici CO, éthylène et i-pentane). D'après le tableau VIII.5, nous remarquons que cette configuration n'est pas vérifiée, avec des incertitudes estimées entre 33 et 65% lorsque le CO et l'i-pentane sont utilisés et de plus de 250% lorsque le traceur est l'éthylène. Ces fortes incertitudes sont très certainement dues à l'hypothèse d'invariance du rapport $R_{espèce/CO_{2,ff}}$ (issu des mesures en $\Delta^{14}CO_2$) sur toute la campagne qui n'est pas vérifiée. En effet, Lopez et al. (2013) et Vogel et al. (2010) ont montré des variations dans ce rapport d'un jour à l'autre, notamment en fonction de la provenance des masses d'air (régime continental ou océanique). L'hypothèse de non variation du rapport sur toute la période de mesure constitue donc une limite à notre étude mais a été contrainte par la disponibilité des mesures en radiocarbone. Idéalement, il faudrait réussir à étalonner le rapport $R_{espèce/CO_{2,ff}}$ issu des mesures en radiocarbone pour les différents cas représentatifs des situations rencontrées pendant la campagne de mesure mais cela n'est pas évident au vu des coûts et des procédures d'acquisition de ces mesures. Cependant, des limitations de représentativité de la contribution d'origine fossile du CO_2 par ces traceurs n'est pas à exclure. Il semble nécessaire d'utiliser des espèces émises par toutes les sources de CO_2 d'origine fossile.

Comme les meilleurs accords sont trouvés pour les espèces principalement émises par le trafic routier, nous avons choisi de comparer les rapports au $CO_{2,ff}$ dérivé de manière continue des traceurs à ceux issus de l'analyse des mesures acquises dans le tunnel de Thiais (cf. chapitre VI). La comparaison est aussi présentée dans le tableau VIII.5. Lorsque la contribution fossile est dérivée des mesures de concentrations de CO ou d'i-pentane, les différences entre les rapports sont comprises entre 8 et 320%. Elles dépassent les 250% lorsque l'éthylène est utilisé comme traceur. Ces différences importantes sont à replacer dans le cadre des mesures acquises dans le tunnel qui sont représentatives du trafic autoroutier à faible vitesse et pas forcément du trafic francilien moyen.

Finalement, afin d'affiner l'interprétation des rapports entre espèces co-émises et le CO_2 total (cf. chapitre VII, Ammoura et al. (2015)) dans l'objectif de sectorisation des émissions de CO_2 à Paris, nous avons choisi de les comparer aux rapports au $CO_{2,ff}$ dérivé en série continue du CO et de l'i-pentane (cf. tableau VIII.5). Les différences moyennes observées sont comprises entre 7 et 45%, les plus grands écarts étant notés pour le rapport concernant le n-pentane. Un très bon accord (différence inférieure à 15%) est trouvé pour les rapports im-

pliquant le CO, l'éthylène, le propane et le propène. Le bon accord trouvé entre la contribution fossile du CO_2 dérivée d'espèces majoritairement émises par la source trafic automobile et les rapports de concentration au CO_2 (en atmosphère libre) suggère que l'analyse du signal mesuré lors des épisodes météorologiques à faible vitesse de vent constitue une alternative aux mesures isotopiques pour s'intéresser au signal urbain. L'utilisation de certains COV comme traceurs de combustion pour étudier la contribution fossile du CO_2 montre certaines limites lorsque les sources d'émission principales des espèces considérées ne sont pas communes. Par exemple ici, pour notre période d'étude, l'i-pentane semble constituer un traceur correct pour dériver la contribution fossile du CO_2, alors que l'éthylène semble être moins approprié. Cela peut aussi être dû à l'influence de la chimie sur ces résultats. En effet, l'éthylène est une espèce à courte durée de vie (un jour) par rapport aux autres espèces considérées (temps de vie supérieur à trois jours). Finalement, obtenir une sectorisation quantitative des émissions de CO_2 d'origine fossile nécessiterait une meilleure connaissance des sources des traceurs. Le CO ou l'i-pentane semblent être des traceurs adaptés pour étudier la contribution fossile du CO_2 et ils sont principalement émis par le trafic routier. Cela suggèrerait une influence plus marquée de ce secteur sur les émissions de CO_2 mais ne constitue finalement qu'une indication qui reste à confirmer.

4 Sectorisation des émissions de CO_2 à partir des mesures de $\delta^{13}CO_2$ acquises en continu

Comme nous l'avons vu au chapitre II et dans la section 2.2 du présent chapitre, les mesures en $\delta^{13}CO_2$ permettent une séparation des émissions en fonction des différents combustibles fossiles. Nous avons obtenu les premiers résultats à ce sujet dans la section 2.2 qui étaient en bon accord avec les émissions de l'inventaire d'Airparif le plus récent mais qui ne reposaient que sur l'analyse d'une très courte série de mesure (dizaine de mesures ponctuelles acquises par prélèvement de flacons). Or, pendant la campagne Multi-CO_2, des mesures continues de la teneur isotopique $\delta^{13}CO_2$ ont également été acquises. Nous avons alors analysé ces mesures, dans le but d'approfondir la partition en chacun des combustibles fossiles. Dans le chapitre V, nous avons développé une méthode permettant d'obtenir une caractérisation moyenne du panache urbain. Nous avons adapté cette méthode pour traiter les mesures de $\delta^{13}CO_2$ acquises en continu à Jussieu et Saclay pendant la campagne Multi-CO_2 (cf tableau III.1).

L'évolution temporelle en $\delta^{13}CO_2$ a été présentée sur la figure VIII.1 pour les deux sites de mesure. À ces deux séries de mesures, nous avons adapté la méthode présentée dans le chapitre V selon le protocole suivant. Nous avons considéré une fenêtre glissante de 4h incrémentée de 30 minutes. Sur chaque fenêtre, nous avons tracé le graphique de Keeling ($\delta^{13}CO_2$ en fonction de $\frac{1}{CO_2}$). De ce graphique, nous avons déterminé le coefficient de détermination r^2 et l'ordonnée à l'origine $\delta^{13}CO_{2,sources}$ de la régression linéaire ajustant le nuage de points. Nous avons aussi calculé la différence entre les valeurs minimale et maximale des concentrations de CO_2 corrigées du signal de fond sur cette période (cette différence est notée $\delta\Delta CO_2$ comme dans le chapitre V). Sur la figure VIII.8, nous avons représenté les signatures isotopiques des sources $\delta^{13}CO_{2,sources}$ obtenues sur chaque période de 4h en fonction de l'écart local $\delta\Delta CO_2$ correspondant pour les deux sites de mesure. Ces graphiques révèlent là aussi la présence d'une asymptote horizontale lorsque la grandeur $\delta\Delta CO_2$ est élevée. Comme nous

l'avons vu dans le chapitre V (Ammoura et al., 2015), l'équation de l'asymptote horizontale nous renseigne sur la signature isotopique moyenne des sources urbaines (d'origine fossile et biogénique) pendant la période de mesure. Les signatures isotopiques obtenues sont : $\delta^{13}CO_{2,sources}$ = -31,47 ± 0,39 ‰ à Jussieu et $\delta^{13}CO_{2,sources}$ = -29,69 ± 0,33 ‰ à Saclay.

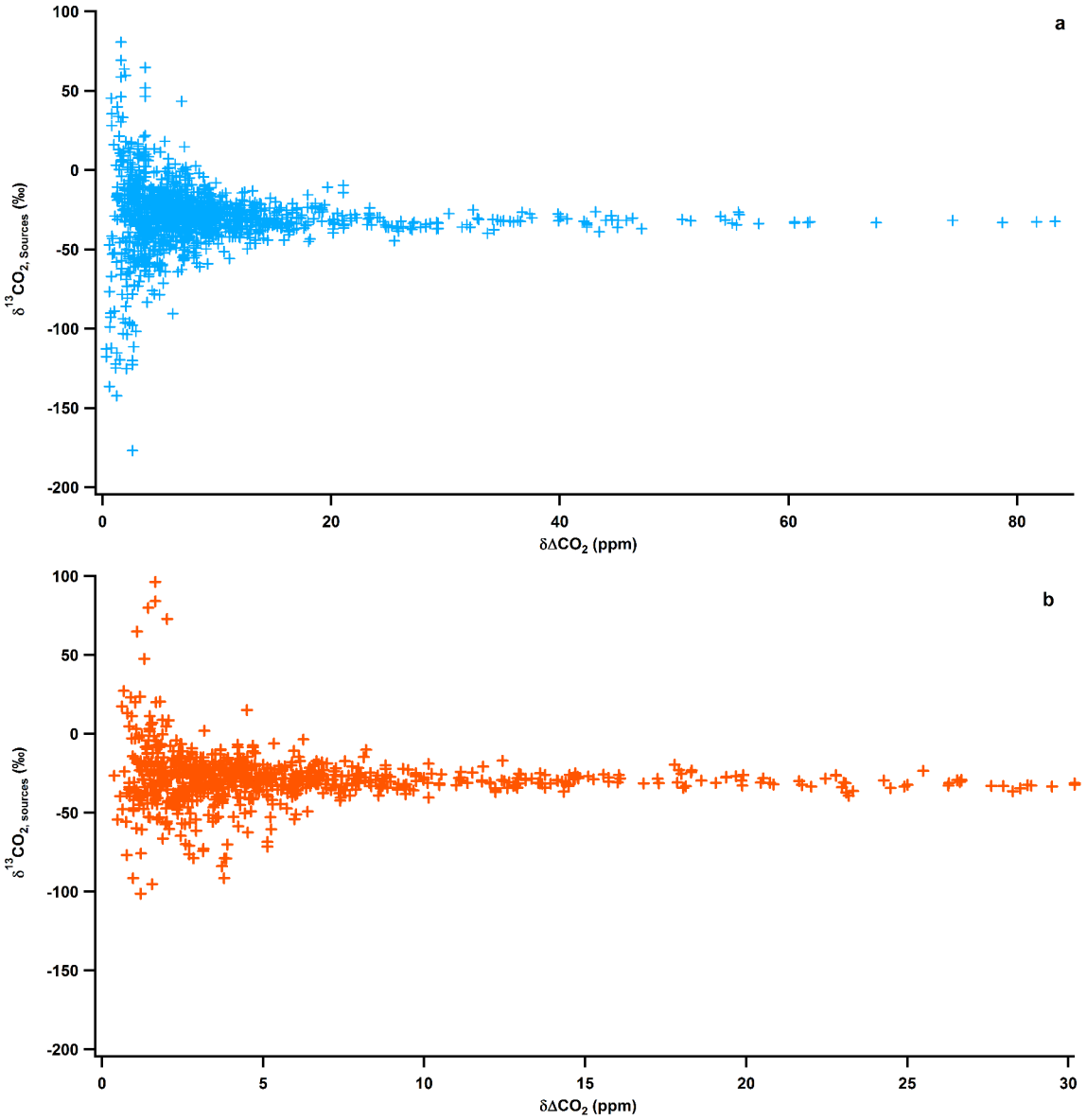


FIGURE VIII.8: Graphiques illustrant la méthode utilisée afin de déterminer la signature isotopique moyenne dans le panache urbain parisien des sources ($\delta^{13}CO_{2,sources}$) pour les mesures acquises à Jussieu et Saclay pendant la campagne Multi-CO_2. **(a)** Mesures acquises à Jussieu. **(b)** Mesures acquises à Saclay.

La signature isotopique obtenue après l'analyse des mesures acquises par prélèvement de flacons sert de référence (malgré le peu de données utilisées) car une attention particulière a été prise pour séparer les contributions d'origine fossile et biogénique grâce aux mesures en

radiocarbone. La signature isotopique moyenne des sources que nous déterminons à Jussieu à partir des mesures en continu englobe toutes les sources. Cependant, le très bon accord trouvé entre la signature isotopique des sources issue des mesures acquises en continu et celle issue de l'analyse des mesures ponctuelles (moins de 1% d'écart) donne malgré tout du poids aux mesures de la teneur en $^{13}CO_2$ seule en tant qu'alternative aux mesures onéreuses en radiocarbone et renforce la méthode développée dans ce travail de thèse.

Les différences observées entre les deux sites (Jussieu et Saclay) témoignent d'une différence dans les sources d'émission soit dans la partition origine fossile/origine biogénique, soit dans la partition pétrole/gaz naturel, soit les deux. Des mesures de radiocarbone à Saclay seraient nécessaires afin de retenir l'une ou l'autre de ces différentes options (ou les deux).

Nous faisons l'hypothèse que les contributions fossile/biogénique obtenues par l'analyse des mesures en radiocarbone est représentative de toute la période de mesure (81% d'origine fossile, 19% d'origine biogénique, cf section 2.1). Nous avons donc appliqué les résultats obtenus suite à l'analyse des mesures acquises par prélèvement de flacons pour interpréter la signature isotopique moyenne déterminée à Jussieu à partir des mesures continues de $^{13}CO_2$ (équation de l'asymptote horizontale présente sur la figure VIII.8) en tant que contributions pétrole/gaz naturel.
Pour cela, nous avons tout d'abord réutilisé l'équation VIII.2 pour isoler la signature isotopique moyenne des sources d'origine fossile des émissions (selon la procédure développée dans la section 2.2). Nous avons alors obtenu cette signature isotopique des sources d'origine fossile : $\delta^{13}CO_{2,ff}$ = -33,06 $\pm$ 1,15 ‰. Comme présenté dans la section 2.2, nous déterminons ensuite la répartition des sources fossiles à partir des signatures isotopiques de chaque combustible (pétrole ou gaz naturel, le charbon étant négligeable). Finalement, la répartition trouvée est la suivante : les émissions de CO_2 d'origine fossile pour notre période d'étude semblent provenir à 59 $\pm$ 5% du pétrole et à 41 $\pm$ 5% du gaz naturel. Ces résultats sont là aussi en très bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures ponctuelles acquises par prélèvement de flacons (cf tableau VIII.2) et avec ceux proposés par l'inventaire d'Airparif le plus récent (cf. section 2.2). Finalement, dans la cadre d'une répartition fossile/biogénique constante tout au long de la période de mesure, les conditions de la journée de prélèvement de flacons semblent avoir été représentatives des conditions moyennes d'émission rencontrées lors de la campagne Multi-CO_2 caractérisées lors des situations météorologiques à faible vitesse de vent.

5 Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en parallèle les résultats issus de l'analyse des mesures isotopiques et ceux obtenus par l'analyse multi-espèces. Malgré la courte série de mesures disponibles en radiocarbone, nous avons pu séparer les contributions d'origine fossile et d'origine biogénique des émissions de CO_2 pour la journée de mesure (81% d'origine fossile, 19% d'origine biogénique). La teneur isotopique en carbone 13 a permis de distinguer les combustibles fossiles : d'après notre analyse, les émissions étaient originaires à 56% de la combustion du pétrole et à 44% de celle du gaz naturel. Ces résultats sont notamment en très bon accord avec les estimations proposées par l'inventaire le plus récent d'Airparif disponible au moment de notre étude (2010). Les résultats issus de cette analyse isotopique servent de référence pour évaluer les méthodes développées lors de ce travail de thèse. L'analyse multi-espèces

est pertinente et est justifiée par le bon accord avec les résultats issus de l'analyse isotopique. Cette conclusion montre l'intérêt des mesures de concentration d'espèces co-émises lorsque les mesures isotopiques ne sont pas disponibles. Par exemple, l'analyse développée dans la publication Ammoura et al. (2015) se concentrant sur l'étude des situations météorologiques particulières à faible vitesse de vent propose une représentation moyenne du signal urbain et permet d'obtenir les premières indications de sectorisation des émissions urbaines. Cependant, les traceurs qui présentent des sources principales d'émission différentes de celles du CO_2 ne seront pas forcément appropriés pour interpréter les émissions d'origine fossile du CO_2 et ne constitueront donc pas une alternative adéquate aux mesures en radiocarbone. Ce dernier point met en évidence la nécessité d'une meilleure connaissance des sources d'émission des différents traceurs utilisés. Par exemple, l'étude réalisée actuellement pour la caractérisation des sources de COV à Paris en utilisant des mesures acquises à long terme pourrait permettre d'affiner notre étude (Baudic et al., 2015).

Les mesures isotopiques sont un atout certain pour séparer les contributions d'origine fossile ou biogénique d'un côté avec les données en radiocarbone et de l'autre pour séparer les contributions fossiles, pétrole/gaz naturel/charbon, avec l'analyse des données en $\delta^{13}CO_2$. Cependant, certaines hypothèses fragilisent les résultats obtenus. Les mesures doivent être plus nombreuses pour rendre l'analyse statistiquement représentative. Le signal de fond doit être défini avec précaution en fonction des objectifs de l'étude, des conditions météorologiques et de l'étendue géographique des émissions étudiées. Enfin, les signatures isotopiques référencées dans la littérature (relatives à la source d'origine biogénique, au pétrole et au gaz naturel) doivent être actualisées afin notamment de suivre les évolutions dans l'approvisionnement des différents combustibles, les changements dans les processus de raffinage des carburants ou les évolutions technologiques réalisées permettant d'améliorer l'efficacité des processus de combustion. Finalement, l'utilisation conjointe des deux démarches, à condition de se focaliser sur des espèces majoritairement co-émises au CO_2 d'origine fossile, semble être une solution pertinente pour obtenir la meilleure caractérisation du panache urbain.

Quatrième partie

Conclusions et perspectives

Conclusions

Les villes et zones urbanisées, des régions clés pour répondre aux problématiques liées au changement climatique et à la dégradation de la qualité de l'air

Le cadre général du travail effectué au cours de cette thèse et présenté dans ce mémoire était l'amélioration de la quantification des secteurs d'émission du dioxyde de carbone de l'agglomération parisienne en évaluant notamment les estimations fournies par l'inventaire régional le plus récent proposé par Airparif. En effet, la meilleure description des émissions anthropiques actuellement disponible est proposée par les inventaires d'émissions. Leurs estimations, fournies par secteur, sont calculées par combinaison des données d'activité et des facteurs d'émission déterminés sur bancs d'essai et qui ne représentent pas forcément bien les conditions réelles d'émission. Les incertitudes associées sont en conséquence assez élevées, et atteignent par exemple 40% pour les deux secteurs d'émission principaux à Paris (résidentiel et tertiaire et trafic routier). L'évaluation indépendante des inventaires apparaît alors nécessaire. Cela permettrait notamment d'évaluer scientifiquement et indépendamment l'efficacité des mesures de réduction des émissions de gaz à effet de serre mises en place dans le cadre d'accords nationaux et internationaux.

Les études qui se sont intéressées aux émissions parisiennes sont plutôt rares et leur caractère pionnier incite la mise en place d'études complémentaires pour approfondir et préciser les premières conclusions. Nous avons choisi d'utiliser des méthodes basées sur l'analyse de mesures acquises *in situ* dans l'atmosphère parisienne. L'originalité de ce travail repose notamment sur la mise en place d'une approche dite « multi-espèces ». En effet, l'analyse des émissions de dioxyde de carbone par l'étude conjointe des concentrations atmosphériques de dioxyde de carbone et de traceurs co-émis comme les Composés Organiques Volatils (COV) n'avait pas été envisagée précédemment pour la caractérisation des émissions parisiennes. Nous avons choisi de mettre les résultats obtenus par cette méthode novatrice en parallèle avec ceux fournis par l'analyse des mesures des isotopes 13 et 14 du carbone dans le dioxyde de carbone car ces derniers sont souvent utilisés comme référence pour caractériser les émissions d'origine fossile.

Définir le signal de fond de manière appropriée pour réussir à isoler le signal urbain local de la ville

Les émissions urbaines modifient la composition de l'atmosphère. Pour quantifier l'augmentation des concentrations atmosphériques dans ces régions, il est nécessaire de définir le signal de fond comme les concentrations qui seraient mesurées en l'absence de l'agglomération étudiée. Il est alors possible d'isoler le signal urbain local du signal total en corrigeant ce dernier avec un signal de fond approprié.

Pour adapter au mieux le signal de fond à notre cas d'étude, nous avons proposé des définitions reposant sur les données elles-mêmes et ne nécessitant donc pas de mesures additionnelles comme la plupart des études précédentes l'ont fait. Ces définitions sont particulièrement adaptées lorsque les espèces étudiées ne possèdent pas de puits d'émission locaux. Nous avons effectué des tests de sensibilité aux définitions du signal de fond choisies en effectuant notamment des comparaisons avec les signaux de fond couramment utilisés dans la littérature. Les résultats que nous avons obtenus sont très peu sensibles à la définition du signal de fond choisie (moins de 20% de différence ont été relevés entre les différents tests). Cela est justifié par le fait que nous nous sommes intéressés aux pics de concentration présents dans les séries de mesure et que le signal d'intérêt était largement supérieur à la variabilité du signal de fond.

Les mesures acquises « à la source » sont-elles une solution pour sectoriser les émissions d'une ville ?

Le trafic routier est le deuxième secteur d'émission prédominant à Paris, derrière le secteur résidentiel et tertiaire. Nous avons effectué des mesures dans le tunnel de Thiais, tunnel autoroutier se situant en périphérie de la ville de Paris. Nous avons caractérisé les émissions du trafic routier grâce à la détermination des rapports de concentration entre le CO, les COV, les NO_x et le CO_2 car ces rapports sont supposés être représentatif du secteur. Notre étude a été la première à répertorier ces rapports en France. Nous les avons ensuite comparés à ceux obtenus lors de précédentes études américaines et suisses. Les différences observées mettent en évidence l'apport des améliorations technologiques significatives des véhicules mais aussi l'impact de la composition du parc automobile ou encore des conditions de circulation. Ce sont donc autant de paramètres susceptibles d'influencer les rapports de concentration entre les espèces co-émises et qui mettent en lumière les limites de représentativité de campagnes de mesure comme la nôtre.

La comparaison aux estimations fournies par l'inventaire régional d'Airparif a généralement montré de larges différences dans les rapports (entre 30% et plus de 300%), dues notamment à la non actualisation de la matrice de spéciation des COV. Cependant, l'inventaire présente des qualités en ce qui concerne la prise en compte d'une variabilité spatiale fine : la comparaison des rapports pour la zone spécifique du tunnel donne une meilleure satisfaction pour quelques rapports (CO, NO_x) avec moins de 15% de différence entre les estimations de l'inventaire et les rapports évalués à partir de nos mesures. De plus, ces bons accords suggèrent que les estimations de l'inventaire seraient plutôt représentatives des conditions de circulation à vitesse faible (inférieure à 20 $km.h^{-1}$), ce qui est un atout certain car la vitesse moyenne des véhicules dans Paris est d'environ 16 $km.h^{-1}$. En revanche, les estimations de l'inventaire seraient moins appropriées en dehors de Paris intra-muros car la vitesse moyenne

y est certainement plus élevée (présence d'autoroutes ou circulation moins dépendante des feux de circulation par exemple).

Finalement, cette étude a mis en évidence une conclusion majeure en ce qui concerne l'identification d'une source en particulier en air ambiant grâce à l'utilisation des rapports entre les espèces co-émises. La variabilité des rapports obtenus révèle que le trafic routier n'a pas une empreinte unique dans l'atmosphère urbaine. L'identification d'un secteur particulier, à partir de ces rapports, semble donc délicate d'autant que nous ne sommes pas certains que les signatures des différents secteurs ne se superposeront pas. Les inventaires ne proposent pas des rapports significativement différents d'un secteur à l'autre : par exemple, dans l'inventaire d'Airparif, le rapport CO/CO_2 est plus élevé pour le trafic routier que pour le secteur résidentiel, alors que l'inventaire du CITEPA propose les estimations inverses.

Développement d'une nouvelle méthode pour caractériser le signal urbain local

L'étude des émissions d'un secteur prédominant s'est révélée insuffisante pour caractériser le signal urbain local. Nous avons alors choisi d'étudier ce dernier par l'analyse de mesures acquises en air ambiant. Extraire l'un ou l'autre des secteurs du signal total est une entreprise délicate mais réussir à isoler le signal urbain local constituerait une progression intéressante. Nous avons alors développé une nouvelle méthode permettant la caractérisation du signal urbain local.

Nous avons tiré parti des augmentations significatives des concentrations lors des épisodes météorologiques à faible vitesse de vent (inférieure à 1 $m.s^{-1}$). En effet, lorsque l'atmosphère n'est pas ventilée, les émissions locales s'accumulent dans la couche limite atmosphérique proche de leur point d'origine, impliquant alors la présence de pics de concentration sur les séries de mesure. Nous avons alors développé une méthode permettant de caractériser les rapports de concentration entre espèces co-émises pendant de tels événements. Cette méthode présente un intérêt majeur : l'échantillonnage régulier de ces événements (tous les jours de la semaine et toutes les heures de la journée sont représentés) implique une stabilité des rapports déterminés. Cette nouvelle approche permet alors l'évaluation de rapports de concentration représentatifs des émissions urbaines moyennes. Les tests de sensibilité réalisés ont montré que ces rapports étaient très peu sensibles à la définition du signal de fond. Nous avons appliqué cette méthode pour analyser des mesures acquises à Paris entre 2010 et 2014. Les résultats obtenus pour les différentes séries de mesure ont révélé des variabilités spatiale et saisonnière des rapports. Ces variabilités étayent l'argument d'une identification délicate des secteurs d'émission en atmosphère urbaine. La variabilité saisonnière du rapport CO/CO_2 donne des indications sur ses valeurs pour les secteurs résidentiel et trafic routier. Cependant, ces résultats ne sont pas en accord avec les estimations de l'inventaire régional d'Airparif. L'impact des émissions des combustions de bois, répertoriées et prises en compte pour le CO mais pas pour le CO_2, pourrait être une cause principale de ces différences.

Dans ce contexte, les mesures des isotopes du carbone du CO_2 constituent le meilleur outil dont nous disposons pour séparer les contributions d'origine fossile ou biogénique d'un côté et pour distinguer les contributions des différents combustibles fossiles de l'autre. Cependant, l'analyse conjointe des mesures isotopiques et des concentrations des espèces co-émises a mis en évidence la pertinence de l'approche multi-espèces et de notre nouvelle méthode pour obtenir de premières indications qualitatives sur la sectorisation des émissions de l'ag-

glomération parisienne. L'approche multi-espèces ne permet pas de s'affranchir des mesures isotopiques mais permet d'obtenir une caractérisation du signal urbain moyen là où les mesures isotopiques donnent une représentation ponctuelle. Finalement, l'association conjointe des deux méthodes permet une meilleure caractérisation des émissions de l'agglomération parisienne.

Les mesures atmosphériques et les rapports de concentration entre espèces co-émises, une méthode appropriée pour évaluer les inventaires d'émission ?

Dans la présentation du contexte de notre étude, nous avons précisé que les inventaires fournissaient actuellement la meilleure description des émissions anthropiques de l'agglomération parisienne mais qu'il convenait d'évaluer indépendamment leurs estimations. Dans cet objectif, nous avons choisi de nous appuyer sur des méthodes observationnelles. L'intérêt de telles méthodes repose essentiellement sur le fait de ne pas être influencées par les inventaires. Aucune donnée des inventaires n'est nécessaire pour effectuer les analyses des mesures acquises, et les résultats des deux approches sont simplement comparés à la fin. La difficulté principale repose sur la représentativité des mesures acquises. Les inventaires d'émission ne sont pas forcément complets car ils ne couvrent pas toutes les situations réelles. Nous avons montré des qualités dans la représentativité spatiale des estimations de l'inventaire d'Airparif (avec notamment des variations dans les émissions d'un arrondissement parisien à un autre). D'un point temporel, les inventaires répertorient les émissions pour des situations moyennes (mensuelle, annuelle) et ne tiennent pas forcément compte des plus petites variabilités qui seront présentes sur des mesures acquises en continu avec une très fine résolution temporelle. Nous avons pu vérifier ce point en comparant nos rapports moyens mensuels entre espèces co-émises. Il convient alors de trouver les paramètres adaptés à une comparaison. Les rapports de concentration entre espèces co-émises présentent l'intérêt de s'affranchir des phénomènes de dilution présents dans la couche limite atmosphérique. De plus, la méthode que nous avons développée pour évaluer ces rapports à partir de mesures acquises en atmosphère libre propose une caractérisation moyenne du signal urbain et non celle d'événements ponctuels. Finalement, et même si la comparaison peut être affinée en s'appuyant toujours sur un nombre plus grand de mesures (temporellement et spatialement), les méthodes observationnelles couplées à la détermination des rapports de concentration entre espèces par notre méthode semblent constituer une procédure appropriée d'évaluation des inventaires d'émission. En revanche, les incertitudes sont encore importantes en ce qui concerne la distinction des sources d'origine fossile.

Perspectives

Plus de mesures pour une meilleure représentativité des résultats

Les analyses réalisées à partir des mesures acquises dans le tunnel de Thiais ou des mesures isotopiques dans le centre de Paris ont soulevé des limites de représentativité. Les mesures acquises dans le tunnel de Thiais sont une première piste pour caractériser les émissions du trafic routier en région parisienne mais restent insuffisantes pour obtenir une vision d'ensemble de ce secteur dans la région. Il serait nécessaire d'échantillonner les spécificités du trafic francilien via des études sur les autoroutes et les rues plus petites ou en prenant en compte la variabilité temporelle du trafic (jours de semaine, jours de weekend).

Pour les mesures isotopiques, le propos diffère un peu, particulièrement en ce qui concerne les mesures en radiocarbone. L'absence d'instruments permettant un échantillonnage continu et l'analyse onéreuse des prélèvements ponctuels rendent difficile l'acquisition d'un nombre de mesure statistiquement représentatif. Pour autant, nous avons montré l'importance de prendre en compte la variabilité temporelle du rapport entre les espèces co-émises et la contribution fossile du CO_2. Un échantillonnage quotidien semble irréaliste (particulièrement d'un point de vue financier) mais une fréquence hebdomadaire sur un site urbain et un site de fond pourrait être un bon compromis afin d'affiner les conclusions. Des conditions météorologiques variées pourraient aussi être analysées selon ce protocole.

La représentativité des résultats issus de l'analyse des teneurs isotopiques en $\delta^{13}CO_2$ pourrait être améliorée par l'actualisation des signatures isotopiques de chaque combustible fossile. Elles dépendent de la région d'intérêt et à Paris elles ont près de 30 ans. Or, les améliorations technologiques des véhicules ou des chaudières sur l'efficacité de combustion mais surtout l'origine géographique d'approvisionnement en combustibles fossiles pourraient avoir un impact significatif sur la signature isotopique de chacun des combustibles fossiles (pétrole/gaz naturel) et donc sur la répartition de leurs contributions. La mise en place de campagnes de mesure spécifiques soulèverait sûrement d'autres interrogations de représentativité mais des mesures sur les chaudières ou les véhicules les plus utilisés/vendus permettraient de mettre en évidence des premières pistes sur l'évolution possible de ces signatures isotopiques.

Quel est le réel impact de la combustion de bois sur les émissions et les rapports de concentration ?

La détermination du rapport CO/CO_2 à partir de mesures acquises en continu au centre de Paris a permis de mettre en évidence une variabilité saisonnière dans ce rapport. Les conclusions de notre étude ont suggéré un rapport CO/CO_2 plus élevé pour le secteur résidentiel que pour le trafic routier ce qui est en contradiction avec les estimations de l'inventaire régional d'Airparif. Les premières pistes d'explication de ces différences ont révélé des lacunes dans la description des émissions issues de la combustion de bois pour le chauffage résidentiel. En effet, d'après la rapport d'Airparif (AIRPARIF, 2013), les émissions issues de la combustion de bois représentent plus de 90% des émissions annuelles de CO et près de 90% de celles des COV pour le secteur résidentiel. Dans ce rapport, les émissions de CO_2 issues de la combustion de bois ne sont pas répertoriées car elles sont comptabilisées comme combustion de biomasse et ne sont donc pas référencées en tant qu'émissions anthropiques. Les émissions de CO_2 dues à la combustion de bois semblent être estimées à environ 10% des émissions annuelles du secteur résidentiel (communication personnelle Olivier Perrussel, Airparif, printemps 2015) mais reposent sur des probabilités d'usage en fonction du combustible principal utilisé dans les logements. Ainsi, l'impact réel de la combustion de bois sur les émissions de CO_2 n'est pas bien connu alors qu'elle semble avoir une influence non négligeable sur les émissions du secteur résidentiel. Une étude approfondie à ce sujet, par exemple avec la réalisation de campagnes de mesure impliquant des traceurs spécifiques de la combustion de bois (potassium, levoglucosan), serait appropriée afin d'en caractériser les émissions. La connaissance des rapports de concentration entre espèces co-émises pour la combustion du bois permettrait peut-être ensuite d'interpréter quantitativement les variations saisonnières observées pour le rapport CO/CO_2.

Généralisation des approches mises en place à Paris pour étudier les émissions d'autres villes ?

Nous avons développé une méthode permettant de caractériser le signal urbain moyen à Paris au travers des rapports de concentration entre différentes espèces co-émises. Notre méthode a pris en compte la définition d'un signal de fond approprié et a échantillonné suffisamment de situations (jours de semaine/jours de weekend, toutes les heures de la journée) pour rendre les rapports obtenus représentatifs des émissions de la ville. Nous avons appliqué cette méthode aux mesures acquises en région parisienne et cela nous a notamment permis d'évaluer de manière indépendante les estimations fournies par l'inventaire d'émission régional.

De nombreuses villes dans le monde ont développé leur réseau d'étude des émissions urbaines (par exemple dans le cadre du projet *Megacities Carbon project*, https://megacities.jpl.nasa.gov/portal/). Les méthodes développées dans ce travail pourraient alors s'appliquer aux mesures acquises dans ces villes lorsque plusieurs espèces sont étudiées. Cependant, les sites se trouvant dans un couloir de vent et ne bénéficiant donc jamais de situations météorologiques avec des vitesses de vent faibles ne trouveraient pas d'intérêt dans l'utilisation d'une telle méthode puisque la présence d'accroissement significatif dans les séries de concentration est primordiale dans cette méthode.

Comme nous l'avons proposé pour l'étude à Paris, et comme c'est souvent fait dans de

nombreuses études (Turnbull et al., 2011; Borbon et al., 2013; Turnbull et al., 2015a), les rapports moyens obtenus pourraient permettre d'évaluer de manière indépendante les inventaires d'émission existants pour les zones géographiques d'intérêt. Les rapports, associés aux émissions bien connues de certaines espèces, peuvent aussi permettre de mieux connaitre et contraindre les émissions d'espèces moins bien représentées. Par exemple, l'inventaire d'Airparif se focalise particulièrement sur les émissions des polluants mais le lien aux gaz à effet de serre est moins bien connu. L'association des rapports et des émissions de ces polluants pourrait alors améliorer les estimations des émissions de CO_2 par exemple.
Enfin, les répartitions par source de combustion d'origine fossile, obtenues par les mesures de radiocarbone, pourraient être utiles aux décideurs lors de l'évaluation de restrictions d'émission prises face à des situations d'urgence (par exemple, vérifier la diminution de la proportion associée au pétrole après des mesures de circulation alternée).

Finalement, l'utilisation des mêmes méthodes pour analyser les signaux urbains de plusieurs villes pourraient favoriser la mise au point de méthodes standards afin de vérifier de façon indépendante les inventaires d'émission existants, voire d'appliquer ces méthodes à des villes ne disposant pas d'inventaires pour comprendre comment ces villes émettent et comment les secteurs d'émission principaux impactent l'atmosphère urbaine.

Bibliographie

ADEME : Évolution du marché, caractéristiques environnementales et techniques : véhicules particuliers neufs vendus en France en 2013, Etude, Rapport, URL http://www.ademe.fr/evolution-marche-caracteristiques-environnementales-techniques-vehicules, 2013.

AIRPARIF : Bilan des Emissions de Polluants Atmosphériques et de Gaz à Effet de serre en Île-de-France pour l'année 2010 et Historique 2000/05 : Méthodologie et résultats, Tech. rep., URL http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/Emissions_2010_CG75.pdf, 2013.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., and Chevallier, F. : Atmospheric measurements of ratios between CO2 and co-emitted species from traffic : a tunnel study in the Paris megacity, Atmos. Chem. Phys., 14, 12 871–12 882, doi :10.5194/acp-14-12871-2014, URL http://www.atmos-chem-phys.net/14/12871/2014/, 2014.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Vogel, F., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y., and Chevallier, F. : A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere : examples of ratios to CO2, CO and volatile organic compounds in Paris, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 15, 23 587–23 612, doi :10.5194/acpd-15-23587-2015, URL http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/15/23587/2015/, 2015.

Andres, R. J., Marland, G., Boden, T., and Bischof, S. : Carbon Dioxide Emissions from Fossil Fuel Consumption and Cement Manufacture, 1751-1991 ; and an Estimate of Their Isotopic Composition and Latitudinal Distribution, Tech. Rep. CONF-9307181–4, Oak Ridge National Lab., TN (United States) ; Oak Ridge Inst. for Science and Education, TN (United States), URL http://www.osti.gov/scitech/biblio/10185357, 1994.

Araizaga, A. E., Mancilla, Y., and Mendoza, A. : Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico : a Tunnel Study, International Journal of Environmental Research, 7, 277–292, URL http://www.ijer.ir/article_607_7.html, 2013.

AtmoPACA : Les émissions dues aux transports routiers, Tech. rep., URL http://www.atmopaca.org/files/et/081105_AtmoPACA_note_synthese_transport_colloque_ORT.pdf, 2007.

Bakwin, P. S., Tans, P. P., White, J. W. C., and Andres, R. J. : Determination of the isotopic(13C/12C) discrimination by terrestrial biology from a global network of observations, Global Biogeochemical Cycles, 12, 555–562, doi :10.1029/98GB02265, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/98GB02265/abstract, 1998.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B. : Volatile Organic Compounds (VOCs) variability and sources contributions in the Paris megacity (France) : measurements and modeling using the Positive Matrix Factorization method, en préparation, 2015.

Bellassen, V. and Stephan, N. : Accounting for Carbon, Cambridge University Press, 2015.

BIPM : Vocabulaire international de métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM, 3è édition), Tech. Rep. JCGM 200 :2012, URL http://www.bipm.org/fr/publications/guides/vim.html, 2012.

Bishop, G. A. and Stedman, D. H. : A Decade of On-road Emissions Measurements, Environmental Science & Technology, 42, 1651–1656, doi :10.1021/es702413b, URL http://dx.doi.org/10.1021/es702413b, 2008.

Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A. : Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities : Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 118, 2041–2057, doi :10.1002/jgrd.50059, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jgrd.50059/abstract, 2013.

Borvon, G. : Histoire du carbone et du CO2, Vuibert, 2013.

Bosteels, D., May, J., Karlsson, H., and Serves, C. d. : 'Regulated' and 'Non-regulated' Emissions from Modern European Passenger Cars, SAE Technical Paper 2006-01-1516, SAE International, Warrendale, PA, URL http://papers.sae.org/2006-01-1516/, 2006.

Bozhinova, D., van der Molen, M. K., van der Velde, I. R., Krol, M. C., van der Laan, S., Meijer, H. A. J., and Peters, W. : Simulating the integrated summertime 14CO2 signature from anthropogenic emissions over Western Europe, Atmos. Chem. Phys., 14, 7273–7290, doi :10.5194/acp-14-7273-2014, URL http://www.atmos-chem-phys.net/14/7273/2014/, 2014.

Bradley, K. S., Brooks, K. B., Hubbard, L. K., Popp, P. J., and Stedman, D. H. : Motor Vehicle Fleet Emissions by OP-FTIR, Environmental Science & Technology, 34, 897–899, doi :10.1021/es9909226, URL http://dx.doi.org/10.1021/es9909226, 2000.

Brimblecombe, P. : The Big Smoke : A History of Air Pollution in London Since Medieval Times, Routledge, 2011.

Brinkhoff, T. : The Principal Agglomerations of the World, URL http://www.citypopulation.de/world/Agglomerations.html, 2015.

Bréon, F. M., Broquet, G., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Remy, I., Ramonet, M., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Perrussel, O., and Ciais, P. : An attempt at estimating Paris area CO2 emissions from atmospheric concentration measurements, Atmos. Chem. Phys., 15, 1707–1724, doi :10.5194/acp-15-1707-2015, URL http://www.atmos-chem-phys.net/15/1707/2015/, 2015.

Bulkeley, H. and Betsill, M. M. : Cities and Climate Change : Urban Sustainability and Global Environmental Governance, Psychology Press, 2005.

Chevallier, F., Ciais, P., Conway, T. J., Aalto, T., Anderson, B. E., Bousquet, P., Brunke, E. G., Ciattaglia, L., Esaki, Y., Fröhlich, M., Gomez, A., Gomez-Pelaez, A. J., Haszpra, L., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., Leuenberger, M., Machida, T., Maignan, F., Matsueda, H., Morguí, J. A., Mukai, H., Nakazawa, T., Peylin, P., Ramonet, M., Rivier, L., Sawa, Y., Schmidt, M., Steele, L. P., Vay, S. A., Vermeulen, A. T., Wofsy, S., and Worthy, D. : CO2 surface fluxes at grid point scale estimated from a global 21 year reanalysis of atmospheric measurements, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 115, D21 307, doi :10.1029/2010JD013887, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2010JD013887/abstract, 2010.

Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., and Baltensperger, U. : Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles : results from smog chamber experiments, Atmos. Chem. Phys., 10, 11 545–11 563, doi :10.5194/acp-10-11545-2010, URL http://www.atmos-chem-phys.net/10/11545/2010/, 2010.

Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R., Piao, S., and Thornton, P. : Carbon and Other Biogeochemical Cycles, Tech. rep., Cambridge, United-Kingdom and New York (NY), USA, URL https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_Chapter06_FINAL.pdf, 2013.

Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V.-H. : Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, 2005.

Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B. : Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, Atmos. Chem. Phys., 12, 9593–9612, doi :10.5194/acp-12-9593-2012, URL http://www.atmos-chem-phys.net/12/9593/2012/, 2012.

Duren, R. M. and Miller, C. E. : Measuring the carbon emissions of megacities, Nature Climate Change, 2, 560–562, doi :10.1038/nclimate1629, URL http://www.nature.com/nclimate/journal/v2/n8/full/nclimate1629.html, 2012.

EEA : Air quality in Europe - 2014 report — European Environment Agency (EEA), URL http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014, 2014.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J. : Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II : source apportionment using positive matrix factorisation, Environmental Chemistry, 8, 91–103, URL http://dx.doi.org/10.1071/EN10067, 2011.

Gamnitzer, U., Karstens, U., Kromer, B., Neubert, R. E. M., Meijer, H. A. J., Schroeder, H., and Levin, I. : Carbon monoxide : A quantitative tracer for fossil fuel CO2 ?, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 111, D22 302, doi :10.1029/2005JD006966, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2005JD006966/abstract, 2006.

GIEC : Résumé à l'intention des décideurs : Changements climatiques 2013 : Les éléments scientifiques. Contribution du Groupe de travail I au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Tech. rep., Cambridge, Royaume-Uni et New York (Etat de New York), Etats-Unis d'Amérique, URL http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL_FRENCH.pdf, 2013.

Graven, H. D. and Gruber, N. : Continental-scale enrichment of atmospheric 14CO2 from the nuclear power industry : potential impact on the estimation of fossil fuel-derived CO2, Atmos. Chem. Phys., 11, 12 339–12 349, doi :10.5194/acp-11-12339-2011, URL http://www.atmos-chem-phys.net/11/12339/2011/, 2011.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J. : Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I : qualitative analysis, Environmental Chemistry, 8, 74–90, URL http://dx.doi.org/10.1071/EN10068, 2011.

Healy, R. M., Sciare, J., Poulain, L., Kamili, K., Merkel, M., Müller, T., Wiedensohler, A., Eckhardt, S., Stohl, A., Sarda-Estève, R., McGillicuddy, E., O'Connor, I. P., Sodeau, J. R., and Wenger, J. C. : Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity : Paris, Atmos. Chem. Phys., 12, 1681–1700, doi :10.5194/acp-12-1681-2012, URL http://www.atmos-chem-phys.net/12/1681/2012/, 2012.

Ho, K. F., Lee, S. C., Ho, W. K., Blake, D. R., Cheng, Y., Li, Y. S., Ho, S. S. H., Fung, K., Louie, P. K. K., and Park, D. : Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong, Atmos. Chem. Phys., 9, 7491–7504, doi :10.5194/acp-9-7491-2009, URL http://www.atmos-chem-phys.net/9/7491/2009/, 2009.

IAE : World Energy Outlook, Tech. rep., International Energy Agency, URL http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebsite/2008-1994/WEO2008.pdf, 2008.

INSEE : La population légale en Île-de-France au 1er Janvier 2012, URL http://www.insee.fr/fr/insee_regions/idf/themes/insee-flash/inf_01/inf_01.pdf, 2014.

Jacobson, M. Z. : Atmospheric Pollution : History, Science, and Regulation, Cambridge University Press, 2002.

Jaeckels, J. M., Bae, M.-S., and Schauer, J. J. : Positive Matrix Factorization (PMF) Analysis of Molecular Marker Measurements to Quantify the Sources of Organic Aerosols, Environmental Science & Technology, 41, 5763–5769, doi :10.1021/es062536b, URL http://dx.doi.org/10.1021/es062536b, 2007.

Keeling, C. D. : The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas, Geochimica et Cosmochimica Acta, 13, 322–334, doi :10.1016/0016-7037(58)90033-4, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703758900334, 1958.

Kort, E. A., Angevine, W. M., Duren, R., and Miller, C. E. : Surface observations for monitoring urban fossil fuel CO2 emissions : Minimum site location requirements for the Los Angeles megacity, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 118, 1577–1584, doi :10.1002/jgrd.50135, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jgrd.50135/abstract, 2013.

Lac, C., Donnelly, R. P., Masson, V., Pal, S., Donier, S., Queguiner, S., Tanguy, G., Ammoura, L., and Xueref-Remy, I. : CO2 Dispersion modelling over Paris region within the CO2-MEGAPARIS project, Atmos. Chem. Phys, 13, 4941–4961, URL http://www.researchgate.net/profile/Valery_Masson/publication/258569028_CO2_dispersion_modelling_over_Paris_region_within_the_CO2-MEGAPARIS_project/links/53e331c30cf2b9d0d832fb0c.pdf, 2013.

Lanz, V., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., and Reimann, S. : Receptor modeling of C2–C7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland : changes between 1993–1994 and 2005–2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 2313–2332, 2008.

Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J., and Puxbaum, H. : Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen-tunnel (Vienna, Austria), Atmospheric Environment, 38, 2187–2195, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.01.017, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004000871, 2004.

Lauvaux, T., Miles, N. L., Richardson, S. J., Deng, A., Stauffer, D. R., Davis, K. J., Jacobson, G., Rella, C., Calonder, G.-P., and DeCola, P. L. : Urban Emissions of CO2 from Davos, Switzerland : The First Real-Time Monitoring System Using an Atmospheric Inversion Technique, Journal of Applied Meteorology and Climatology, 52, 2654–2668, doi :10.1175/JAMC-D-13-038.1, URL http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/JAMC-D-13-038.1, 2013.

Lepage : Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (Loi Lepage), 1996.

Levin, I. and Karstens, U. : Inferring high-resolution fossil fuel CO2 records at continental sites from combined 14CO2 and CO observations, Tellus B, 59, 245–250, doi :10.1111/j.1600-0889.2006.00244.x, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.2006.00244.x/abstract, 2007.

Liu, Z., He, C., Zhou, Y., and Wu, J. : How much of the world's land has been urbanized, really ? A hierarchical framework for avoiding confusion, Landscape Ecology, 29, 763–771,

doi :10.1007/s10980-014-0034-y, URL http://link.springer.com/article/10.1007/s10980-014-0034-y, 2014.

Locker, H. B. : The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality, Tech. rep., Dartmouth Coll., Hanover, NH (USA), URL http://www.osti.gov/scitech/biblio/7069111, 1988.

Lopez, M. : Estimation des émissions de gaz à effet de serre à différentes échelles en France à l'aide d'observations de haute précision, phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00777476/document, 2012.

Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S. J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., and Bousquet, P. : CO, NOx and 13CO2 as tracers for fossil fuel CO2 : results from a pilot study in Paris during winter 2010, Atmos. Chem. Phys., 13, 7343–7358, doi :10.5194/acp-13-7343-2013, URL http://www.atmos-chem-phys.net/13/7343/2013/, 2013.

Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., and Stocker, T. F. : High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000years before present, Nature, 453, 379–382, doi :10.1038/nature06949, URL http://www.nature.com/nature/journal/v453/n7193/abs/nature06949.html, 2008.

Lévy, A. : Annuaire de l'Observatoire municipal de Paris, dit Observatoire de Montsouris : Météorologie. Chimie. Micrographie. Applications à l'hygiene, Gauthier-Villars, 1876.

Lévy, A. : Annales de l'Observatoire Municipal (Observatoire de Montsouris) : publiées trimestriellement sous la directions des chefs de service ..., Gauthier-Villars, 1900.

Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.-L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., and Vivanco, M. G. : CHIMERE 2013 : a model for regional atmospheric composition modelling, Geoscientific Model Development, 6, 981–1028, doi :10.5194/gmd-6-981-2013, URL http://www.geosci-model-dev.net/6/981/2013/, 2013.

Miller, J. B., Lehman, S. J., Montzka, S. A., Sweeney, C., Miller, B. R., Karion, A., Wolak, C., Dlugokencky, E. J., Southon, J., Turnbull, J. C., and Tans, P. P. : Linking emissions of fossil fuel CO2 and other anthropogenic trace gases using atmospheric 14CO2, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 117, D08 302, doi :10.1029/2011JD017048, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2011JD017048/abstract, 2012.

Na, K. : Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel, Journal of Environmental Management, 81, 392–398, doi :10.1016/j.jenvman.2005.11.004, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479705003543, 2006.

Neubert, R. E. M., Spijkervet, L. L., Schut, J. K., Been, H. A., and Meijer, H. a. J. : A Computer-Controlled Continuous Air Drying and Flask Sampling System, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 21, 651–659, doi :10.1175/1520-0426(2004)021<0651:ACCADA>2.0.CO;2, URL http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0426(2004)021%3C0651:ACCADA%3E2.0.CO%3B2, 2004.

OFEV : Emissions polluantes du trafic routier de 1990 à 2035 - Office fédéral de l'environnement OFEV, URL http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01565/index.html?lang=fr, 2010.

Paatero, P. : Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 37, 23–35, doi :10.1016/S0169-7439(96)00044-5, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743996000445, 1997.

Paatero, P. and Tapper, U. : Positive matrix factorization : A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics, 5, 111–126, doi :10.1002/env.3170050203, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/env.3170050203/abstract, 1994.

Pal, S., Xueref-Remy, I., Ammoura, L., Chazette, P., Gibert, F., Royer, P., Dieudonné, E., Dupont, J. C., Haeffelin, M., Lac, C., Lopez, M., Morille, Y., and Ravetta, F. : Spatio-temporal variability of the atmospheric boundary layer depth over the Paris agglomeration : An assessment of the impact of the urban heat island intensity, Atmospheric Environment, 63, 261–275, doi :10.1016/j.atmosenv.2012.09.046, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101200917X, 2012.

Pataki, D. E., Ehleringer, J. R., Flanagan, L. B., Yakir, D., Bowling, D. R., Still, C. J., Buchmann, N., Kaplan, J. O., and Berry, J. A. : The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research, Global Biogeochemical Cycles, 17, 1022, doi :10.1029/2001GB001850, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2001GB001850/abstract, 2003.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haeffelin, M., and Leoz-Garziandia, E. : Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, Atmos. Chem. Phys., 15, 2985–3005, doi :10.5194/acp-15-2985-2015, URL http://www.atmos-chem-phys.net/15/2985/2015/, 2015.

Popa, M. E., Vollmer, M. K., Jordan, A., Brand, W. A., Pathirana, S. L., Rothe, M., and Röckmann, T. : Vehicle emissions of greenhouse gases and related tracers from a tunnel study : CO : CO2, N2O : CO2, CH4 : CO2, O2 : CO2 ratios, and the stable isotopes 13C and 18O in CO2 and CO, Atmos. Chem. Phys., 14, 2105–2123, doi :10.5194/acp-14-2105-2014, URL http://www.atmos-chem-phys.net/14/2105/2014/, 2014.

Pépin, L., Schmidt, M., Ramonet, M., Worthy, D., and Ciais, P. : A new gas chromatographic experiment to analyze greenhouse gases in flask samples and in ambient air in the region of Saclay, Instrum. Notes IPSL 13, URL http://euler.lmd.polytechnique.fr/nai/nai_13.pdf, 2001.

Pratt, S. : Carbon and the city : Tracking emissions from megacities, Earth Magazine, URL http://www.earthmagazine.org/article/carbon-and-city-tracking-emissions-megacities, 2012.

Rayner, P. J., Raupach, M. R., Paget, M., Peylin, P., and Koffi, E. : A new global gridded data set of CO2 emissions from fossil fuel combustion : Methodology and evaluation, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 115, D19 306, doi :10.1029/2009JD013439, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009JD013439/abstract, 2010.

Rayner, P. J., Utembe, S. R., and Crowell, S. : Constraining regional greenhouse gas emissions using geostationary concentration measurements : a theoretical study, Atmos. Meas. Tech., 7, 3285–3293, doi :10.5194/amt-7-3285-2014, URL http://www.atmos-meas-tech.net/7/3285/2014/, 2014.

Redondo, R. and Yélamos, J. G. : Determination of CO2 origin (natural or industrial) in sparkling bottled waters by 13C/12C isotope ratio analysis, Food Chemistry, 92, 507–514, doi :10.1016/j.foodchem.2004.08.018, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814604006569, 2005.

Rella, C. W., Hoffnagle, J., He, Y., and Tajima, S. : Local and regional scale measurements of CH4, 13CH4, and C2H6 in the Uintah Basin using a mobile stable isotope analyzer, Atmos. Meas. Tech. Discuss., 8, 4859–4916, doi :10.5194/amtd-8-4859-2015, URL http://www.atmos-meas-tech-discuss.net/8/4859/2015/, 2015.

Ruellan, S. and Cachier, H. : Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, Atmospheric Environment, 35, 453–468, doi :10.1016/S1352-2310(00)00110-2, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231000001102, 2001.

Saide, P., Bocquet, M., Osses, A., and Gallardo, L. : Constraining surface emissions of air pollutants using inverse modelling : method intercomparison and a new two-step two-scale regularization approach, Tellus B, 63, 360–370, doi :10.1111/j.1600-0889.2011.00529.x, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.2011.00529.x/abstract, 2011.

Sciare, J., d'Argouges, O., Zhang, Q. J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M., and Sanchez, O. : Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime : contribution of regional versus continental emissions, Atmos. Chem. Phys., 10, 11 987–12 004, doi :10.5194/acp-10-11987-2010, URL http://www.atmos-chem-phys.net/10/11987/2010/, 2010.

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., and Gros, V. : Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 116, D22 203, doi :10.1029/2011JD015756, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2011JD015756/abstract, 2011.

Seto, K. C. and Dhakal, S. : Chapter 12 : Human Settlements, Infrastructure, and Spatial Planning, Tech. rep., USA, 2014.

SETRA : Emissions routières de polluants atmosphériques : courbes et facteurs d'influence, Tech. rep., URL http://catalogue.setra.fr/documents/Cataloguesetra/0005/Dtrf-0005666/DT5666.pdf, 2009.

Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., and Cass, G. R. : Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, Atmospheric Environment, 33, 173–182, doi :10.1016/S1352-2310(98)00145-9, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231098001459, 1999.

Stohl, A., Burkhart, J., Eckhardt, S., Hirdman, D., and Sodemann, H. : An integrated internet-based system for analyzing the influence of emission sources and atmospheric transport on measured concentrations of trace gases and aerosols, Tech. rep., NILU, Norway, 2007.

Tans, P. P. and Keeling, R. : Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, URL http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html#mlo, 2015.

Touaty, M. and Bonsang, B. : Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, Atmospheric Environment, 34, 985–996, doi :10.1016/S1352-2310(99)00195-8, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099001958, 2000.

Turnbull, J. C., Karion, A., Fischer, M. L., Faloona, I., Guilderson, T., Lehman, S. J., Miller, B. R., Miller, J. B., Montzka, S., Sherwood, T., Saripalli, S., Sweeney, C., and Tans, P. P. : Assessment of fossil fuel carbon dioxide and other anthropogenic trace gas emissions from airborne measurements over Sacramento, California in spring 2009, Atmos. Chem. Phys., 11, 705–721, doi :10.5194/acp-11-705-2011, URL http://www.atmos-chem-phys.net/11/705/2011/, 2011.

Turnbull, J. C., Sweeney, C., Karion, A., Newberger, T., Lehman, S. J., Tans, P. P., Davis, K. J., Lauvaux, T., Miles, N. L., Richardson, S. J., Cambaliza, M. O., Shepson, P. B., Gurney, K., Patarasuk, R., and Razlivanov, I. : Toward quantification and source sector identification of fossil fuel CO2 emissions from an urban area : Results from the INFLUX experiment, Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 120, 2014JD022 555, doi :10.1002/2014JD022555, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014JD022555/abstract, 2015a.

Turnbull, J. C., Zondervan, A., Kaiser, J., Norris, M., Dahl, J., Baisden, T., and Lehman, S. : High-Precision Atmospheric 14CO2 Measurement at the Rafter Radiocarbon Laboratory, Radiocarbon, 57, 377–388, doi :10.2458/azu_rc.57.18390, URL https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/18390, 2015b.

UN : World Urbanization Prospects : The 2011 Revision,, Tech. Rep. ESA/P/WP/224, United Nations, URL http://esa.un.org/unup/Documentation/highlights.htm, 2012.

UN : Concise Report on the World Population Situation in 2014, Tech. Rep. ST/ESA/SER.A/354, United Nations, URL http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/trends/Concise%20Report%20on%20the%20World%20Population%20Situation%202014/en.pdf, 2014a.

UN : World Urbanization Prospects : The 2014 Revision, Tech. Rep. ST/ESA/SER.A/352, United Nations, URL http://esa.un.org/unpd/wup/Highlights/WUP2014-Highlights.pdf, 2014b.

UNEP : The Emissions Gap Report 2013, Tech. rep., Unied Nations Environment Programs, Nairobi, URL http://www.unep.org/pdf/UNEPEmissionsGapReport2013.pdf, 2013.

USCB : World Population Clock - U.S. Departement of Commerce, URL http://www.census.gov/popclock/, 2015.

Vandenberg, J. J. : The role of air quality management programs in improving public health : A brief synopsis, Journal of Allergy and Clinical Immunology, 115, 334–336, doi :10.1016/j.jaci.2004.11.038, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0091674904031161, 2005.

Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., and Valli, G. : A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy, Atmospheric Environment, 42, 2240–2253, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.11.039, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007010904, 2008.

Vogel, F. : Implications for Deriving Regional Fossil Fuel CO2 Estimates from Atmospheric Observations in a Hot Spot of Nuclear Power Plant 14CO2 Emissions, Radiocarbon, 55, doi :10.2458/azu_js_rc.55.16347, URL https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16347, 2013.

Vogel, F. R., Hammer, S., Steinhof, A., Kromer, B., and Levin, I. : Implication of weekly and diurnal 14C calibration on hourly estimates of CO-based fossil fuel CO2 at a moderately polluted site in southwestern Germany, Tellus B, 62, 512–520, doi :10.1111/j.1600-0889.2010.00477.x, URL http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.2010.00477.x/abstract, 2010.

Vollmer, M. K., Juergens, N., Steinbacher, M., Reimann, S., Weilenmann, M., and Buchmann, B. : Road vehicle emissions of molecular hydrogen (H2) from a tunnel study, Atmospheric Environment, 41, 8355–8369, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.06.037, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007005729, 2007.

Vollmer, M. K., Walter, S., Bond, S. W., Soltic, P., and Röckmann, T. : Molecular hydrogen (H2) emissions and their isotopic signatures (H/D) from a motor vehicle : implications on atmospheric H2, Atmos. Chem. Phys., 10, 5707–5718, doi :10.5194/acp-10-5707-2010, URL http://www.atmos-chem-phys.net/10/5707/2010/, 2010.

Weilenmann, M., Favez, J.-Y., and Alvarez, R. : Cold-start emissions of modern passenger cars at different low ambient temperatures and their evolution over vehicle legislation categories, Atmospheric Environment, 43, 2419–2429, doi :10.1016/j.atmosenv.2009.02.005, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009001174, 2009.

Weingartner, E., Keller, C., Stahel, W. A., Burtscher, H., and Baltensperger, U. : Aerosol emission in a road tunnel, Atmospheric Environment, 31, 451–462, doi :10.1016/S1352-2310(96)00193-8, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096001938, 1997.

Widory, D. and Javoy, M. : The carbon isotope composition of atmospheric CO2 in Paris, Earth and Planetary Science Letters, 215, 289–298, doi :10.1016/S0012-821X(03)00397-2, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X03003972, 2003.

WMO-GAW : 17th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2013), GAW Report vol. 213, World Meteorological Organization, URL http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_213_web.pdf, 2014.

Xueref-Remy, I., Dieudonné, E., Bréon, F., Broquet, G., Ammoura, L., Cellier, P., Chevallier, F., Ciais, P., Gibert, F., Lac, C., Lopez, M., Massad, R., Masson, V., Perrussel, O., Puygrenier, V., Schmidt, M., Thiruchitampallam, B., and Viovy, N. : Assessing CO2 emissions of Paris megacity from observations, inventories and inverse modeling within the CO2-Megaparis and CarboCount projects, AGU Fall Meeting Abstracts, 51, 05, URL http://adsabs.harvard.edu/abs/2013AGUFM.A51J..05X, 2013.

Yoshida, H., Mønster, J., and Scheutz, C. : Plant-integrated measurement of greenhouse gas emissions from a municipal wastewater treatment plant, Water Research, 61, 108–118, doi :10.1016/j.watres.2014.05.014, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414003595, 2014.

Yver-Kwok, C. E., Müller, D., Caldow, C., Lebègue, B., Mønster, J. G., Rella, C. W., Scheutz, C., Schmidt, M., Ramonet, M., Warneke, T., Broquet, G., and Ciais, P. : Methane emission estimates using chamber and tracer release experiments for a municipal waste water treatment plant, Atmos. Meas. Tech. Discuss., 8, 2957–2999, doi :10.5194/amtd-8-2957-2015, URL http://www.atmos-meas-tech-discuss.net/8/2957/2015/, 2015.

Zhang, X. and Schreifels, J. : Continuous emission monitoring systems at power plants in China : Improving SO2 emission measurement, Energy Policy, 39, 7432–7438, doi : 10.1016/j.enpol.2011.09.011, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421511007002, 2011.

Zhang, Y., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., and Edney, E. O. : Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers, Atmospheric Environment, 43, 5567–5574, doi :10.1016/j.atmosenv.2009.02.047, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009001666, 2009.

Annexes

ANNEXE

A

Profil de sources de Composés Organiques Volatils

L'étude de Gaimoz et al. (2011) a établi des profils pour les sources des COV à partir de l'analyse de mesures acquises au printemps 2010 (campagne MEGAPOLI en Mai-Juin 2010). Ces profils sont représentés sur la figure A.2.

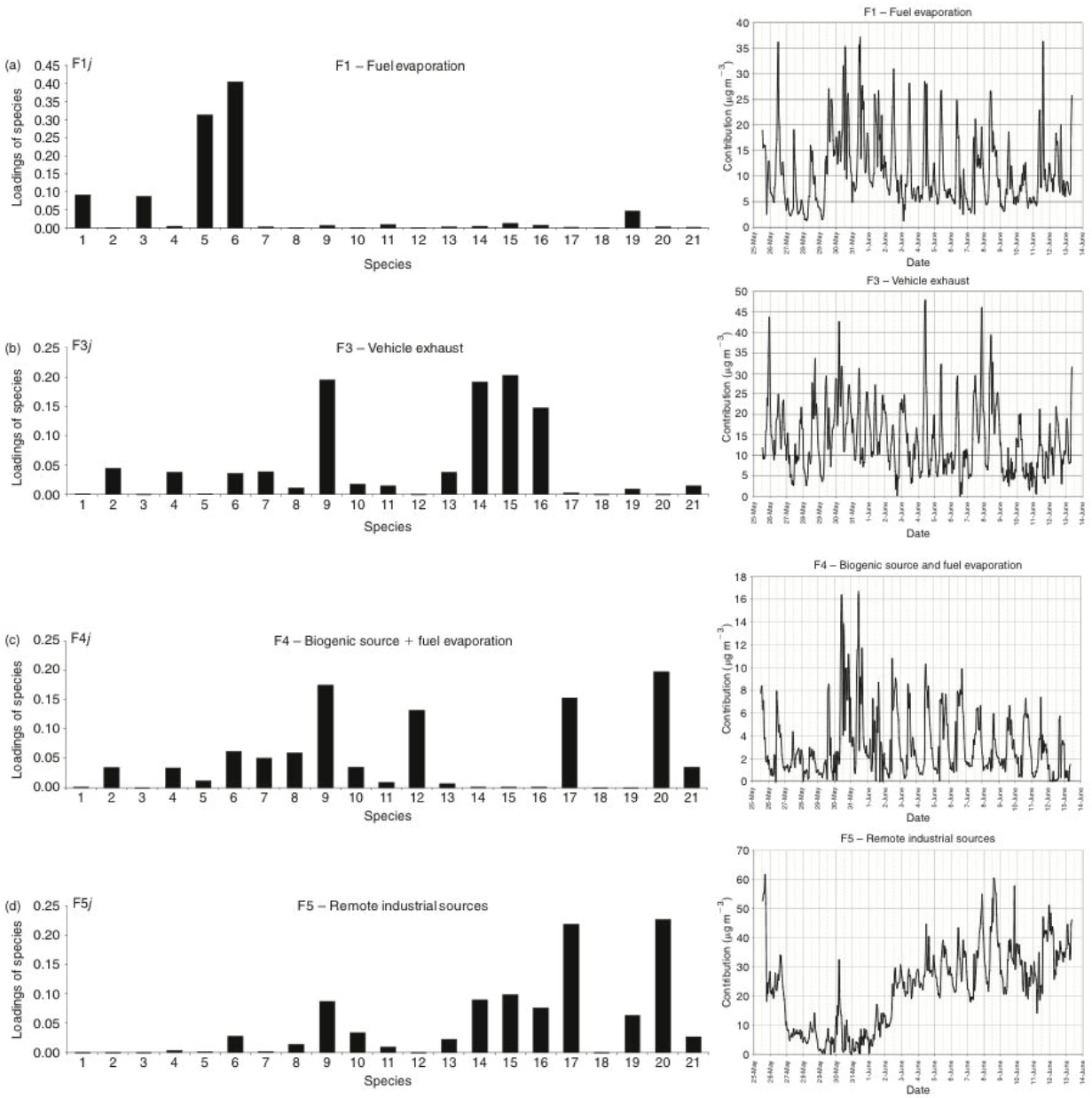


FIGURE A.1: Profil de composition des sources des composés organiques volatils. (tiré de Gaimoz et al., 2011).

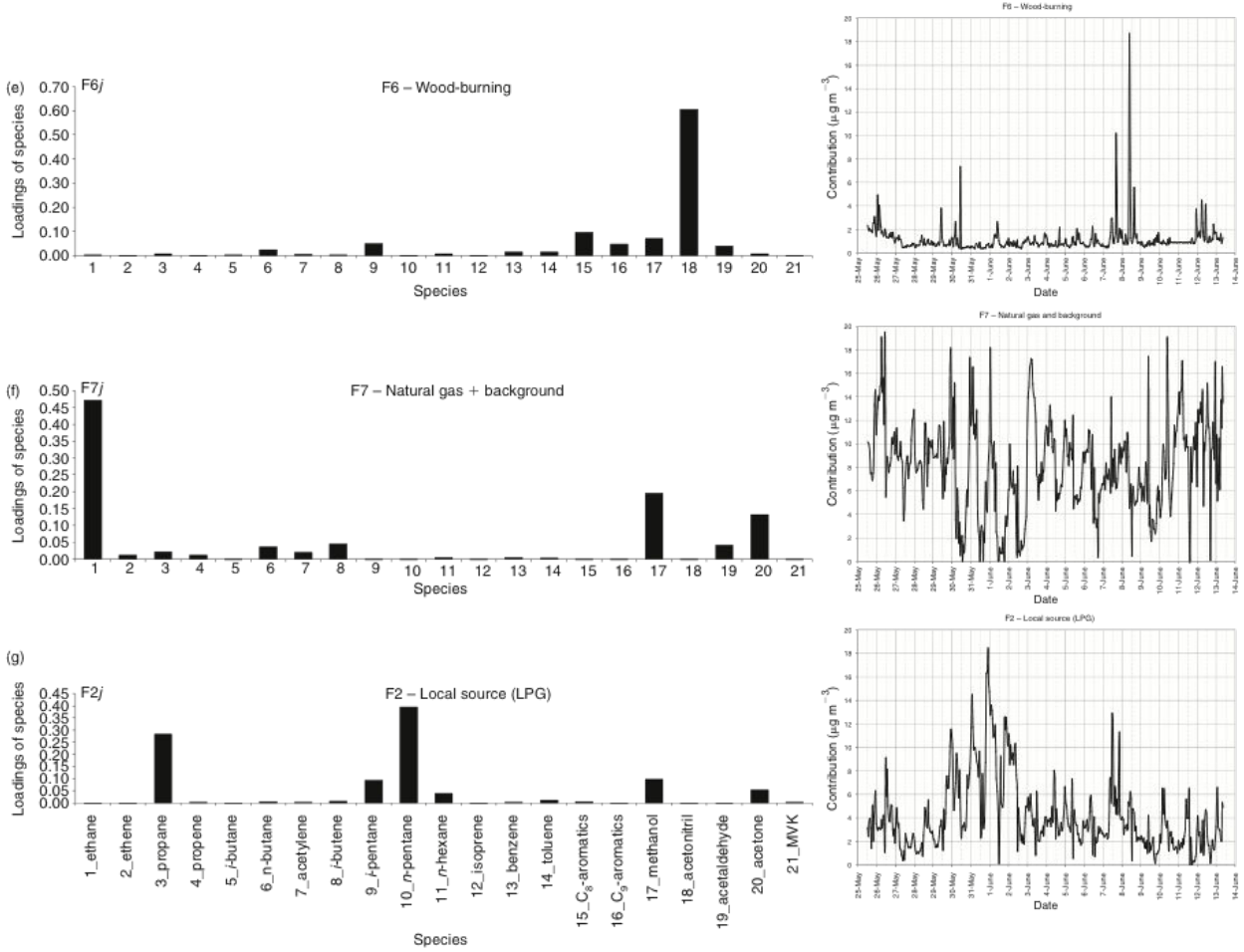


FIGURE A.2: Profil de composition des sources des composés organiques volatils. (tiré de Gaimoz et al., 2011).

ANNEXE

B

Les isotopes du carbone du CO_2 pour l'étude des émissions urbaines - Études de sensibilité des résultats

Les résultats présentés dans le chapitre VIII ont été obtenus en utilisant le flacon contenant la plus petite concentration de CO comme signal de fond pour la teneur isotopique $\Delta^{14}CO_2$ et en supposant qu'aucune contamination n'avait affecté nos mesures. Nous avons testé l'influence des mesures acquises à Jungfraujoch comme signal de fond sur les contributions fossile/biogénique déterminées. Nous avons aussi testé l'impact d'une sélection de points particulière pour mettre en évidence une éventuelle contamination par le site de La Hague. Les résultats de ces différents tests sont présentés dans cette annexe.

Contributions d'origine fossile et biogénique du CO_2

Pour présenter les résultats concernant la partition fossile/biogénique du CO_2 mesuré à Jussieu sans mettre de côté une possible contamination, nous avons effectué différents tests et appliqué la méthode en sélectionnant les points utilisés pour le calcul des contributions : (i) tous les points sont conservés et (ii) deux points, période pendant laquelle nous avons soupçonné une éventuelle contamination (20 novembre 2013 à 10h00 et 11h00 (TU)), sont exclus. Les résultats obtenus pour ces deux cas sont présentés dans le tableau B.1. D'après ce tableau, nous remarquons que la sélection de points n'a pas vraiment d'influence sur la partition fossile/biogénique lorsque le signal de fond a été défini à partir des données acquises à Jungfraujoch. Dans ce cas, les émissions à Paris pour notre journée de mesure sont issues à 85 $\pm$ 3 % de la combustion des combustibles fossiles, la part restante (15 $\pm$ 3%) étant attribuée à la biosphère. Cependant, comme nous l'avons dit dans le chapitre IV, cette définition du signal de fond n'est pas forcément satisfaisante lorsqu'il s'agit de s'intéresser au signal urbain mais nous avons choisi de la présenter car cette configuration est régulièrement adoptée dans la littérature. Dans le cas d'utilisation de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO en tant que fond, les résultats de contribution dépendent fortement de la sélection de points effectuée. En conservant tous les points de la série, la partition fossile/biogénique trouvée est très proche de celle obtenue avec le choix des mesures à Jungfraujoch comme signal de fond. Ce point appuie l'argument de non contamination de nos mesures car si c'était le cas, les contributions d'origine fossile et d'origine biogénique seraient modifiées par les apports

TABLE B.1: Contributions d'origine fossile ($CO_{2,ff}$) et biogénique ($CO_{2,bio}$) des émissions de CO_2 indiquées en fonction du signal de fond et de la sélection des points de mesure considérés.

	Signal de fond défini à partir des mesures à Jungfraujoch		**Signal de fond défini à partir de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO**	
	Option (i)	Option (ii)	Option (i)	Option (ii)
$CO_{2,ff}$ (ppm)	15,79	16,15	8,41	8,81
$CO_{2,ff}$ (%)	82	87	81	99.72
$CO_{2,bio}$ (ppm)	3,35	2,35	1,99	0,02
$CO_{2,bio}$ (%)	18	13	19	0.28

de La Hague lorsque sont considérées les masses d'air à l'échelle continentale. En revanche, retirer deux (option (ii)) a une forte influence sur les résultats obtenus et dans ce cas, le CO_2 semble être entièrement d'origine fossile. Or, d'après l'étude de Bréon et al. (2015), les flux d'origine biogénique ne sont pas nuls à cette époque de l'année (même s'ils sont faibles). De plus, la contribution biogénique prend aussi en compte la respiration humaine qui, d'après l'étude de Lopez et al. (2013), représente la moitié des émissions d'origine biogénique. Au vu de l'importance de la population de l'agglomération parisienne, une contribution d'origine biogénique nulle pour les émissions de CO_2 n'est pas pertinente.

Partition de la contribution d'origine fossile en chacun des combustibles fossiles

L'analyse des mesures de $\delta^{13}CO_2$, via l'analyse des graphiques de Keeling, permet de séparer les contributions des différents combustibles fossiles. Nous avons effectué ces calculs pour les différentes options présentées dans la section B. Les différents résultats sont présentés dans le tableau B.2.

La sélection des points n'a aucune influence sur les résultats lorsque le signal de fond est défini à partir de l'échantillon contenant la plus petite concentration de CO. En revanche, il y a 30% de différence entre les deux options lorsque le signal de fond est défini à partir des mesures acquise à Jungfraujoch. Dans ce cas, le signal fossile local peut être noyé dans le signal fossile continental et finalement, retirer deux points de la série (qui en contient une dizaine) a un fort impact.

Détermination des rapports entre les espèces co-émises et la part fossile du CO_2

Les rapports entre les espèces co-émises et la contribution fossile de CO_2 dérivée des mesures en radiocarbone sont utilisés comme référence dans de nombreuses études, dont la nôtre dans laquelle ils permettent d'étalonner les méthodes que nous avons développées.

TABLE B.2: Répartitions pétrole/gaz naturel (en %) obtenues pour notre étude en fonction du signal de fond et de la sélection des points de mesure considérés.

	Signal de fond défini à partir des mesures à Jungfraujoch		**Signal de fond défini à partir de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO**	
	Option (i)	Option (ii)	Option (i)	Option (ii)
Pétrole (%)	57	39	56	55
Gaz naturel(%)	43	61	44	45

Nous avons alors calculé ces différents rapports en fonction des différentes options présentées dans cette annexe. Tous les rapports sont répertoriés dans le tableau B.3.

Les espèces les mieux corrélées au $CO_{2,ff}$, et qui sont fortement impliquées dans la méthode présentée dans le chapitre VIII, le sont quelle que soit l'option envisagée. Les rapports obtenus dans chacune des configurations sont plutôt proches, avec moins de 20% de différence. Finalement, la définition du signal de fond et la sélection des points ne semblent pas avoir d'influence sur les corrélations entre espèces et les rapports au $CO_{2,ff}$.

TABLE B.3: Rapports entre les espèces co-émises et $CO_{2,ff}$ pour les mesures acquises lors de la journée de prélèvement de flacons à Jussieu lors de la campagne Multi-CO_2 et coefficient de détermination associé en fonction du signal de fond et de la sélection des points de mesure considérés. Les nombres mentionnés après le signe $\pm$ correspondent à une incertitude de 1σ. Le rapport mettant en jeu ΔCO est exprimé en ppb.ppm^{-1}, tous les autres sont en ppt.ppm^{-1}.

	Signal de fond défini à partir des mesures à Jungfraujoch		**Signal de fond défini à partir de l'échantillon contenant la plus petite concentration en CO**	
$R_{espèce/CO_{2,ff}}$	Option (i)	Option (ii)	Option (i)	Option (ii)
ΔCO	$8,09 \pm 2,74$ (r^2=0,85)	$8,08 \pm 3,26$ (r^2=0,86)	$8,80 \pm 3,20$ (r^2=0,86)	$8,82 \pm 4,08$ (r^2=0,86)
ΔAcétylène	$67,83 \pm 32,30$ (r^2=0,75)	$68,01 \pm 35,01$ (r^2=0,75)	$85,96 \pm 25,50$ (r^2=0,90)	$87,50 \pm 27,10$ (r^2=0,91)
ΔBenzène	$-1,22 \pm 7,44$ (r^2=0,02)	$-1,18 \pm 9,14$ (r^2=0,02)	$-0,89 \pm 9,44$ (r^2=0,01)	$-0,77 \pm 12,40$ (r^2=0,005)
ΔÉthylène	$74,34 \pm 30,9$ (r^2=0,82)	$74,77 \pm 33,2$ (r^2=0,87)	$87,53 \pm 30,6$ (r^2=0,89)	$89,39 \pm 29,5$ (r^2=0,95)
Δi-butane	$62,43 \pm 46,2$ (r^2=0,51)	$63,82 \pm 52,82$ (r^2=0,54)	$68,28 \pm 56,9$ (r^2=0,49)	$72,48 \pm 66,10$ (r^2=0,54)
Δi-pentane	$33,93 \pm 16,2$ (r^2=0,71)	$34,12 \pm 18,8$ (r^2=0,72)	$37,10 \pm 19,5$ (r^2=0,71)	$37,74 \pm 23,60$ (r^2=0,72)
Δn-butane	$122,72 \pm 96,6$ (r^2=0,49)	$125,21 \pm 111,00$ (r^2=0,51)	$136,03 \pm 119,00$ (r^2=0,47)	$143,85 \pm 140,00$ (r^2=0,51)
Δn-pentane	$21,49 \pm 8,68$ (r^2=0,83)	$22,35 \pm 8,55$ (r^2=0,90)	$21,54 \pm 8,79$ (r^2=0,83)	$22,52 \pm 8,59$ (r^2=0,90)
ΔToluène	$1,31 \pm 32,00$ (r^2=0,001)	$1,45 \pm 38,00$ (r^2=0,001)	$3,78 \pm 39,60$ (r^2=0,006)	$4,42 \pm 49,20$ (r^2=0,008)

ANNEXE

C Acronymes et notations courantes

TABLE C.1: Acronymes et abréviations utilisés dans ce mémoire de thèse

Acronyme	**Signification**
AASQA	Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
AIE	Agence Internationale de l'Énergie
AMS	Accelerated Mass Spectroscopy
ANR	Agence Nationale de la Recherche
CCNUCC	Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Renouvelables
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
COV	Composé Organique Volatil
CRDS	Cavity-Ring Down Spectroscopy
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
FLEXPART	FLEXible PARTicle dispersion model
GC-FID	Gas Chromatograph equipped with a Flame Ionisation Detector
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
ICOS	Integrated Carbon Observing System
IPSL	Institut Pierre Simon Laplace
LAURE	Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie
LHVP	Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
MACC	Monitoring Atmospheric Composition and Climate
MEGAPOLI	Megacities : Emissions, urban, regional ang Global Atmopsheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation project
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NOAA	National Ocean and Atmosphere Administration

NOAA/ESRL	NOAA Earth System Research Laboratory
OMM	Organisation Météorologique Mondiale
PMF	Positive Matrix Factorisation
PRQA	Plans Régionaux pour la Qualité de l'Air
UPMC	Université Pierre et Marie Curie
UVSQ	Université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines
VOC	Volatile Organic Compound
WMO	World Meteorological Organization

TABLE C.2: Notations scientifiques.

Notation	**Signification**
CH_4	méthane
CO	monoxyde de carbone
CO_2	dioxyde de carbone
COV	Composés Organiques Volatils
NOx	famille des oxydes d'azotes (NO + NO_2)
UV	ultra-violet
Pg	pétagramme $1\,\text{Pg} = 10^{15}\,\text{g}$
Tg	téragramme $1\,\text{Tg} = 10^{12}\,\text{g}$
ppb	*part per billion*, partie par milliard $1\,\text{ppb} = 10^{-9}$
ppm	*part per million*, partie par million $1\,\text{ppb} = 10^{-6}$

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences de l'environnement d'île-de-France (SEIF)

Titre : Vers une quantification des secteurs d'émission de CO_2 de l'agglomération parisienne

Mots clés : Paris, gaz à effet de serre, COV, isotopes, sectorisation des émissions, inventaire d'émission

Résumé : En réponse aux changements climatiques avérés et à une qualité de l'air qui se dégrade, la quantification des émissions de gaz à effet de serre et des polluants atmosphériques des régions urbanisées suscite un intérêt croissant. La meilleure description des émissions anthropiques actuellement disponible est proposée par les inventaires d'émission. Mais leurs estimations, fournies par secteur, reposent sur la combinaison de données d'activité et de facteurs d'émission déterminés sur bancs d'essai et qui ne représentent pas forcément bien les conditions réelles d'émission.
Paris, en tant que 3^{e} mégapole européenne, se place dans ce contexte et nous avons choisi d'utiliser des méthodes reposant sur l'acquisition de mesures *in situ* en région parisienne pour caractériser le signal urbain et vérifier les estimations de l'inventaire régional haute résolution d'Airparif. Les méthodes mises en place dans ce travail de thèse reposent sur l'utilisation conjointe de différents traceurs atmosphériques (CO, NO_x, COV). En effet, ils sont co-émis au CO_2 lors des processus de combustions incomplètes dans des proportions supposées caractéristiques du secteur d'émission. Les rapports de concentration entre les différentes espèces co-émises sont donc un outil de choix pour cette étude.
Nous avons alors développé différentes méthodes d'évaluation de ces rapports pour caractériser les émissions pour l'une des sources prédominantes de CO_2 à Paris (le trafic routier) ou dans le panache parisien. Les variabilités spatiale et saisonnière des rapports ont notamment pu être étudiées et les conclusions obtenues n'étaient pas forcément référencées dans les estimations des inventaires ou d'études antérieures. Nous avons comparé nos résultats aux estimations fournies par l'inventaire le plus récent d'Airparif qui apparait généralement surestimer ces rapports. Enfin, nous avons combiné les résultats de l'approche multi-espèces à ceux fournis par l'analyse des isotopes du carbone dans le CO_2 (souvent utilisés comme référence pour l'étude des émissions anthropiques). D'après leur analyse, les émissions de CO_2 à Paris sont majoritairement d'origine fossile (81 %) et l'utilisation des combustibles fossiles est répartie quasi équitablement. Finalement, l'accord satisfaisant trouvé entre les deux démarches (multi-espèces et isotopique) a permis d'affirmer leur pertinence pour l'étude des signaux urbains moyens.

Title : Towards a quantification of the CO_2 emission sectors of the Paris megacity

Keywords : Paris, greenhouse gases, VOCs, isotopes, emission sectors, emission inventory

Abstract : In response to changing air quality and climate, there is a growing interest in quantifying emissions of atmospheric pollutants and greenhouse gases from urban areas. Currently emission inventories provide the most detailed description of anthropogenic emissions. However, their estimates rely on the combination of activity proxies and emission factors for individual source sectors calibrated for benchmarck situations that may significantly differ from real conditions.
Paris, the third largest megacity in Europe, can be considered in this context. We used methods based on *in situ* measurements in this region to characterise the urban signal and independently assess the latest estimates from the regional inventory. The methods we developed rely on the joint analysis of atmospheric tracers (CO, NO_x, VOCs) which are co-emitted with CO_2 during incomplete combustion processes in ratios that are characteristic of each emission sector. These ratios between co-emitted species are thus an appropriate tool to study the urban signal.
During this PhD, we developed several methods to evaluate the ratios using measurements for a major CO_2 emission source in Paris (road traffic) or for measurements acquired in the urban atmosphere. We revealed spatial and seasonal variabilities in these ratios and the main conclusions were not necessarily in complete accordance with the ones from inventories or previous studies. We also compared our results to the estimates provided by the latest regional inventory, which appears to overestimate them in most cases. Finally, we combined the results obtained with the multi-species analysis to the ones provided by isotopic analyses (which are often used as a reference to study anthropogenic emissions). According to the analyses of these measurements, CO_2 emissions in Paris came mostly from combustion of fossil fuels (81 %) and the use of each fossil fuel is almost equally distributed. Finally, the satisfactory agreement found between the two approaches (multi-species and isotopic one) confirmed their relevance for the analysis of mean urban signals.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France