

06 SEPTEMBRE 2019



Mesurer · Accompagner · Informer



Provence - Alpes - Côte d'Azur

ESTIMATION DE L'IMPACT DES ÉMISSIONS PORTUAIRES SUR LE CENTRE-VILLE D'AJACCIO

SAISON ESTIVALE 2018

NICOLAS BRUN

QUALITAIR CORSE

Lieu-dit LERGIE | RT 50 |

20 250 CORTE



En France, depuis 1996, la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie de 1996 (dite loi LAURE) reconnaît à chacun le droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé et préconise une surveillance de la qualité de l'air sur l'ensemble du territoire national ainsi qu'une information du public. Ces deux actions sont mises en œuvre via le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air qui comprend trois acteurs : le ministère en charge de l'Environnement, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) et le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) qui est un groupement d'intérêt scientifique de l'INERIS, du Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) et de l'IMT Lille Douai. À ce jour, il existe 19 AASQA sur tout le territoire français qui sont représentées sur la figure 1. Au niveau national ces associations sont représentées par la Fédération Atmo France et coordonnées par le LCSQA qui assure le rôle de référent technique.

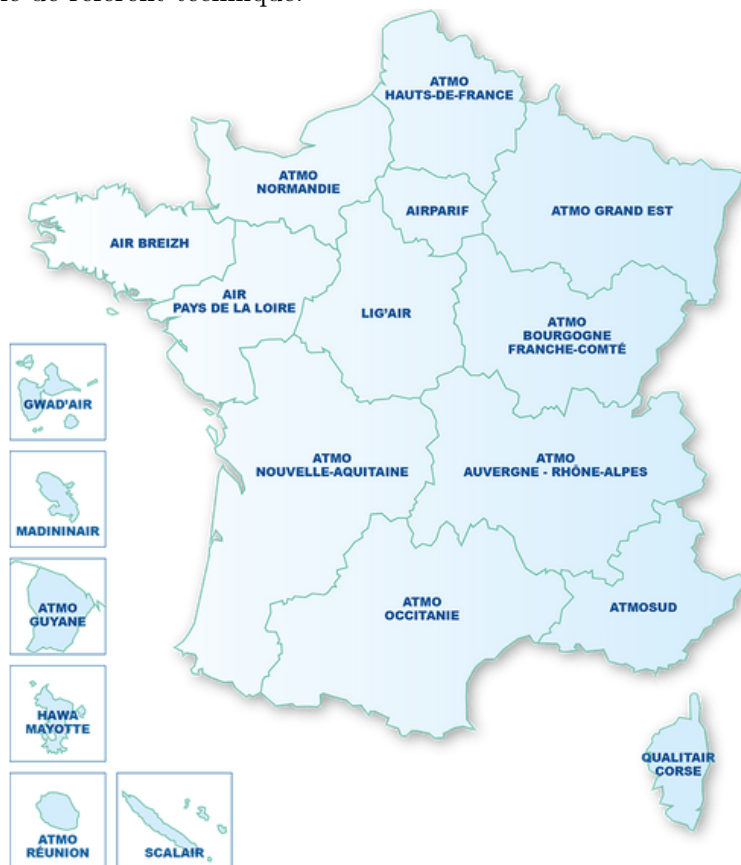


FIGURE 1 – Carte des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)

AtmoSud et Qualitair Corse sont les ASQAA respectivement de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur et de la région de la Corse. Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air remplissent une mission d'intérêt public et ont quatre objectifs principaux. En premier lieu, elles surveillent et prévoient la qualité de l'air par le biais de mesures, de modélisations et d'inventaires d'émissions. Elles informent et sensibilisent la population et les acteurs locaux, accompagnent les décideurs par l'évaluation des actions de lutte contre la pollution de l'air et de réduction de l'exposition des populations. Enfin, elles améliorent les connaissances des polluants atmosphériques et de la qualité de l'air. Le territoire français est ainsi couvert par un réseau de stations de mesures qui sont implantées dans des lieux représentatifs des différents types d'exposition à la pollution atmosphérique. On dénombre un total d'environ 1900 analyseurs répartis sur 670 stations de mesures et le dispositif est complété par des stations mobiles ainsi que par des campagnes de mesures temporaires.

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités	2
1.1 Les aérosols	2
1.2 Effluents gazeux	3
1.3 Les émissions du transport maritime	5
2 Matériel et méthode	6
2.1 Situation géographique	6
2.2 Situation météorologique	7
2.3 Instrumentation	8
2.3.1 Phase particulaire	8
2.3.2 Phase gazeuse	10
2.3.3 Paramètres météorologique	12
3 Résultats	12
3.1 Effluents gazeux	12
3.2 Particules	19
3.3 Discussion	24
Conclusion et perspectives	25
Références	26

Introduction

Un aérosol est un ensemble de particules solides ou liquides, d'une substance chimique ou d'un mélange complexe de plusieurs composés, en suspension dans un milieu gazeux. Ils peuvent être d'origine anthropique ou naturelle. Les aérosols anthropiques sont connus pour avoir des effets néfastes sur la santé humaine et jouent également un rôle important et encore mal compris dans les changements climatiques en cours en raison à la fois de leurs effets directs sur l'équilibre radiatif terrestre mais aussi à travers leurs effets indirects sur la formation des nuages [1]. La pollution atmosphérique est ainsi qualifiée de cancérogène depuis décembre 2013 par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et les particules atmosphériques constituent dès lors un important problème transfrontalier au même titre que l'ozone troposphérique, les oxydes d'azote ou encore le dioxyde de soufre [2]. L'impact de la pollution particulaire sur la santé humaine et sur le climat dépend à la fois de la taille et de la concentration des particules mais aussi en particulier de leur composition chimique. La problématique des particules atmosphériques est ainsi très complexe car leurs propriétés physico-chimiques sont fortement affectées par leur taille, forme et composition, elles-mêmes très variables et certaines connaissances sur la formation et l'évolution de ces particules ainsi que sur la durée de vie et le transport de ces dernières restent à découvrir.

La surveillance de la qualité de l'air a cependant considérablement évolué d'un point de vue technique ces dernières années et plusieurs méthodes et instruments ont été développés pour mesurer la composition et/ou la concentration (en nombre ou en masse) des particules en fonction d'une certaine gamme de taille. Les organismes de surveillance de la qualité de l'air doivent maintenir leur activité à la pointe des technologies de surveillance environnementale car un réseau de mesure est essentiel pour appréhender les problèmes de pollution et définir les actions appropriées pour préserver la santé publique et l'environnement. C'est dans ce contexte que Qualitair Corse s'est dotée d'un ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) co-financé par le LSCE-CEA ainsi que par la région Corse et a mené une première campagne de mesures des niveaux de pollution imputables au trafic portuaire à Bastia. En effet, depuis 2016 la problématique des émissions portuaires a été intégrée au Programme Régional de la Surveillance de la Qualité de l'Air (PRSQA) de la région Corse. Cette première étude, s'étant déroulée durant la période estivale de 2017, a permis d'avoir une vision de la qualité de l'air au moment où le trafic maritime est à son apogée. C'est à la suite de cette étude qu'une seconde campagne de mesure a été réalisée à proximité du port d'Ajaccio au cours de l'été 2018.

L'ACSM est un instrument qui a été développé par la société Aerodyne dans le but de caractériser la composition chimique des particules submicroniques (particules de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ ou PM_{10}) non réfractaires (c'est-à-dire vaporisables à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide) soit principalement les composés organiques, les sulfates, les nitrates, l'ammonium et les chlorures. La fraction réfractaire (c'est-à-dire non vaporisable) est principalement le carbone suie pour les particules submicroniques avec dans une moindre mesure certains éléments traces métalliques qui sont généralement mesurés avec d'autres instruments complémentaires. Ces derniers représentent un support d'adsorption des composés non réfractaires ou semi-volatiles détectables par l'ACSM.

La composition chimique des particules atmosphériques permet de renseigner sur leur origine, leurs mécanismes de formation et transformation, sur leur degré d'oxydation et par conséquent sur leur degré de toxicité. Il s'agit ainsi d'importantes informations à considérer dans le but de caractériser et d'identifier les différents émetteurs, permettant à terme d'élaborer des stratégies de réduction adaptées et propres à chaque source.

1 Généralités

1.1 Les aérosols

Les aérosols peuvent être distingués selon plusieurs critères : leur source, leur gamme de taille ou encore leur composition chimique. Les sources des aérosols peuvent être d'origine naturelle (éruptions volcaniques, embruns marins, particules désertiques...) ou bien anthropique (résultant de combustion, de processus industriels...). La principale source d'aérosols anthropiques est la combustion d'énergies fossiles (trafic routier, chauffage domestique...). Les combustions d'hydrocarbures avec des teneurs en soufre, liées au trafic maritime ainsi qu'aux industries, sont sources de carbone suie, de composés organiques, de sulfates et de nitrates [3]. L'ammonium est principalement originaire des activités agricoles, et notamment de l'épandage d'engrais azotés, mais aussi du principe de réduction catalytique sélective des nitrates déployé dans le système de dépollution de certains véhicules diesel [4]. De manière globale, la grande majorité des émissions totales de particules en masse est d'origine naturelle, cette proportion est variable selon la position géographique, l'environnement et la saison. Cependant, si on considère uniquement les plus petites particules, la tendance s'inverse : l'essentiel des particules fines est d'origine anthropique [5].

Les aérosols sont également caractérisés par la gamme de taille de leur diamètre aérodynamique : on parle ainsi de particules ultrafines ($d_a < 100$ nm ou $PM_{0,1}$), particules submicroniques ($d_a < 1$ μ m ou PM_1), particules fines ($d_a < 2.5$ μ m ou $PM_{2,5}$) et de particules grossières ($d_a < 10$ μ m ou PM_{10}). Les particules les plus grosses sont rapidement évacuées de l'atmosphère par sédimentation. À l'inverse, les plus petites particules ($PM_{2,5}$ et PM_1) possèdent des vitesses de sédimentation plus faibles et peuvent ainsi être transportées sur de longues distances et subir des transformations physico-chimiques [6]. On distingue donc également les particules primaires, originellement sous forme solide ou liquide et qui sont émises telles quelles, des particules secondaires formées par nucléation ou ayant subi des transformations physico-chimiques dans l'atmosphère suite à des réactions chimiques [7].

Les mesures granulométriques ont permis de mettre en évidence une distribution de la taille des particules selon trois modes [8]. Les plus petites particules (autour de 10 nm) sont les plus nombreuses et sont créées par nucléation c'est-à-dire par conversion à partir d'une phase gazeuse. Cette nucléation peut être homogène (purement gazeuse) ou bien hétérogène sur un support physique tel que des clusters préexistants ou des ions. Ce processus est suivi d'un mode d'accumulation qui possède la plus longue durée de vie dans l'atmosphère, où la taille de la particule augmente jusqu'à une centaine de nanomètres par des phénomènes de coagulation et de condensation. Enfin, le mode particule grossière concerne essentiellement des particules primaires, de tailles micrométriques, qui sont généralement formées par des processus de type mécanique (érosion, frottement...). La distribution granulométrique des particules de l'air ambiant peut s'étaler sur deux ou trois modes en fonction des sources d'émission et des mécanismes physico-chimiques qui régissent son évolution dans l'atmosphère.

Les concentrations moyennes des particules au niveau de la troposphère en masse et en nombre sont respectivement de l'ordre de 10^2 - 10^5 $\#/cm^3$ et de 1-100 μ g/ m^3 [9]. Ces concentrations sont fonction de la position géographique, de la saison ainsi que des conditions météorologiques. Les concentrations en nombre de particules ne peuvent cependant pas être corrélées aux concentrations en masse en raison des particules ultrafines, très importantes en nombre mais qui n'affectent que très peu la masse totale.

Les particules les plus grosses (diamètre $> 2,5 \mu\text{m}$) n'ont qu'un faible impact sur la santé car elles se déposent très rapidement sur le sol ou sont arrêtées au niveau des voies respiratoires supérieures. Les particules fines ($\text{PM}_{2,5}$) et très fines (PM_1 et $\text{PM}_{0,1}$) pénètrent, quant à elles, plus ou moins profondément dans le système respiratoire selon leur taille [10]. Les plus petites peuvent être acheminées au niveau des alvéoles pulmonaires et s'introduire jusqu'aux vaisseaux sanguins. L'exposition aux particules fines contribue ainsi au développement de maladies chroniques telles que des maladies cardiovasculaires, respiratoires ou encore neurologiques, et des cancers. Elle favorise également les troubles de la reproduction, du développement de l'enfant et aggrave les symptômes de maladies chez des personnes souffrant de pathologies chroniques [11].

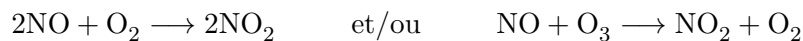
Dans le domaine de la qualité de l'air les valeurs réglementaires sont exprimées en masse par unité de volume ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et la réglementation française se fonde sur les directives européennes. Les $\text{PM}_{2,5}$ sont ainsi réglementées à une valeur limite pour la protection de la santé humaine de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle. Les PM_{10} sont quant à elles réglementées à une valeur limite de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle, et $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de trente-cinq jours par an [12]. Les PM_1 ne sont par contre pas réglementées mais représentent une composante importante et habituellement dominante des $\text{PM}_{2,5}$ [13].

1.2 Effluents gazeux

Les particules ne sont pas les seuls polluants atmosphériques réglementés et de nombreux gaz ont également des conséquences préjudiciables sur la santé humaine. Les principaux polluants gazeux réglementés et qui font l'objet d'un suivi régulier sont présentés ci-dessous.

Oxydes d'azote

La famille des oxydes d'azote regroupe principalement le dioxyde d'azote (NO_2) et le monoxyde d'azote (NO). Le NO est un gaz incolore qui n'est pas toxique pour l'homme aux concentrations présentes dans l'atmosphère et n'est donc pas réglementé. Le NO_2 est caractérisé par une couleur brune-rouge et peut, quant à lui, pénétrer profondément dans les voies respiratoires et ainsi avoir des effets néfastes sur la santé humaine. Ces gaz proviennent essentiellement de procédés fonctionnant à haute température, que ce soit par l'oxydation de l'azote présent dans le combustible ou par fixation de l'azote présent dans l'air à très hautes températures, et sont regroupés sous le terme NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Les phénomènes de combustion émettent généralement du NO dont une partie est oxydée en NO_2 directement dans la chambre de combustion et une autre partie poursuit son oxydation dans l'atmosphère selon les deux réactions suivantes :



Les NO_x jouent un rôle important dans la formation de l'ozone troposphérique, des pluies acides (sa réaction avec l'eau produit de l'acide nitrique HNO_3) ainsi que des aérosols secondaires (notamment les nitrates). Parmi les principaux secteurs émetteurs de NO_x le secteur routier est prépondérant et est suivi par l'industrie manufacturière ainsi que par le chauffage domestique [14]. Quelques sources naturelles telles que les éruptions volcaniques, orages et feux de forêts contribuent également aux émissions de NO_x . Les valeurs limites pour la protection de la santé humaine en dioxyde d'azote sont de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle et $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 18 heures par an [12].

Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre (SO_2) est un gaz incolore et fortement irritant pour les yeux et les voies respiratoires. Il est libéré dans l'atmosphère par de nombreux procédés industriels ainsi que par la combustion de certains charbons, pétroles et gaz naturels non désulfurés. Les émissions de dioxyde de soufre dépendent grandement de la teneur en soufre des combustibles consommés. Ce gaz est également émis de manière naturelle et en grande quantité lors des éruptions volcaniques. Le dioxyde de soufre contribue lui aussi à la formation d'aérosols atmosphériques (en particulier des sulfates) et des pluies acides (sa réaction avec l'eau produit de l'acide sulfurique H_2SO_4). À l'échelle de la Corse, les principales sources d'émissions sont la production d'énergie (via les centrales thermiques EDF), l'ensemble des transports (principalement le transport maritime) ainsi que le chauffage domestique dans une moindre mesure. Le SO_2 est réglementé à une valeur limite pour la protection de la santé humaine de $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 24 heures par an et à $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 3 jours par an [12].

Ozone

L'ozone (O_3) est un gaz quasiment incolore mais qui dégage une odeur caractéristique proche de celle de l'eau de Javel. Si à très haute altitude dans la stratosphère l'ozone absorbe la plus grande partie des rayonnements ultraviolets, protégeant ainsi la vie en surface, sa présence en concentration élevée dans les basses couches de la troposphère est nocive pour la santé humaine. Ce gaz entraîne notamment des irritations des yeux et de l'appareil respiratoire. L'ozone a également des effets phytotoxiques, altérant les principaux processus physiologiques des plantes et est susceptible de réduire significativement la productivité des cultures agricoles [15]. On peut également noter que l'ozone a la capacité d'absorber le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et est ainsi un gaz à effet de serre. L'ozone n'est pas directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère, c'est donc un polluant secondaire produit principalement par la photolyse du dioxyde d'azote en présence de composés organiques volatils [15]. Ces deux familles de composés constituent donc les précurseurs chimiques de l'ozone. Contrairement à d'autres polluants atmosphériques, il n'existe pas de valeur limite pour la protection de la santé humaine légale pour l'ozone en Europe, mais un seuil de recommandation et d'information de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire [12].

Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz incolore, inodore et non irritant mais qui a la capacité de se fixer à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang et conduit ainsi à un manque d'oxygénation de l'organisme. Ce gaz résulte de phénomène de combustion (gaz, charbon, fioul ou bois) en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante pour que la combustion soit complète. Le monoxyde de carbone est principalement un polluant de l'air intérieur. Dans l'atmosphère il se transforme rapidement en dioxyde de carbone (CO_2) et contribue ainsi à l'effet de serre [16]. Les concentrations en monoxyde de carbone diminuent ainsi fortement lorsque le point de mesures s'éloigne de la source d'émissions. La contribution du secteur routier est désormais relativement faible et aujourd'hui les principales sources d'émissions de monoxyde de carbone sont le secteur industriel (en particulier la métallurgie des métaux ferreux) ainsi que le chauffage résidentiel [14]. Ce gaz est également émis en grande quantité par les feux de forêts. Le monoxyde de carbone est réglementé à une valeur limite pour la protection de la santé humaine de $10 \text{mg}/\text{m}^3$ en maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 heures [12].

1.3 Les émissions du transport maritime

Depuis plusieurs années, la qualité de l'air en proximité des zones portuaires est au cœur des préoccupations. En effet, les émissions des navires sont connues comme l'une des sources de polluants les moins réglementées et près de 70 % des émissions portuaires se retrouvent dans un rayon de 400 km des côtes [17]. Le trafic maritime se caractérise par des émissions de gaz précurseurs de polluants secondaires, dont les NO_x et les SO_x , et de particules primaires [18]. Les moteurs des navires, fonctionnant en régime lent, permettent l'utilisation de produits résiduels du raffinage du pétrole brut (en particulier le fioul lourd) et la mauvaise qualité de ces carburants est ainsi à l'origine de l'émission de ces polluants [19].

Des mesures ont montré que les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $0,3 \mu\text{m}$ dominent les émissions du transport maritime [20]. Ces émissions n'influencent donc pas de manière significative la masse des PM_{10} mais pourraient, dans les zones côtières, générer des particules ultrafines en concentration beaucoup plus élevées que les émissions par échappement des véhicules [21]. La variabilité observée dans la taille des particules peut être liée à la température des échappements ou au vieillissement du panache de fumée, mais également à la teneur en soufre des carburants utilisés [3].

Les particules issues du transport maritime sont constituées de carbone organique (OC), carbone élémentaire (EC), sodium (Na), calcium (Ca), vanadium (V), nickel (Ni), fer (Fe) ainsi que de sulfates [20, 22]. Les sulfates sont notamment connus pour être formés rapidement dans les cheminées des navires par la conversion gaz-particules du SO_2 mais ne sont pas exclusivement émis par cette source. Les rapports de concentrations permettent de donner une indication qualitative de la source majoritaire. Le vanadium (V) et le nickel (Ni) sont généralement utilisés comme des marqueurs des émissions de ce type de transport car ils sont émis par des processus de combustion basés sur le fioul lourd. Un ratio V/Ni d'environ 3 est ainsi caractéristique des émissions du transport maritime [23, 24, 25].

Des liens entre le type de navigation et les émissions de polluants ont également été mis en évidence [26]. En effet, lors des manœuvres d'arrivée et de départ, de fortes teneurs en SO_2 sont émises par les navires, mais la phase de stationnement n'a, quant à elle, que peu d'effet sur les concentrations en SO_2 en raison de l'utilisation de combustibles à faible teneur en soufre dans le port. Les émissions des navires sont néanmoins, de manière globale, les plus importantes lors du stationnement à quai [27]. Les phases de manœuvre sont également visibles sur les concentrations en NO et NO_2 mais les émissions de ces polluants restent élevées tout au long du stationnement à quai ainsi que lors du chargement et du déchargement du navire. Ces émissions de NO_x auraient par ailleurs des conséquences sur les concentrations en ozone à l'échelle locale mais aussi à plus grande distance des zones portuaires.

Par ailleurs, la taille des particules émises est différente pour les phases de manœuvre et de stationnement à quai [26]. Les particules de diamètre inférieur à $0,25 \mu\text{m}$, corrélées au NO et NO_2 , sont émises par les deux phases de navigation. Les particules de diamètre compris entre $0,25$ et $1 \mu\text{m}$ sont principalement émises lors des manœuvres. Les particules les plus grosses, de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$, présentent une faible augmentation en nombre lors du stationnement à quai.

Enfin, les inventaires d'émissions ont pu mettre en évidence l'influence prédominante des navires tels que les porte-conteneurs, ces derniers étant responsables de plus de 60 % des émissions totales du transport maritime à travers le monde [27]. Les pétroliers et les navires transportant des passagers (paquebots et ferries) comptent également parmi les plus émetteurs.

2 Matériel et méthode

La campagne de mesures a pour objectifs d'acquérir des données complémentaires sur les polluants imputables au trafic maritime et en particulier définir les caractéristiques (taille et composition chimique) des particules échantillonnées. Pour ce faire, un ACSM a été déployé à proximité du port maritime d'Ajaccio pendant la période estivale, du 1^{er} juillet au 22 octobre 2018, période où le trafic maritime est à son apogée du fait de l'augmentation de population causée par le tourisme qui est le principal secteur d'activité en Corse. Les mesures de l'ACSM ont été complétées par des mesures de concentration du carbone suie (black carbon ou BC en anglais) ainsi que des principaux polluants réglementés (NO_x , SO_2 , O_3 , CO et PM) sur deux stations de surveillance de la qualité de l'air implantées à deux emplacements représentatifs de deux types d'expositions différents. En parallèle, les différents paramètres météorologiques (précipitations, température, pression, humidité, vitesse et direction du vent) ont été mesurés pour compléter les mesures de concentration des différents polluants.

2.1 Situation géographique

Une station de surveillance de la qualité de l'air est caractérisée par son environnement d'implantation (urbaine, périurbaine ou rurale) ainsi que par l'influence des sources d'émission qui prévalent par rapport à la configuration de la mesure (industrielle, trafic ou de fond) [28]. Les mesures de fond ne sont pas influencées de manière significative par une source particulière, elles sont ainsi représentatives de zones relativement vastes et sont destinées au suivi de l'exposition moyenne de la population. Les mesures situées à proximité immédiate d'un ou plusieurs grands axes routiers permettent de fournir des informations sur les concentrations les plus élevées auxquelles la population résidant près d'une infrastructure routière est susceptible d'être exposée. La figure 2 présente les sites des stations de surveillance de la qualité de l'air d'Abbatucci et du Canetto de Qualitair Corse ainsi que les principaux émetteurs locaux.



FIGURE 2 – Situation géographique de la ville d'Ajaccio : les principaux émetteurs locaux sont représentés par des points rouges, les stations de mesures sont représentés par des points verts, les axes routiers sont représentés selon leur fréquentation (dans l'ordre croissant : violet, jaune, orange et rouge)

La ville d’Ajaccio compte près de 70 000 habitants et son territoire est caractérisé par un faible tissu industriel. En dehors de la centrale thermique du Vazzio et de deux carrières, les concentrations des différents polluants sont principalement fonction du trafic routier ainsi que des émissions portuaires. Les deux stations de surveillance de la qualité de l’air sont situées à 240 m l’une de l’autre et à quelques centaines de mètres du port maritime. Les altitudes des deux stations sont de 26 m au-dessus du niveau de la mer pour la station du Canetto et de 7 m pour la station d’Abbatucci. La station du Canetto est classifiée comme urbaine de fond alors que la station d’Abbatucci est classifiée comme urbaine mais sous influence du trafic car elle se situe entre deux axes routiers très fréquentés. L’ACSM a été déployé dans la station d’Abbatucci (41°55’32.5"N ; 8°44’17.8"E). Dans la suite du document la station du Canetto sera mentionnée comme station de fond, et la station d’Abbatucci comme station trafic.

2.2 Situation météorologique

La concentration atmosphérique des polluants dépend d’une part des émissions (locales ou lointaines) mais également en particulier des paramètres météorologiques. En effet, certaines conditions atmosphériques telles que les inversions de température, les précipitations, le rayonnement solaire ou encore la vitesse et la direction du vent peuvent fortement influencer l’évolution de la concentration des polluants dans l’atmosphère. La capitale de la Corse étant située sur le littoral de la mer Méditerranée elle est soumise à une alternance bien connue de régimes de brises [29]. Le jour, la terre a tendance à s’échauffer plus rapidement que la mer, il se produit alors une ascension de l’air chaud au niveau de la terre qui est remplacé par de l’air plus frais en provenance de la mer, c’est la brise de mer. À l’inverse, la nuit la terre se refroidit plus vite que la mer et il se produit le phénomène inverse, c’est la brise de terre. La brise de terre se manifeste généralement de façon bien plus modérée car la température des masses d’air varie plus lentement la nuit que le jour. Ce phénomène se produit majoritairement en période estivale, période où les différences de températures entre la terre et la mer sont les plus marquées. La figure 3 illustre les séries temporelles des différents paramètres météorologiques mesurés à la station du Canetto, et illustre les différents régimes de brises en fonction de la période de la journée sur la région d’Ajaccio. La période du 1^{er} juillet au 22^{er} octobre 2018 a été marquée par un temps très doux avec des températures allant de 13,5 à 35 °C, une moyenne de 24 °C et un fort ensoleillement avec seulement 12 jours marqués par des précipitations inégalement répartis au sein de la période d’étude.

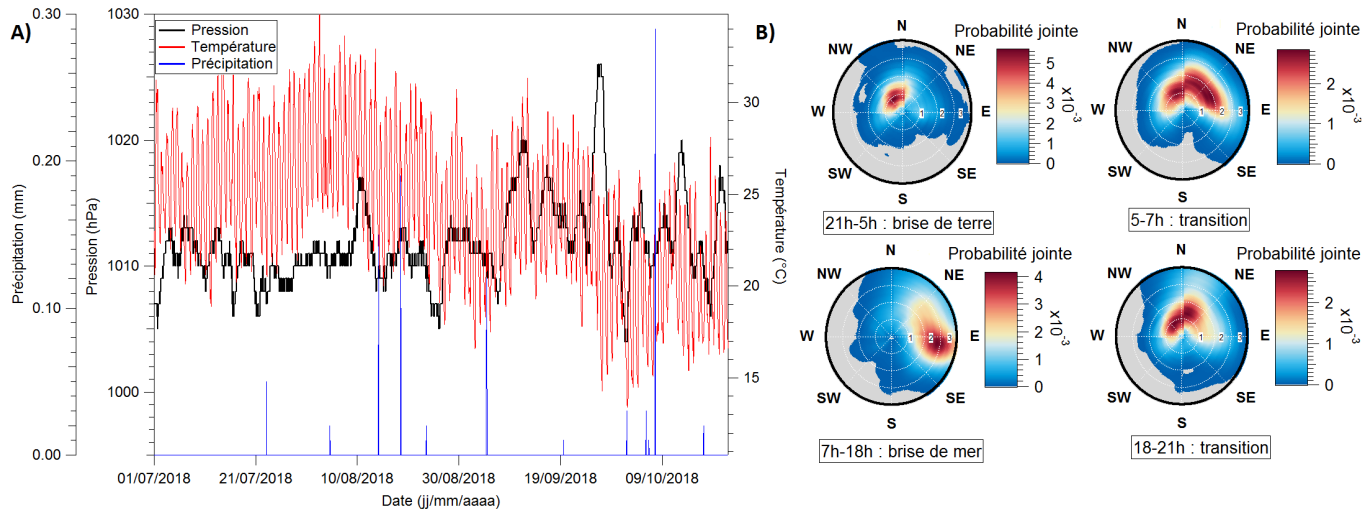


FIGURE 3 – A) Séries temporelles des différents paramètres météorologiques B) Régimes de brises en fonction de la période de la journée sur la région d’Ajaccio, l’axe radial représente la vitesse du vent, la couleur représente la fréquence d’apparition

2.3 Instrumentation

La liste des instruments par station ainsi que la couverture temporelle des mesures réalisées sont détaillées sur la figure 4. Les effluents gazeux (NO_x , SO_2 et O_3) sont suivis sur toute l'année 2018. Les paramètres météorologiques ont été étudiés uniquement pendant la période de la campagne de mesures et mesurés à la station du Canetto qui est située plus en altitude. Les mesures de ces paramètres donnent ainsi une assez bonne représentation de la situation atmosphérique de la zone adjacente. Toutes les roses de pollution présentées par la suite sont calculées uniquement sur la période estivale via l'outil Zefir disponible sur Igor Pro [30]. Une brève description de l'ACSM ainsi que des autres analyseurs est présentée par la suite.

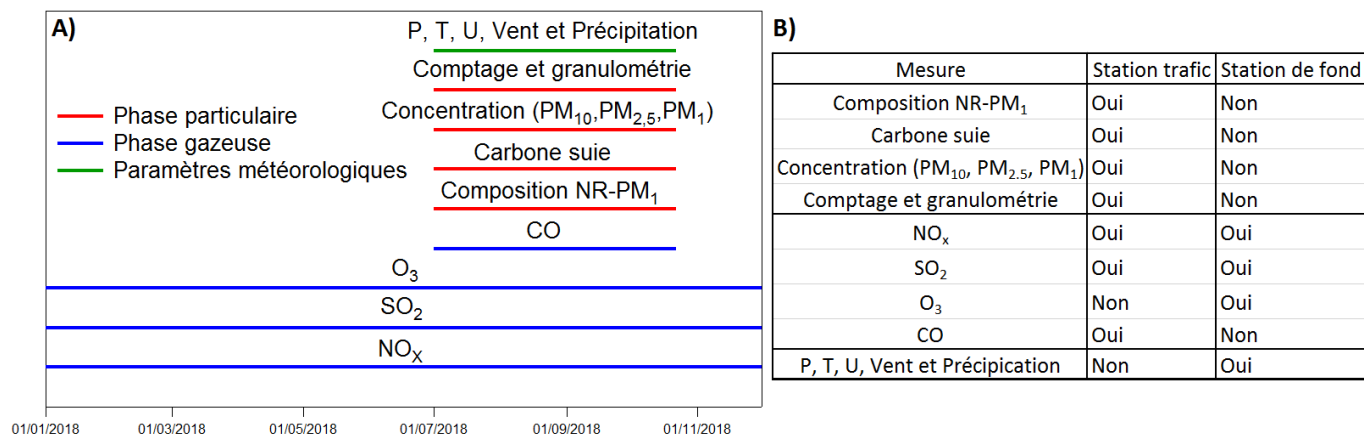


FIGURE 4 – A) Couverture temporelle des mesures réalisées, B) Liste des mesures réalisées par station

2.3.1 Phase particulaire

ACSM

L'ACSM utilisé lors de la campagne de mesure se compose essentiellement de trois chambres à vide pompées indépendamment par des turbopompes ainsi que d'un analyseur de gaz résiduels (RGA) composé d'un spectromètre de masse quadripolaire (on parle ainsi de Q-ACSM [31]). La figure 5 illustre une représentation schématique de cet instrument :

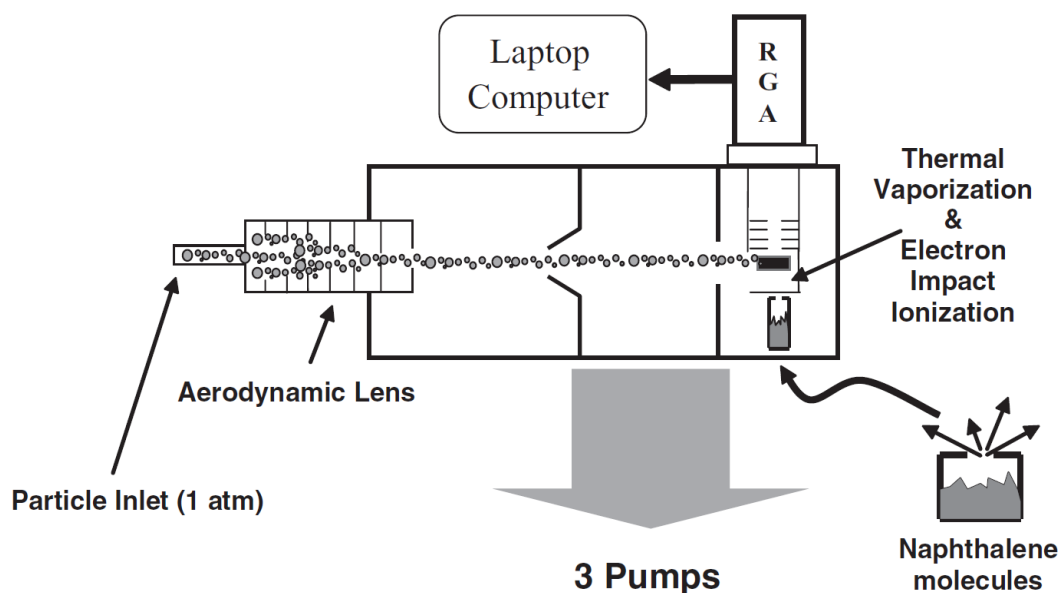


FIGURE 5 – Représentation schématique de l'ACSM [31]

Les particules submicroniques sont échantillonnées à $85 \text{ cm}^3/\text{min}$ et concentrées via l'utilisation d'une lentille aérodynamique. Le faisceau de particules est ensuite transmis à travers les deux premières chambres puis dans la chambre de détection finale où les particules non réfractaires vont être vaporisées à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ avant d'être impactées par un faisceau d'électrons permettant leur ionisation. Les composés ionisés sont ensuite détectés et caractérisés chimiquement via un spectromètre de masse qui va séparer ces ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) permettant ainsi leur identification. La gamme de taille de transmission de la lentille à 50 % est de 75 à 650 nm et l'instrument fournit une mesure toutes les 30 minutes avec une limite de détection inférieure à $0,2 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. La chambre de détection contient également un étalon de calibration interne constitué d'une source effusive de naphthalène. Le signal ionique de l'ACSM doit être corrigé pour tenir compte des contributions des gaz de fond dans la zone de détection de l'instrument, y compris le naphthalène de la source d'étalonnage. Pour ce faire l'instrument est équipé d'une valve à 3 voix et passe automatiquement d'une voie équipée d'un filtre (permettant de s'affranchir des particules) à la voie d'échantillonnage, sans filtre. Les concentrations des espèces chimiques mesurées par l'ACSM sont ainsi déterminées à partir de la différence des spectres de masses des deux mesures. Une seconde version de l'instrument qui utilise la technologie de spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-ACSM) a également été développée en 2013 et permet des limites de détection plus basses ainsi qu'une résolution spectrale et temporelle bien supérieure [32].

FIDAS 200

Les concentrations des particules (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ et PM_1) ont été mesurées avec un analyseur optique FIDAS 200 [33]. Le FIDAS 200 est un spectromètre optique de très haute résolution qui mesure l'intensité de la lumière diffusée par les particules à 90° d'un faisceau incident issu d'une source lumineuse polychromatique. Cette mesure permet d'une part le comptage des particules (de 1 à 20 000 p/cm^3) en prenant pour hypothèse le fait que les particules traversent une à une le faisceau lumineux et que la densité lumineuse est homogène dans le volume de mesure. Mais il est également possible grâce à cette mesure et sur la base de la théorie de Mie de déterminer la taille des particules de 0,1 à $27 \text{ }\mu\text{m}$. La concentration massique des particules peut également être retrouvée en faisant des hypothèses (potentiellement sources d'erreurs), par classe de taille, sur les paramètres physiques des particules tels que leur indice de réfraction, leur densité ou encore leur morphologie. Le débit du FIDAS 200 est de $5 \text{ l}/\text{mn}$.

BAM 1020

L'analyseur MetOne BAM 1020 mesure les niveaux de concentration massique des particules (PM_{10}) dans l'air ambiant en utilisant le principe de l'atténuation des rayons bêta [34]. Un petit élément ^{14}C est présent à l'intérieur de l'instrument et constitue une source constante de rayonnements bêtas. Ces rayons bêtas passent d'abord à travers un point propre d'une bande filtrante en fibre de verre et sont détectés puis comptés par un détecteur à scintillation pour déterminer une valeur zéro. La bande filtrante est ensuite déplacée jusqu'à la buse d'échantillonnage où la pompe à vide aspire une quantité mesurée et contrôlée d'air chargé de particules à travers cette dernière. Au bout d'une heure ce point d'échantillonnage est replacé entre la source bêta et le détecteur, provoquant ainsi une atténuation du signal généré par les rayons bêta qui dépend uniquement de la masse des espèces absorbantes et non de leur composition chimique. Cette atténuation est ensuite utilisée pour déterminer la masse des particules sur la bande filtrante et donc la concentration des particules dans l'atmosphère. Le débit de l'appareil est de $16,7 \text{ l}/\text{min}$ avec un seuil de détection de $4,8 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur un temps d'intégration d'une heure.

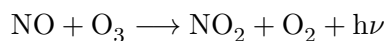
AE33

La mesure du carbone suie, la principale fraction des PM_1 réfractaires, a quant à elle été réalisée par un aéthalomètre AE33 [35]. Cet instrument effectue une mesure de la lumière absorbée par les particules prélevées sur une bande filtrante à sept longueurs d'onde différentes réparties entre 370 et 950 nm. Le coefficient d'absorption des particules est déterminé en faisant la différence entre les mesures de la transmission lumineuse à travers la bande filtrante vierge et les mesures à travers la bande filtrante chargée de particules. La mesure de la concentration du carbone suie est extraite de la mesure du coefficient d'absorption à 880 nm, les mesures réalisées aux autres longueurs d'onde peuvent être utilisées pour estimer les contributions des différentes sources de combustion (combustion de biomasse, de combustible fossile...) [36]. Les mesures optiques réalisées à l'aide de l'AE33 à 880 nm ne peuvent cependant être converties en concentration massique qu'à l'aide d'un coefficient d'absorption massique dont le choix reste actuellement sujet de discussion au sein de la communauté scientifique [37]. Pour cette étude les coefficients par défaut de l'appareil ont été utilisés. Le débit de l'AE33 est réglable, de 2 à 5 l/min, la limite de détection est de $0,005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur un temps d'intégration d'une heure.

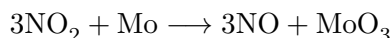
2.3.2 Phase gazeuse

Analyseur d'oxydes d'azote

Les niveaux d'oxyde d'azote (NO , NO_2 et NO_x) ont été mesurés avec un analyseur TEI 42i. Cet instrument est basé sur le principe de chimiluminescence, c'est-à-dire la production de lumière à la suite d'une réaction chimique. Dans le cas du modèle TEI 42i les molécules de monoxyde d'azote (NO) vont réagir avec une molécule d'ozone (O_3), présente et générée dans l'instrument, selon la réaction suivante :



Le NO_2 excité va émettre un rayonnement dans la région proche infrarouge (600 nm à 3000 nm) avec une intensité linéairement proportionnelle à la concentration de NO . La radiation de chimiluminescence caractéristique est sélectionnée par un filtre optique puis convertie en signal électrique par un photomultiplicateur. L'analyseur TEI 42i possède également un convertisseur NO_2/NO de molybdène chauffé à environ $325 \text{ }^\circ\text{C}$, la réaction de conversion est la suivante :



Une électrovanne permet de diriger successivement l'échantillon directement vers la chambre de réaction (mode NO), puis vers la chambre de réaction en passant par le convertisseur NO_2/NO (mode NO_x). La mesure du zéro électrique est également réalisée en masquant la chambre de réaction permettant ainsi la mesure du bruit électrique de fond. La différence entre les deux concentrations mesurées (NO , NO_x) est utilisée pour calculer la concentration de NO_2 . Le débit de l'appareil est de 0,6 l/min avec un seuil de détection de 0,4 ppb sur un temps d'intégration de 60 s.

Analyseur de dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre (SO_2) est mesuré avec un analyseur TEI 43i qui utilise le principe de la fluorescence : les molécules de SO_2 présentes dans l'échantillon sont envoyées dans la chambre de réaction et réagissent sous l'action des radiations UV émises par une source pulsée. Les électrons périphériques des molécules de SO_2 passent à un niveau d'énergie supérieur et, en reprenant leur niveau d'énergie stable, ces électrons émettent une radiation fluorescente de longueur d'onde caractéristique (entre 300 et 400 nm). L'intensité de cette radiation est directement proportionnelle à la concentration du SO_2 dans l'échantillon et est mesurée par un photomultiplicateur. Le débit de l'appareil est de 0,5 l/min avec un seuil de détection de 1 ppb sur un temps d'intégration de 60 s.

Analyseur d'ozone

La mesure de la concentration de l'ozone (O_3) a été réalisée à l'aide d'un analyseur Thermo 49i. Cet appareil se base sur une mesure de l'absorption de la lumière. Les molécules d'ozone absorbent la lumière UV à une longueur d'onde de 254 nm et le degré d'absorption de la lumière UV est directement lié à la concentration d'ozone comme le décrit la loi de Beer-Lambert. Le modèle 49i fonctionne avec un double banc optique : l'air échantillonné traverse une cellule et l'air de référence (échantillon purgé de l'ozone via un piège catalytique) traverse une autre cellule. Les détecteurs mesurent les intensités respectives provenant des deux cellules. Le processus est ensuite inversé par la commutation de deux électrovannes. De ce fait, toute absorption occasionnée par des variétés chimiques autres que l'ozone est éliminée. La limite de détection de l'appareil est de 0,50 ppb et le débit est réglable de 1 à 3 l/min.

Analyseur de monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est quant à lui mesuré avec un analyseur API T300 qui se base sur une mesure d'intensité lumineuse infrarouge absorbée selon la loi Beer-Lambert. L'échantillon est placé sur le trajet optique d'une source de lumière IR, le faisceau passe ensuite à travers un filtre passe-bande qui ne laisse passer que la lumière à une longueur d'onde de 4,7 μm (valeur à laquelle le spectre d'absorption du CO est maximal). Pour corriger les effets des autres composants qui pourraient également absorber la lumière à 4,7 μm (H_2O , CO_2 , CH_4 ...) un autre composant est placé sur le trajet optique : une roue de corrélation de filtre à gaz. La roue est composée de deux cavités, la première est remplie de N_2 pur (la cellule de mesure) alors que l'autre est remplie d'une combinaison de N_2 et d'une concentration élevée de CO (la cellule de référence). De cette manière l'intensité du faisceau IR est modifiée d'une manière identique dans les deux cavités par les gaz interférants mais d'une manière différente lorsque la concentration en CO varie dans la cellule de mesure. Le ratio $\text{CO}_{mes}/\text{CO}_{ref}$ est ensuite calculé et renseigne sur la concentration finale de monoxyde de carbone, le débit de l'appareil est de 0,8 l/min avec un seuil de détection de 0,4 ppb.

2.3.3 Paramètres météorologique

Les paramètres météorologiques (pression, température, humidité, vitesse et direction du vent) sont mesurés à la station de fond du Canetto avec une sonde WXT 520 de Vaisala. Le capteur de vent est constitué d'un réseau de trois transducteurs ultrasonores également espacés sur un plan horizontal. La vitesse et la direction du vent sont déterminées en mesurant le temps nécessaire aux ultrasons pour se déplacer d'un transducteur à l'autre et en mesurant le temps de transit (dans les deux directions) le long des trois trajets établis par le réseau de transducteurs. Le capteur de précipitation se compose d'un couvercle en acier et d'un capteur piézoélectrique monté sur la surface inférieure du couvercle, le capteur détecte ainsi l'impact des gouttes individuelles et les signaux sont proportionnels au volume des gouttes. Le signal de chaque goutte peut donc être directement converti en pluie accumulée. Le module PTU (Pression, Température, Humidité) comprend un capteur capacitif en silicium pour la mesure de pression, un capteur capacitif en céramique pour la mesure de la température de l'air et un capteur capacitif en polymère à couche mince pour la mesure de l'humidité.

3 Résultats

3.1 Effluents gazeux

Oxydes d'azote. La figure 6 illustre l'évolution des moyennes journalières des niveaux d'oxydes d'azote mesurées au cours de l'année 2018 à la station de fond ainsi qu'à la station trafic de la ville d'Ajaccio. Les moyennes journalières des concentrations en NO et en NO₂ mesurées à la station trafic sont toujours supérieures aux concentrations mesurées à la station de fond, soulignant la contribution du trafic routier aux émissions de NO_x. Le rapport des concentrations NO/NO₂ est un indicateur de la proximité de la source de pollution : plus le rapport NO/NO₂ est faible et plus la source émettrice se trouve éloignée du point de mesure puisque le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement en dioxyde d'azote. Ce rapport est également toujours plus important dans le cas de la station trafic et démontre une fois de plus que le trafic routier contribue fortement aux émissions de monoxyde d'azote dans cette zone. Les 10 concentrations moyennes journalières les plus importantes sont mises en évidence sur la figure 6 et se situent majoritairement en période hivernale, indiquant que l'influence du chauffage domestique contribue également aux émissions d'oxydes d'azote sur ce territoire. La valeur limite de concentration du NO₂ de 200 µg/m³ en moyenne horaire n'a cependant jamais été dépassée au cours de l'année 2018 et les moyennes annuelles de concentration en NO₂ s'élèvent à 31.3 µg/m³ pour la station trafic et à 16.12 µg/m³ pour la station urbaine et sont donc également toutes deux inférieures à la limite réglementaire de 40 µg/m³.

La figure 7 illustre les profils journaliers moyens des concentrations en NO et NO₂ pour les deux stations. Ces profils illustrent bien l'influence du trafic routier sur les concentrations en NO et en NO₂. En effet, les concentrations des deux polluants augmentent systématiquement aux heures de pointe autour de 6h Temps Universel (TU) et 16h TU. Les profils estivaux sont cependant caractérisés par une augmentation des concentrations plus faible aux heures de pointe de l'après-midi qu'aux heures de pointe matinales. En effet, les heures de pointe du trafic routier sont généralement plus étalées le soir que le matin, en particulier l'été. De plus, l'oxydation du NO est plus rapide l'après-midi et les différences entre les deux pics de concentrations en NO₂ sont ainsi moins marquées que celle du NO. Enfin, en été, les émissions sont soumises au régime de brises décrit précédemment. Le matin, la brise de mer entraîne les émissions dues au trafic routier mais aussi maritime vers les terres. Le soir, la brise de terre chasse les émissions vers la mer et, même si les émissions augmentent aux heures de pointes, les concentrations mesurées n'augmentent que dans une moindre mesure par rapport aux augmentations mesurées aux heures de pointe matinales.

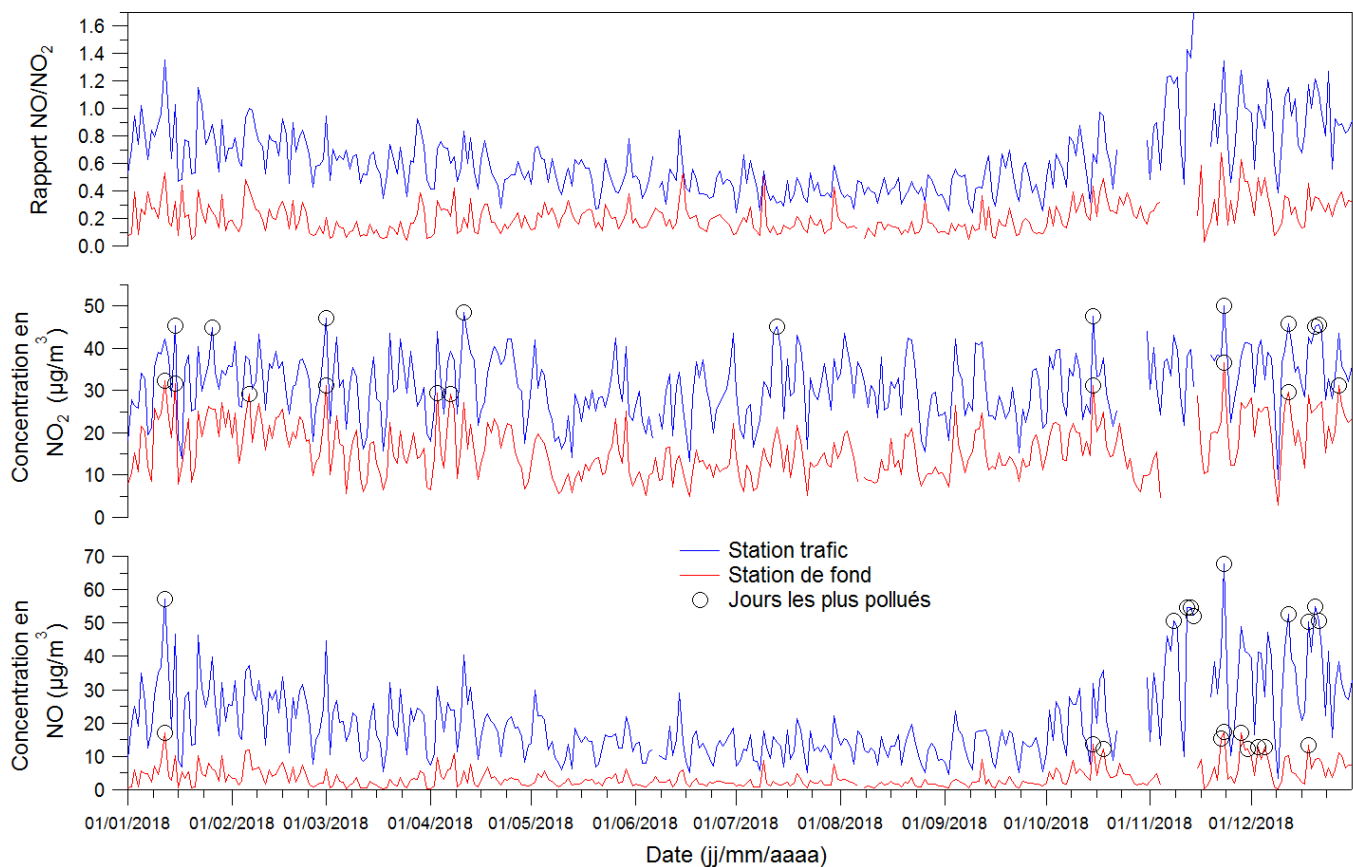


FIGURE 6 – Séries temporelles des moyennes journalières des niveaux d'oxydes d'azote et du rapport NO/NO₂

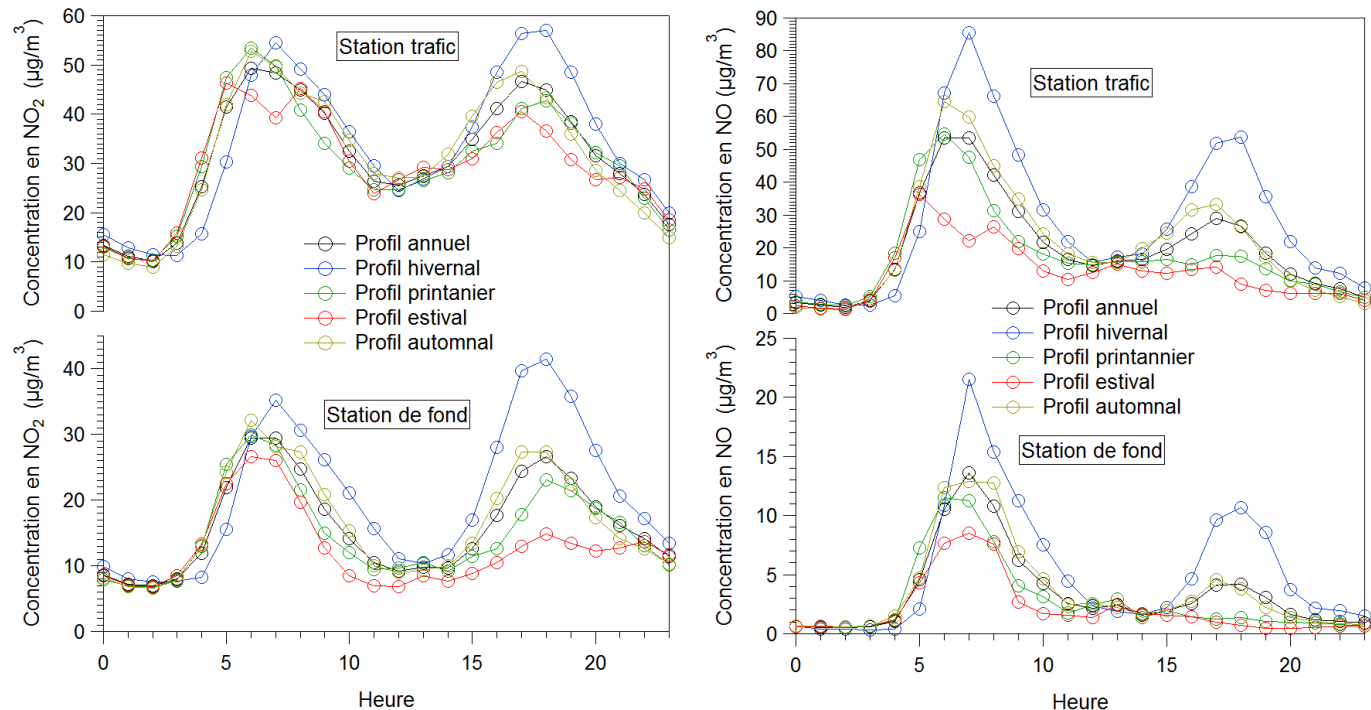


FIGURE 7 – Profils journaliers moyens des concentrations en oxydes d'azote

On peut également souligner que, de manière générale, le trafic routier a tendance à baisser l'été et les déplacements habituels des populations ne sont pas les mêmes pendant cette période. L'influence des émissions du transport maritime, amenées par les brises, semble ainsi prépondérante pendant la période estivale. Les concentrations moyennes hivernales sont par ailleurs généralement supérieures aux concentrations moyennes des autres saisons en raison de l'influence du chauffage (cheminées, poêles à bois, chaufferies au fuel) mais également des paramètres météorologiques hivernaux qui freinent la dispersion des polluants atmosphériques (diminution de la circulation des masses d'air et de l'altitude de la couche limite atmosphérique). Les paramètres météorologiques sont ainsi, au même titre que les émissions, des facteurs très importants à prendre en compte dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air.

Les roses de pollution calculées sur la période estivale (du 1^{er} juillet au 22 octobre 2018) sont illustrées sur la figure 8. Les quatre roses de pollution montrent que les concentrations les plus importantes en oxydes d'azote sont mesurées en présence de vent qui proviennent de l'est/sud-est. Ces observations supposent que le trafic maritime contribue également aux émissions d'oxydes d'azote dans cette région. Par ailleurs, on remarque une augmentation des concentrations en présence de vent originaire du nord/nord-est à la station trafic qui pourrait provenir du renversement de brise (qui se produit de l'est vers le nord-ouest en passant par le nord-est) ou de l'influence d'autres grands axes routiers situés dans cette direction. Les concentrations en NO₂ sont également plus importantes par vent de sud pour les deux stations. En plus des apports des brises, les roses illustrent une influence locale qui est probablement due au trafic routier. Enfin, en dehors de l'influence de vent d'est-sud/est, les concentrations en NO sont de manière générale très faibles à la station de fond, confirmant le fait qu'aucune source d'émissions ne se trouve à proximité immédiate de cette dernière.

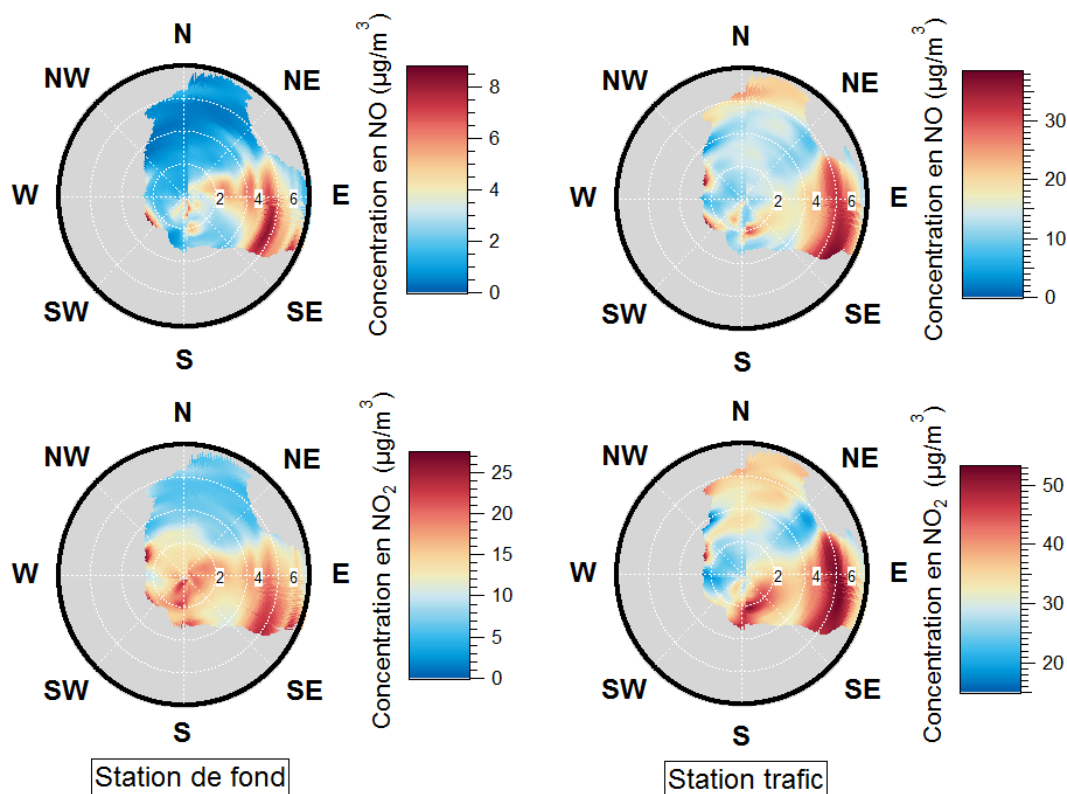


FIGURE 8 – Roses de pollution des oxydes d'azote sur la période estivale, l'axe radial représente la vitesse du vent en km/h, la couleur représente la concentration du polluant

Ozone. La figure 9 illustre les séries temporelles des concentrations moyennes horaires et journalières en ozone. Le seuil de recommandation et d'information de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire n'a jamais été dépassé en 2018 à la station de fond d'Ajaccio. Les conditions météorologiques jouent un rôle prédominant dans la formation de l'ozone. Un ensoleillement très important, des températures supérieures à 30°C et un vent faible qui ne permet pas de disperser les polluants précurseurs de l'ozone sont les conditions optimales pour la formation de ce polluant [15]. C'est pourquoi les moyennes journalières des concentrations en ozone augmentent en particulier en période estivale et aux moments les plus chauds de la journée.

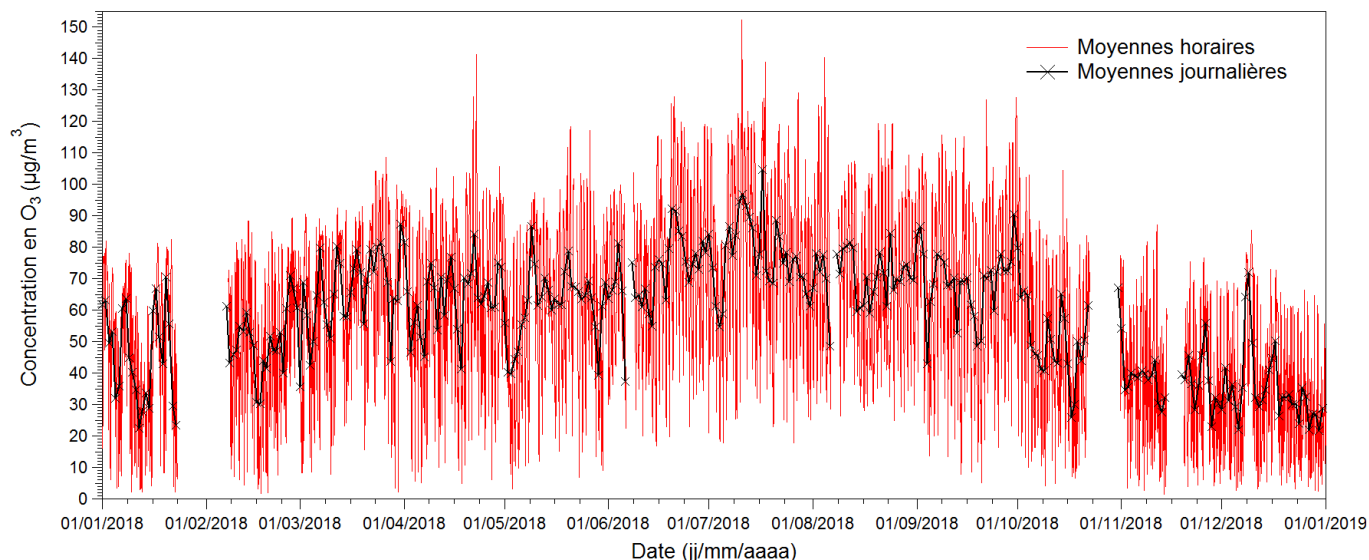


FIGURE 9 – Séries temporelles des concentrations en ozone mesurée à la station de fond

La figure 10 A) représente les profils journaliers moyens des concentrations en ozone et met bien en évidence ce phénomène. Il est également possible de remarquer que les concentrations d'ozone diminuent aux heures de pointe du trafic. Ce phénomène peut s'expliquer par la réduction de l'ozone par réaction avec le monoxyde d'azote qui se produit lorsque les concentrations en NO augmentent, et ce notamment aux heures de pointe du trafic routier. La rose de pollution de la figure 10 B) calculée sur la période estivale illustre quant à elle bien le fait que l'ozone n'est pas émis directement, en particulier dans la zone de la station de fond. En effet, les concentrations en ozone restent faibles lors de vents faibles mais augmentent lorsqu'un vent plus intense est présent, en particulier originaire du nord-nord/est.

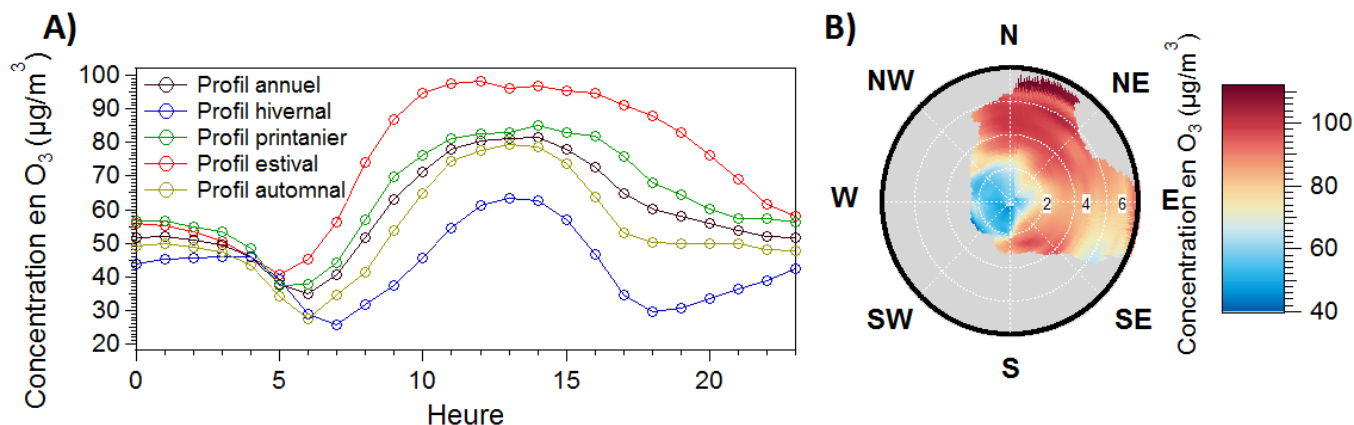


FIGURE 10 – A) Profils journaliers moyens des concentrations en ozone mesurées à la station de fond B) Rose de pollution de l'ozone sur la période estivale

Dioxyde de soufre. La figure 11 présente les séries temporelles des concentrations moyennes journalières en SO_2 mesurées aux deux stations. Les valeurs limites pour la protection de la santé humaine de concentration en SO_2 de $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière et de $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire n'ont jamais été dépassées en 2018 sur les deux stations de la région d'Ajaccio. Les émetteurs de dioxyde de soufre dans la région d'Ajaccio sont peu nombreux. En 2010 l'inventaire des émissions de la région d'Ajaccio réalisé par Qualitair Corse mentionnait que 68 % des émissions de SO_2 étaient dues au secteur énergétique, notamment à la centrale thermique du Vazzio fonctionnant au fioul, et 27 % au trafic maritime. La période estivale est marquée par une augmentation du trafic maritime en Corse et les 10 moyennes journalières des concentrations en SO_2 les plus élevées se situent ainsi majoritairement en période estivale pour les deux stations.

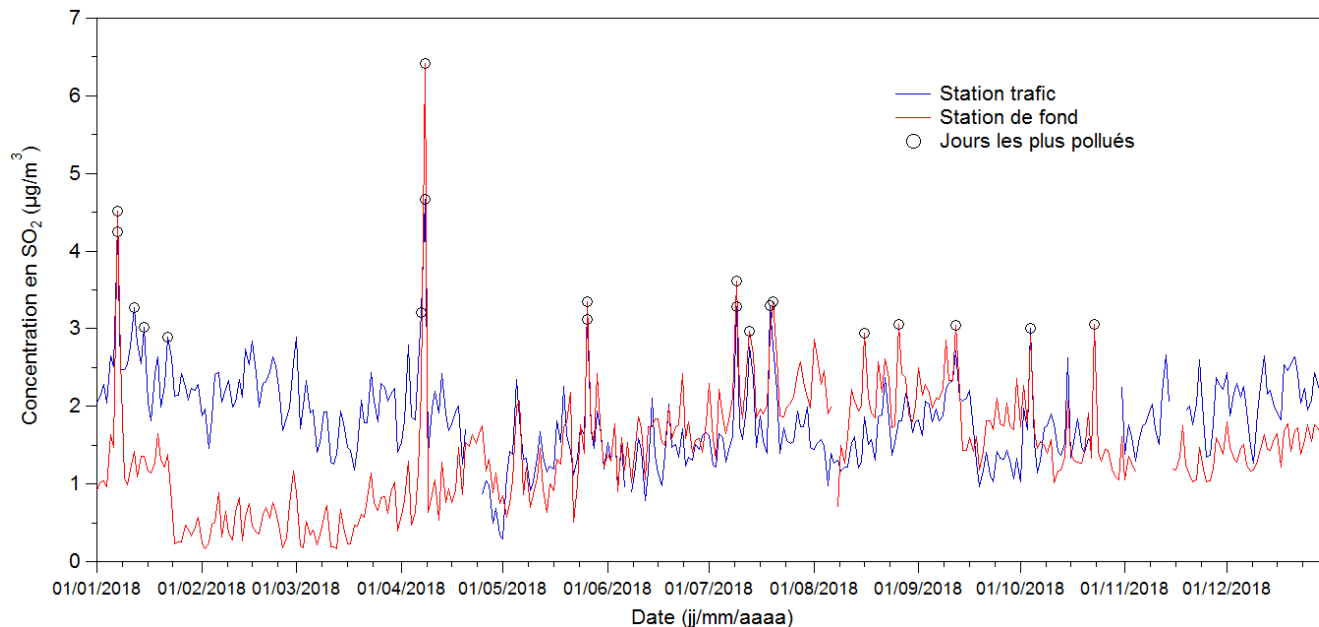


FIGURE 11 – Séries temporelles des moyennes journalières de la concentration en SO_2

Les profils journaliers moyens des concentrations en SO_2 aux deux stations sont présentés sur la figure 12 A). Les roses de pollution calculées sur la période estivale sont présentées sur la figure 12 B). Même si les profils estivaux des deux stations sont similaires, les effets saisonniers sont cependant différents. Pour la station de fond, le profil journalier estival moyen des concentrations en SO_2 est toujours supérieur aux autres profils, soulignant l'influence de l'augmentation du trafic maritime. Pour la station trafic, plus proche du port, le profil estival est cependant inférieur aux autres profils. L'hypothèse la plus probable est que les émissions des navires, se produisant à une cinquantaine de mètres d'altitude par rapport au niveau de la mer, ne sont finalement pas forcément perçues par la station la plus proche du port et située plus bas en altitude. Par ailleurs, les roses de pollution des deux stations sont similaires et montrent une augmentation des concentrations en présence de vent originaire de l'est/sud-est. Ces observations suggèrent également que le trafic maritime a une influence sur les concentrations en SO_2 mesurées. Cependant, la centrale thermique du Vazzio se trouve également à l'est des deux stations, à environ 4 km, et il reste à ce stade difficile de décorréler ces deux émetteurs qui sont probablement tous deux affectés par l'effet des brises.

Dans le but d'effectuer un suivi plus fin et une meilleure identification des émissions portuaires, la Chambre de Commerce et d'Industrie d'Ajaccio et de la Corse-du-Sud (CCI2A) a fourni à Qualitair Corse des données de programmation des navires (horaires d'arrivée et de départ) sur la période du 1^{er} juin au 31 novembre. L'histogramme empilé des arrivées et départs des navires heure par heure est ainsi présenté sur la figure 13 en parallèle des profils moyens journaliers estivaux des concentrations en SO₂ des deux stations.

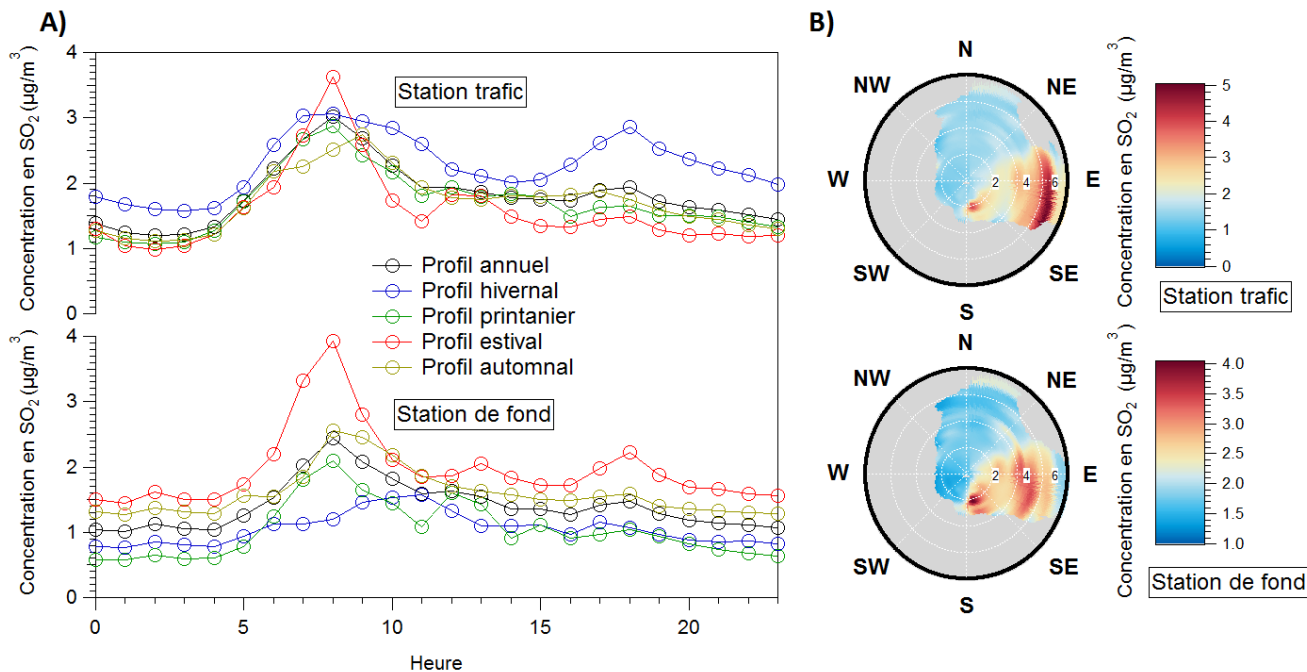


FIGURE 12 – A) Profils journaliers moyens des concentrations en SO₂ B) Roses de pollution du SO₂ sur la période estivale

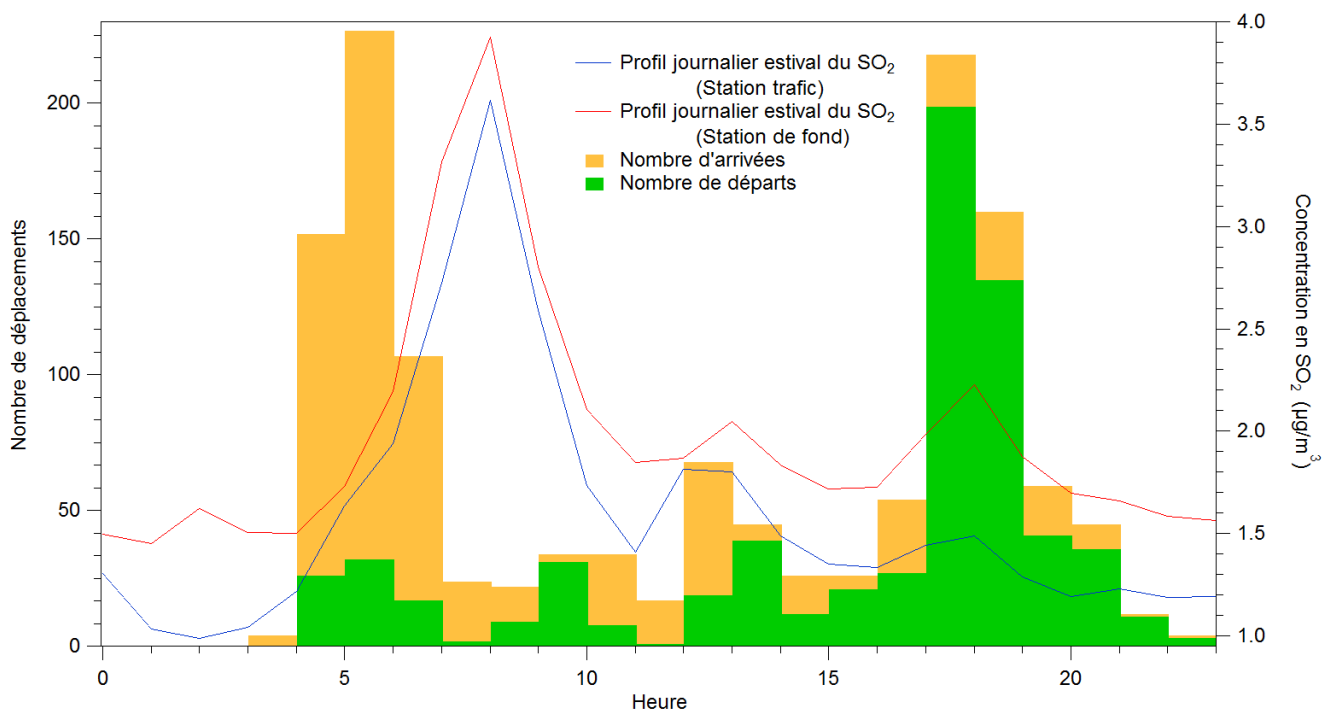


FIGURE 13 – Profils estivaux journaliers moyens de la concentration en SO₂, histogrammes empilés des arrivées et départs de navires heure par heure.

L'histogramme total des activités portuaires démontre deux pics d'activité autour de 5h TU et 17h TU. On peut observer que la majorité des navires arrivent à 5h TU et repartent à 17h TU. Ce sont ces phases de manoeuvres d'arrivée et de départ qui contribuent le plus aux émissions de SO_2 [26]. Les profils journaliers moyens des concentrations en SO_2 illustrent un pic autour de 8h TU. Ce décalage temporel entre les activités portuaires et les concentrations mesurées en SO_2 peut s'expliquer par l'effet des brises. La transition entre la brise de terre et la brise de mer s'accompagne généralement d'une baisse de la circulation des masses d'air et donc d'une stagnation des polluants. Les polluants sont ensuite ramenés vers les terres par la brise de mer qui se lève entre 7 et 8h TU induisant les pics de SO_2 mesurés aux deux stations. Le pic d'activité du soir à 17h TU n'est cependant que très peu perçu dans les concentrations de SO_2 mesurées aux deux stations. En effet, cette période faisant également office de transition entre les deux régimes de brises, les polluants ne sont donc que très peu dispersés vers les terres. Un léger pic d'activités portuaires peut également être remarqué autour de 12h TU et peut s'observer sur les concentrations en SO_2 car cette période est sous le régime de la brise de mer. Ces observations suggèrent ainsi que, même si la centrale thermique du Vazzio émet une quantité de SO_2 plus importante que les activités portuaires et a sans doute une influence, ce sont ces dernières (ainsi que les effets de brises) qui contribuent le plus aux concentrations en SO_2 mesurées dans la ville d'Ajaccio.

Monoxyde de carbone. La figure 14 illustre les séries temporelles des concentrations en monoxyde de carbone sur la période estivale de 2018 dans la zone ajaccienne. Elle montre que la valeur limite de concentration en monoxyde de carbone pour la protection de la santé humaine, fixée à 10 mg/m^3 en maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 heures, n'a pas été dépassée pendant la période estivale à la station trafic d'Ajaccio. Le profil journalier moyen et la rose de pollution du monoxyde de carbone sont illustrés respectivement sur la figure 15 A) et B). Le profil journalier moyen des concentrations en CO démontre une concentration de fond autour de $0,4 \text{ mg/m}^3$ modulée par faibles augmentations aux heures de pointe du trafic routier et maritime à 6h TU et 17h TU. La rose de pollution montre que la concentration en CO augmente lorsqu'un vent de sud/sud-est est présent, indiquant possiblement l'influence du port et des activités maritimes mais les différents régimes de brise ne semblent cependant avoir que peu d'effet sur les concentrations en CO. Le CO se transformant rapidement en CO_2 dans l'atmosphère, ces observations suggèrent ainsi que le point de mesures serait trop éloigné du port pour observer les émissions de CO issues du trafic maritime.

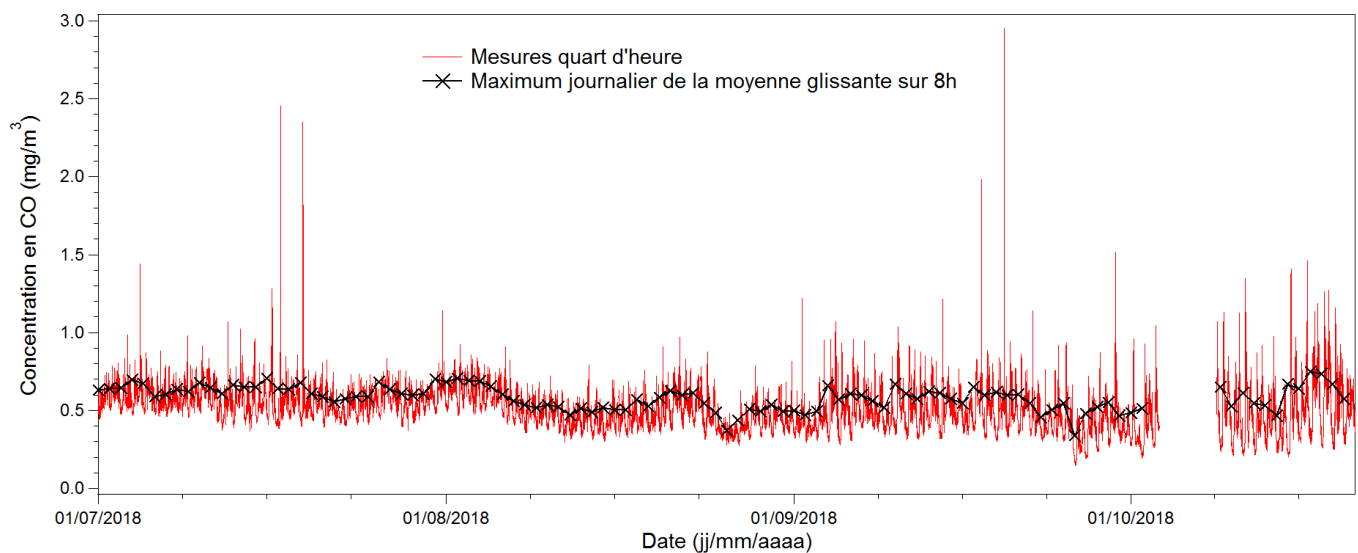


FIGURE 14 – Séries temporelles des concentrations en CO mesurées à la station trafic

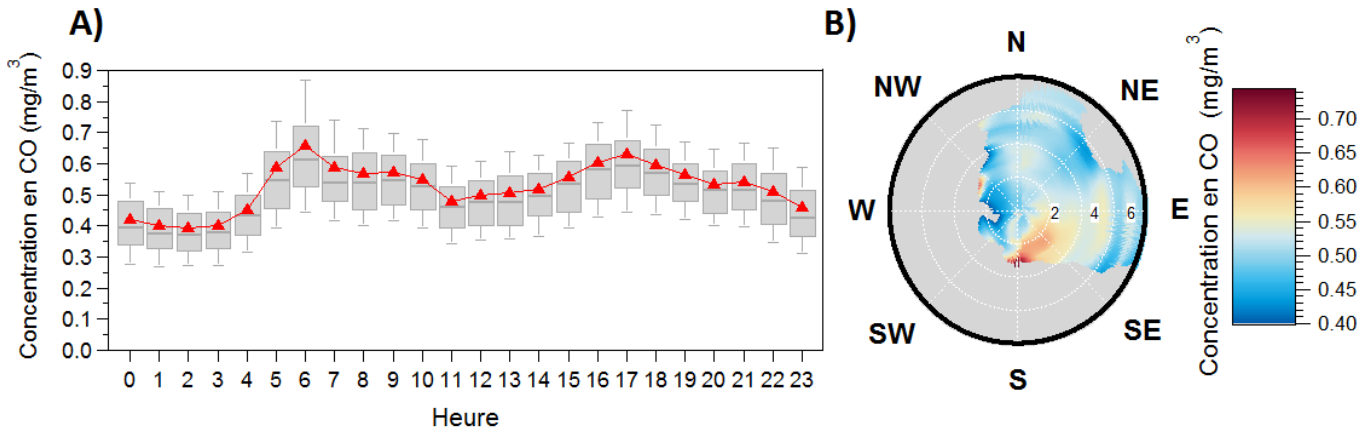


FIGURE 15 – A) Profil journalier moyen des concentrations en CO, les triangles rouges représentent les valeurs moyennes, les 10ème, 25ème, 50ème, 75ème et 90ème centiles sont délimités par les traits en gris B) Rose de pollution du CO sur la période estivale

3.2 Particules

Particules de matières. La figure 16 A) illustre l'évolution temporelle des concentrations moyennes journalières en particules sur mesurées à la station trafic de la région d'Ajaccio pendant la période estivale et la figure 16 B) illustre leurs profils journaliers moyens sur cette même période. On peut constater que les concentrations moyennes journalières des PM sont très variables dans le temps. Les mesures des concentrations des PM₁₀ des deux instruments (BAM 1020 et FIDAS 200) sont cohérentes, avec des niveaux légèrement supérieurs mesurés par le BAM 1020 mais qui se situent dans la gamme d'incertitude des deux instruments. Les concentrations moyennes en particules sur la période d'étude sont de 25 (FIDAS 200) et 21,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (BAM 1020) pour les PM₁₀. Pour les PM_{2,5} et PM₁ ces valeurs s'élèvent respectivement à 11,5 et 8,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. On peut également remarquer que les tendances d'évolution ainsi que les valeurs des concentrations des PM_{2,5} et PM₁ sont quasiment les mêmes sur la période étudiée. Le rapport PM₁/PM_{2,5} moyen sur la période vaut près de 0,74 et souligne le fait que la majorité des PM_{2,5} sont en réalité situées dans la fraction PM₁. Sur la figure 16 B) on peut remarquer que les concentrations en PM₁₀ augmentent autour de 7h TU, période qui correspond au démarrage des activités des carrières situées à une dizaine de kilomètres du point de mesures. En revanche, les profils journaliers moyens des PM_{2,5} et PM₁ ne présentent pas de variations significatives et ces observations soulignent l'impact du transport longue distance. Les concentrations en particules, notamment en PM_{2,5} et PM₁ seraient ainsi fonction de l'origine des masses d'air ainsi que des conditions météorologiques en plus des émissions locales. Ces profils présentent néanmoins deux augmentations aux heures de pointe du trafic routier mais qui sont bien plus faibles relativement aux concentrations de fond observées qui se situent respectivement autour de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{2,5} et 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM₁.

Les figures 17 A) et B) illustrent les diagrammes de dispersion respectivement des PM₁₀ en fonction des PM_{2,5} et des PM_{2,5} en fonction des PM₁. On peut constater sur la figure 17 A) que le coefficient de corrélation entre les PM₁₀ et les PM_{2,5} n'est que de 0,5 soulignant la présence de particules grossières dont le diamètre est compris entre 2,5 et 10 μm qui sont probablement émises par les carrières. Ces particules grossières peuvent également, lors de certains événements assez ponctuels, provenir du Sahara sous forme de poussière désertique. Le coefficient de corrélation entre les PM₁ et les PM_{2,5} illustré sur la figure 17 B) vaut quant à lui 0,85 avec un coefficient directeur très proche de 1. On remarque tout de même quelques événements marqués par des particules dont le diamètre se situe entre 2,5 et 1 μm , autour du 16 juillet 2018 qu'on retrouve également sur le diagramme de dispersion des PM₁₀ et PM_{2,5}.

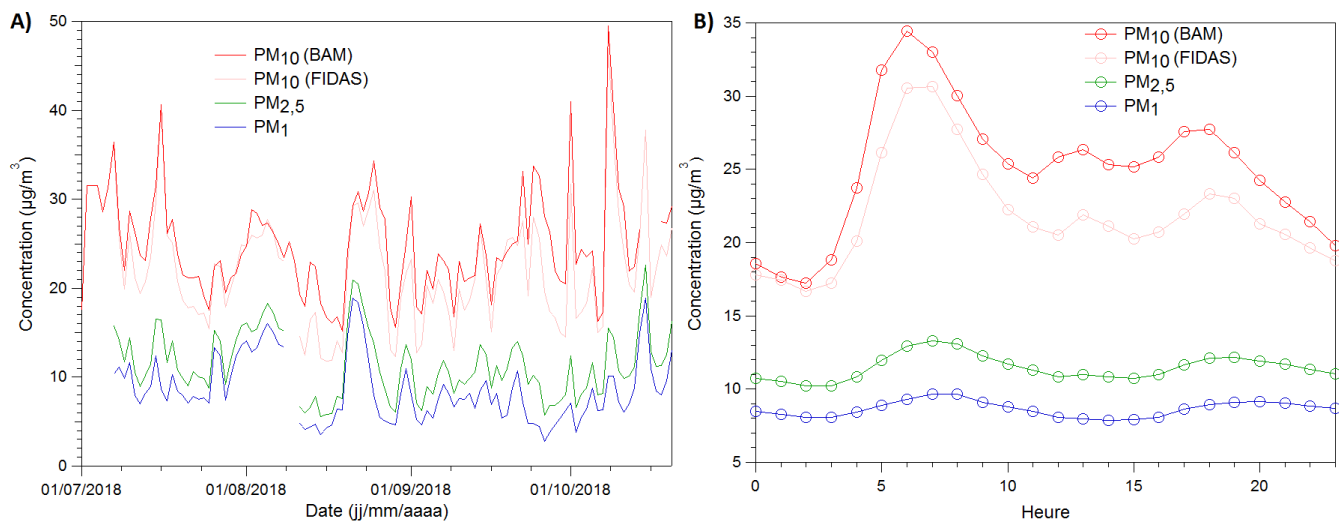


FIGURE 16 – A) Séries temporelles des moyennes journalières des concentrations en PM mesurées à la station trafic B) Profils journaliers moyens des concentrations en PM

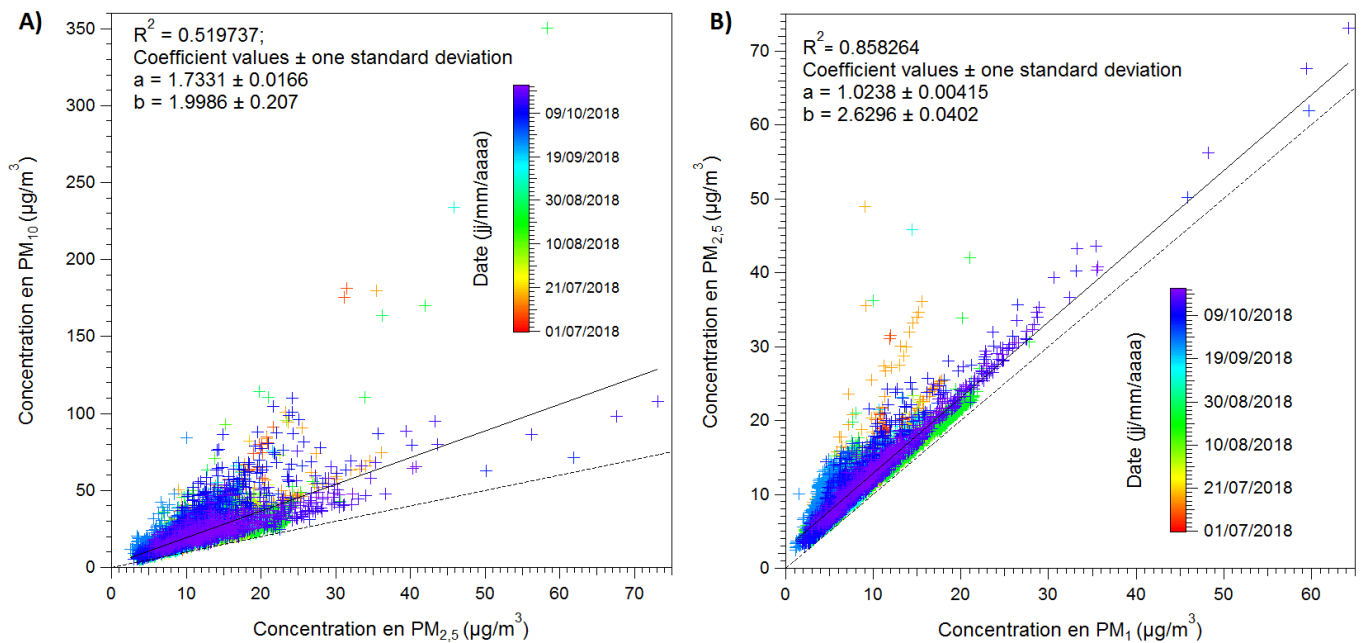


FIGURE 17 – A) Diagramme de dispersion des PM_{10} en fonction des $\text{PM}_{2,5}$ B) Diagramme de dispersion des $\text{PM}_{2,5}$ en fonction des PM_1 , les lignes en pointillés représentent les bissectrices d'équation $y=x$, les lignes en trait plein représentent les ajustements linéaires d'équation $y=ax+b$

La figure 18 illustre les roses de pollution des PM, pour chaque classe de taille et chaque instrument, calculées sur la période estivale. Les roses de pollution des PM_{10} issues des mesures du BAM 1020 et du FIDAS 200 sont similaires et montrent une augmentation des concentrations lors de vents en provenance du nord/nord-est. Ces observations suggèrent une fois de plus que les carrières situées à une dizaine de kilomètres de la ville d'Ajaccio contribuent fortement aux émissions de PM_{10} dans cette région. Les roses de pollution des PM_1 et $\text{PM}_{2,5}$ sont similaires et montrent une augmentation des concentrations lors de vents en provenance de l'est/sud-est avec une influence supplémentaire provenant du nord-est pour les $\text{PM}_{2,5}$ suggérant ici une influence du trafic maritime et potentiellement de la centrale thermique. Les deux roses illustrent par ailleurs une influence locale probablement due au trafic routier.

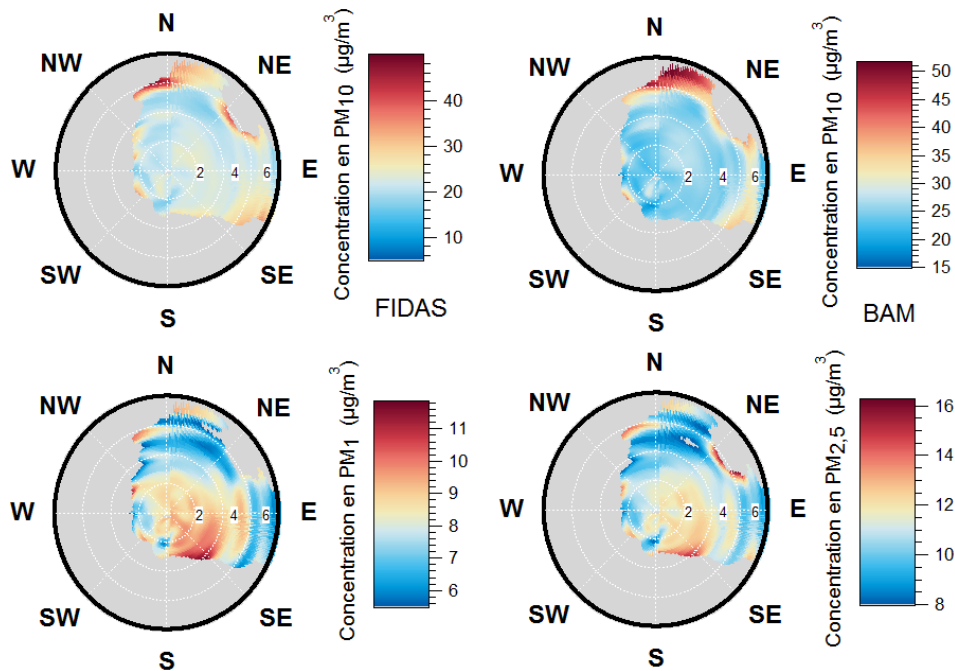


FIGURE 18 – Roses de pollution des PM sur la période estivale

Spéciation chimique. La figure 19 A) illustre les séries temporelles des mesures réalisées par l'aéthalomètre et l'ACSM. L'ensemble des familles chimiques particulières présente une variabilité temporelle marquée, avec des épisodes de concentrations plus élevées qui peuvent impliquer une ou plusieurs espèces. La figure 19 B) illustre la concentration totale moyenne mesurée par les deux instruments et sa répartition selon les différentes espèces chimiques. Elle montre que les composés organiques sont l'espèce majoritaire et ce résultat se vérifie dans la plupart des études réalisées [38, 39]. En dehors de la matière organique, les sulfates et le carbone suie sont les deux composés majoritaires suivis par l'ammonium puis les nitrates. Les concentrations en chlorures sont très faibles et se situent autour de la limite de détection de l'appareil (les chlorures marins étant réfractaires, ils ne sont pas détectés par l'ACSM). La concentration moyenne totale mesurée par les deux instruments vaut $14,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la correction du coefficient d'efficacité de collecte des particules n'a pas apporté de changement significatif à cette valeur [40]. Cette concentration est supérieure à celle mesurée par le FIDAS en PM_1 . Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette différence : les incertitudes de chaque instrument, une surestimation de la fraction organique par l'ACSM [41] et les efficacités de collection qui varient en fonction de la nature physico-chimique des particules et des instruments. Le FIDAS 200 pourrait en particulier ne pas détecter les particules de carbone suie qui seraient trop fines. Par ailleurs, les hypothèses sur les paramètres physiques, et notamment sur la densité effective des particules, qui sont utilisées par le FIDAS 200 pour calculer les masses peuvent également être remises en cause.

Les profils journaliers moyens des différentes espèces sont présentés sur la figure 20. On peut constater que les profils de la matière organique et du carbone suie sont pondérés de deux pics potentiellement imputables au trafic routier. Ces augmentations sont par contre faibles pour la matière organique relativement à la concentration de fond observée mais plus intense pour le carbone suie. On peut également constater que la concentration en sulfate augmente lors du changement de régime de brise suggérant l'influence du trafic maritime ou de la centrale thermique mais de manière très faible en comparaison de la concentration de fond mesurée. Cependant, les sulfates peuvent également avoir des origines naturelles. Les embruns marins sont notamment une source importante de sulfure de diméthyle qui, une fois oxydé, conduit à la formation de sulfates particuliers [9]. Il reste ainsi difficile de distinguer les sources anthropiques des sources naturelles. La concentration en nitrate a quant à elle tendance à baisser pendant la journée.

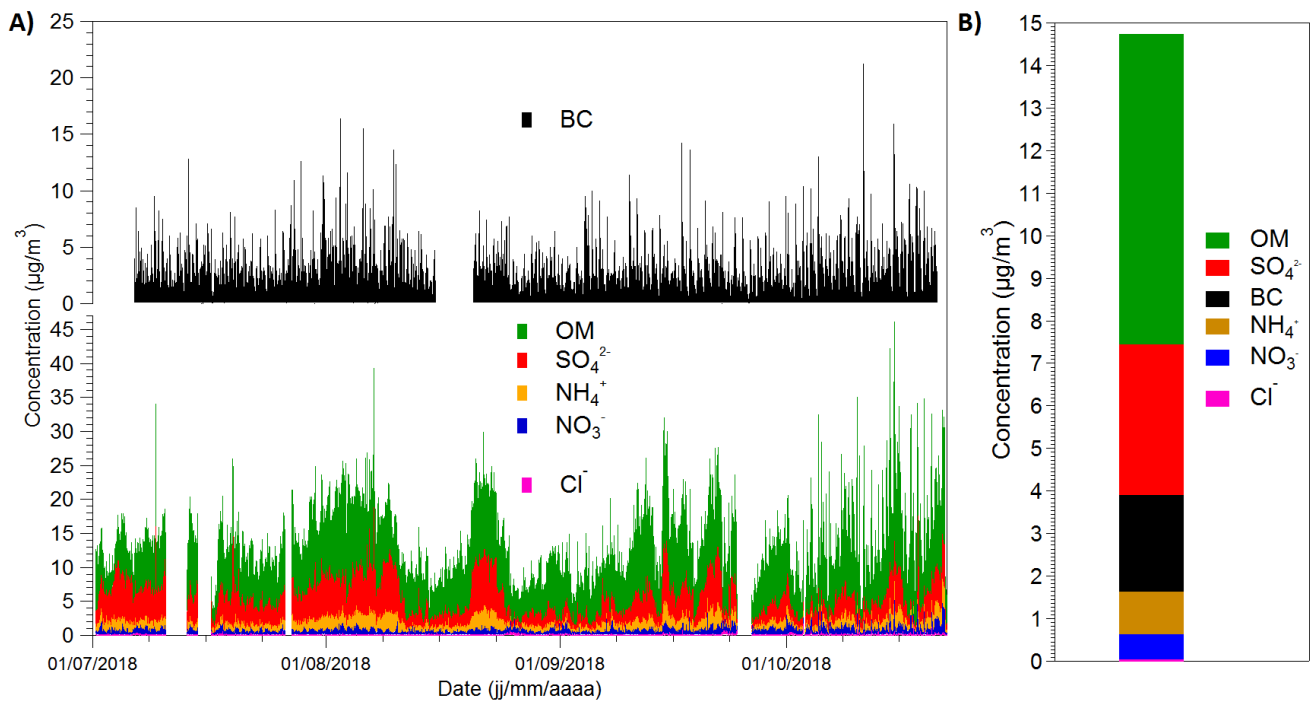


FIGURE 19 – A) Séries temporelles empilées des concentrations mesurées par l’ACSM (en bas) et par l’aéthalomètre (en haut) à la station trafic. Les zones vides représentent des défaillances des instruments. B) Concentration totale moyenne mesurée par les deux instruments répartie selon les différentes espèces chimiques

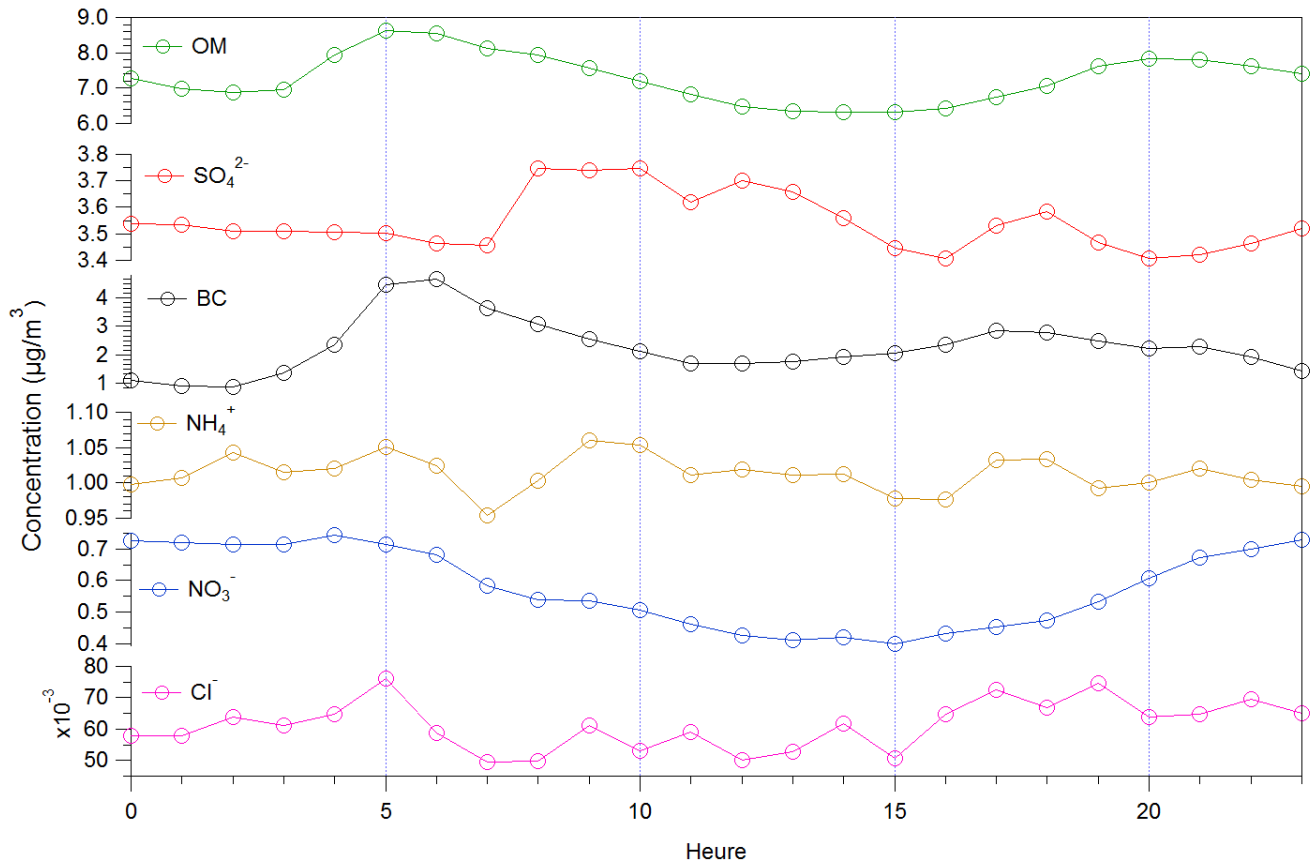


FIGURE 20 – Profils journaliers moyens des concentrations des espèces mesurées par l’aéthalomètre et l’ACSM

En effet, les nitrates partitionnent bien en phase particulaire sous des conditions de faible température et d'humidité relative élevée (typiquement la nuit). Les radicaux NO_3 produits à partir du NO_2 et de l'ozone peuvent également réagir la nuit avec des composés organiques volatils biogéniques et former des nitrates organiques. De manière générale, les profils journaliers moyens des concentrations en matière organique, sulfates et ammoniums ne présentent pas de variation significative et ce phénomène montre ici aussi l'impact du transport longue distance potentiellement sous forme de sulfate d'ammonium et d'aérosol organique secondaire.

La figure 21 illustre les roses de pollution des différentes espèces chimiques. On peut constater que les roses de pollution de l'ammonium et des sulfates sont similaires, suggérant ici aussi que ces deux composés sont corrélés et sous forme de sulfate d'ammonium. Ces roses de pollution ainsi que celle de la matière organique et du carbone suie démontrent une augmentation des concentrations en présence de vents de sud/sud-est suggérant une influence du trafic maritime ou de la centrale thermique. Les concentrations en sulfate d'ammonium augmentent également lors de vents issus du nord. La rose de pollution des nitrates est cependant différente et suggère que ces composés sont majoritairement émis localement, potentiellement par le trafic routier avec dans une moindre mesure une influence qui s'étend du sud à l'est. Les nitrates seraient ainsi plutôt sous forme de nitrate organique, les composés organiques ayant également une composante locale.

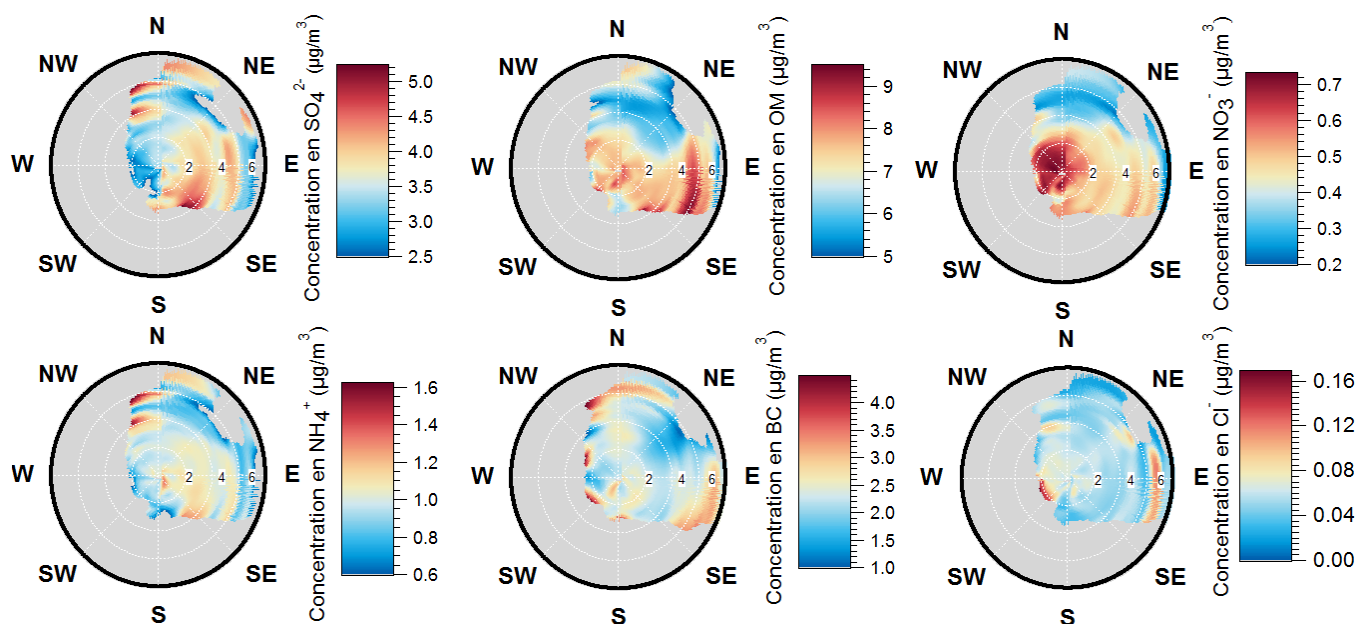
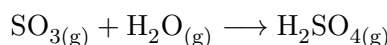
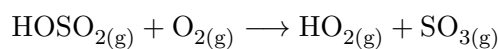
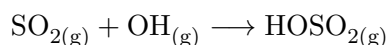


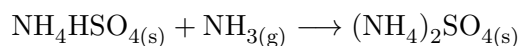
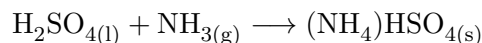
FIGURE 21 – Roses de pollution des différentes espèces chimiques mesurées par l'aéthalomètre et l'ACSM pendant la période estivale

La formation du sulfate d'ammonium se produit en premier lieu via l'oxydation du SO_2 par les radicaux hydroxyles (OH) en phase gazeuse et la formation d'acide sulfurique selon les réactions suivantes [42] :



L'acide sulfurique ainsi généré a une très forte capacité à nucléer en présence de molécules d'eau et à former de nouvelles particules par condensation d'autres espèces de faible volatilité [43].

Cependant, le sulfate particulaire dans l’atmosphère est principalement produit par des voies hétérogènes en phase aqueuse (la plupart du SO_2 étant dissous dans les gouttelettes d’eau). Il ne peut ainsi être exclu que les sulfates particuliers soient directement produits lors de procédés industriels ou dans les panaches des navires. Le sulfate d’ammonium est produit par des processus assez rapides et il peut ainsi aussi bien être issu des émissions portuaires que du transport longue distance. Il est généré à la surface des particules par réaction de H_2SO_4 avec NH_3 gazeux [44] :



Bien que les processus atmosphériques des espèces inorganiques soient relativement bien compris, les processus régissant la fraction organique, en particulier la formation des aérosols organiques secondaires, le sont beaucoup moins. En effet, la fraction organique est composée à la fois de particules primaires et secondaires et certaines méthodes d’analyse de données peuvent être effectuées pour distinguer la part d’aérosol organique secondaire selon plusieurs familles de composés [45]. Cette distinction permettrait une meilleure identification des sources d’émissions mais, ce travail étant long et complexe, il pourra être effectué dans le cadre de futures études.

3.3 Discussion

Les enseignements qu’apporte cette campagne de mesures permettent de mieux cerner la phénoménologie, les sources ainsi que la propagation spatiale des masses d’air polluées dans la zone d’Ajaccio. En particulier, l’impact du trafic maritime se distingue nettement sur les roses de pollution des NO_x et du SO_2 . Cependant, les concentrations en NO_x mesurées sont aussi fonction du trafic routier et les concentrations en SO_2 des activités de la centrale thermique du Vazzio. Il reste ainsi difficile de conclure sur la part de chaque polluant due uniquement aux émissions portuaires. D’autant plus que les paramètres météorologiques, et en particulier les différents régimes de brises, semblent également avoir un effet déterminant sur l’évolution des concentrations de ces polluants. La contribution du trafic maritime semble en revanche être minoritaire sur les concentrations en CO mesurées. Il reste cependant important de noter que le port d’Ajaccio est un centre d’activités très important pour la ville et les activités qui s’inscrivent autour de ce dernier (flux de passagers et marchandises, activité de plaisance...) contribuent également aux émissions des différents polluants.

Concernant les particules, les concentrations de la fraction PM_{10} semblent être dominée par les activités des carrières avec dans une moindre mesure la contribution de poussières désertiques provenant du Sahara. La phénoménologie et les sources de la fraction fine sont cependant différents. La majorité des $\text{PM}_{2,5}$ sont situés dans la fraction PM_1 et les roses de pollution de ces fractions indiquent à la fois une composante locale (probablement issue du trafic routier) mais également une contribution des activités portuaires ou de la centrale thermique. En effet, les concentrations de toutes les espèces chimiques de la fraction PM_1 (en dehors des chlorures dont les concentrations sont très faibles) augmentent en présence de vents originaires de l’est/sud-est (typiquement la brise de mer). Le polluant marqueur du trafic maritime est principalement le SO_4^{2-} , cependant, les sulfates peuvent également avoir d’autres sources et il reste ainsi, ici aussi, difficile de conclure sur la part des émissions portuaires sur les fractions $\text{PM}_{2,5}$ et PM_1 . Par ailleurs, en dehors du carbone suie et des nitrates qui semblent être majoritairement d’origine locale et issus du trafic routier, les profils journaliers moyens des différentes espèces ne présentent pas de variation significative et soulignent ainsi également l’impact du transport longue distance, potentiellement sous forme de sulfate d’ammonium et d’aérosol organique secondaire.

Conclusion et perspectives

La campagne de mesure réalisée à proximité du port d'Ajaccio s'inscrit autour de deux problématiques au cœur des préoccupations actuelles qui sont la qualité de l'air en proximité des zones portuaires et la caractérisation des particules atmosphériques. En effet, la composition chimique des particules atmosphériques est un paramètre qui, tout comme la taille, influence leurs effets sur la santé humaine et sur le climat et permet par ailleurs d'effectuer une quantification des sources d'émissions, notamment anthropiques. La connaissance de la phénoménologie, de la dynamique et des sources de ces particules permet ainsi d'orienter et d'améliorer les actions publiques mises en œuvre dans le cadre de stratégies de réduction d'émissions.

Le trafic maritime se caractérise par des émissions de gaz précurseurs de polluants secondaires dont les NO_x et les SO_x ainsi que de particules primaires. Les sulfates sont notamment connus pour être formés rapidement dans les cheminées des navires mais ce composé n'est pas émis exclusivement par cette source. Les modes de navigation ainsi que le type de navire ont toutefois une influence prédominante sur les émissions maritimes. Cependant, les paramètres météorologiques ont également des effets sur la concentration atmosphérique des polluants car ils influencent à la fois les émissions et la dispersion de ces derniers. Ce phénomène est particulièrement bien illustré dans le cas de la ville d'Ajaccio qui est soumise aux différents régimes de brises typiques d'une situation côtière.

Lors de cette campagne, les mesures de l'ACSM combinées avec des mesures de concentration du carbone suie ont permis une description quasi complète de la composition chimique de l'ensemble de la fraction PM_{10} , fraction la plus dangereuse pour la santé humaine mais à ce jour non réglementée, sur toute la période estivale de 2018 dans la région d'Ajaccio. Les résultats montrent que l'influence du trafic maritime est notable sur la fraction fine mais l'impact du transport longue distance, potentielle sous forme de sulfate d'ammonium et d'aérosol organique secondaire, semble être également significatif. Par ailleurs, la contribution du port maritime se distingue nettement sur les polluants gazeux, en particulier les NO_x ainsi que le SO_2 . Cependant, en définitive, il reste difficile d'être quantitatif sur la contribution des émissions portuaires sur les concentrations de chaque polluant car chaque composé est émis simultanément par plusieurs sources. D'un point de vue réglementaire, aucune norme sanitaire européenne n'a été dépassée à Ajaccio pendant la campagne de mesure. Pour autant, concernant spécifiquement les particules, la communauté médicale internationale s'accorde à dire qu'il n'existe pas de seuil en dessous duquel la présence de particules fines n'a pas d'impact sur la santé et l'établissement d'une norme qui se base sur la concentration massique de la fraction PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$ n'est probablement pas la méthode la plus adéquate pour rendre compte de l'évolution des concentrations des particules les plus dangereuses.

À l'avenir, une étude plus poussée des spectres de masse issus de l'ACSM, et notamment de certains fragments marqueurs et spécifiques des composés organiques pourra être réalisée en complément de ces résultats [46]. L'utilisation d'un modèle de répartition de la source basé sur l'analyse factorielle pourrait également permettre de distinguer la part d'aérosol organique secondaire selon plusieurs familles de composés. Concernant la campagne en elle-même, il pourrait être intéressant de réaliser la même étude dans une station qui serait plus en altitude et plus éloignée de grands axes pour supprimer la contribution du trafic routier qui semble être significative. Un suivi en taille des particules les plus fines, réalisé par exemple par un SMPS [47], pourrait également apporter des informations supplémentaires sur les émissions portuaires et fournir des mesures plus fiables que le FIDAS 200 des concentrations (massiques et en nombre) de la fraction PM_{10} . Enfin, le vanadium et le nickel étant généralement utilisés comme des marqueurs des émissions portuaires, un analyseur de métaux pourrait fournir une indication qualitative de la source qui contribue le plus à la qualité de l'air dans la région d'Ajaccio.

Références

- [1] IPCC. Climate change 2013 : the physical science basis : Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2013.
- [2] International Agency for Research on Cancer. Outdoor air pollution. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. 2015.
- [3] Erik Fridell, Erica Steen, and Kjell Peterson. Primary particles in ship emissions. Atmospheric Environment, 42(6) :1160–1168, 2008.
- [4] Cristina Reche, Mar Viana, Marco Pandolfi, Andres Alastuey, Teresa Moreno, Fulvio Amato, Anna Ripoll, and Xavier Querol. Urban nh3 levels and sources in a mediterranean environment. Atmospheric environment, 57 :153–164, 2012.
- [5] Michael Cusack, N Pérez, Jorge Pey, Andrés Alastuey, and Xavier Querol. Source apportionment of fine pm and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western mediterranean : a 2.5 year study. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(10) :5173–5187, 2013.
- [6] MR Perrone, S Becagli, JA Garcia Orza, R Vecchi, A Dinoi, R Udisti, and M Cabello. The impact of long-range-transport on pm1 and pm2. 5 at a central mediterranean site. Atmospheric environment, 71 :176–186, 2013.
- [7] Jasper Kirkby, Joachim Curtius, João Almeida, Eimear Dunne, Jonathan Duplissy, Sebastian Ehrhart, Alessandro Franchin, Stéphanie Gagné, Luisa Ickes, Andreas Kürten, et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. Nature, 476(7361) :429, 2011.
- [8] John H Seinfeld and Spyros N Pandis. Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, 2016.
- [9] Sandro Fuzzi, Urs Baltensperger, Ken Carslaw, Stefano Decesari, Hugo Denier van der Gon, Maria C Facchini, David Fowler, Ilan Koren, Ben Langford, Ulrike Lohmann, et al. Particulate matter, air quality and climate : lessons learned and future needs. Atmospheric chemistry and physics, 15(14) :8217–8299, 2015.
- [10] Manabu Shiraiwa, Kayo Ueda, Andrea Pozzer, Gerhard Lammel, Christopher J Kampf, Akihiro Fushimi, Shinichi Enami, Andrea M Arangio, Janine Frohlich-Nowoisky, Yuji Fujitani, et al. Aerosol health effects from molecular to global scales. Environmental science & technology, 51(23) :13545–13567, 2017.
- [11] M Pascal, P de Crouy Chanel, M Corso, S Medina, V Wagner, S Gorla, P Beaudeau, M Bentayeb, A Le Tertre, A Ung, et al. Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en france continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique. Saint-Maurice : Santé publique France, 2016.
- [12] Directive (CE) 2008/50 du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. J.O.U.E. n° L 152 du 11 juin 2008.
- [13] Noemí Pérez, Jorge Pey, Michael Cusack, Cristina Reche, Xavier Querol, Andres Alastuey, and Mar Viana. Variability of particle number, black carbon, and pm10, pm2. 5, and pm1 levels and speciation : influence of road traffic emissions on urban air quality. Aerosol Science and Technology, 44(7) :487–499, 2010.

- [14] Citepa. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – format secten. 2019.
- [15] Sagar V Krupa and William J Manning. Atmospheric ozone : formation and effects on vegetation. Environmental Pollution, 50(1-2) :101–137, 1988.
- [16] W Seiler and C Junge. Carbon monoxide in the atmosphere. Journal of Geophysical Research, 75(12) :2217–2226, 1970.
- [17] Veronika Eyring, HW Köhler, J Van Aardenne, and A Lauer. Emissions from international shipping : 1. the last 50 years. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 110(D17), 2005.
- [18] Daniel Mueller, Stefanie Uibel, Masaya Takemura, Doris Klingelhofer, and David A Groneberg. Ships, ports and particulate air pollution-an analysis of recent studies. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 6(1) :31, 2011.
- [19] Anh Tuan Hoang, Van Viet Pham, et al. A review on fuels used for marine diesel engines. J. Mech. Eng. Res. Dev, 41(4) :22–32, 2018.
- [20] Robert M Healy, Ian P O’Connor, Stig Hellebust, Arnaud Allanic, John R Sodeau, and John C Wenger. Characterisation of single particles from in-port ship emissions. Atmospheric Environment, 43(40) :6408–6414, 2009.
- [21] Yenny González, Sergio Rodríguez, Juan Carlos Guerra García, Juan Luis Trujillo, and Rosa García. Ultrafine particles pollution in urban coastal air due to ship emissions. Atmospheric Environment, 45(28) :4907–4914, 2011.
- [22] Mar Viana, Fulvio Amato, Andres Alastuey, Xavier Querol, Teresa Moreno, Saul Garcia Dos Santos, María Dolores Herce, and Rosalía Fernández-Patier. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. Environmental science & technology, 43(19) :7472–7477, 2009.
- [23] S Hellebust, A Allanic, IP O’Connor, C Jourdan, D Healy, and JR Sodeau. Sources of ambient concentrations and chemical composition of pm_{2.5-0.1} in cork harbour, Ireland. Atmospheric Research, 95(2-3) :136–149, 2010.
- [24] Dalia Salameh, Anais Detournay, Jorge Pey, Noemi Pérez, Francesca Liguori, Dikaia Saraga, Maria Chiara Bove, Paolo Brotto, Federico Cassola, Dario Massabò, et al. Pm_{2.5} chemical composition in five European Mediterranean cities : a 1-year study. Atmospheric Research, 155 :102–117, 2015.
- [25] Marco Pandolfi, X Querol, A Alastuey, JL Jimenez, O Jorba, D Day, A Ortega, MJ Cubison, A Comerón, M Sicard, et al. Effects of sources and meteorology on particulate matter in the western Mediterranean basin : An overview of the DAURE campaign. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 119(8) :4978–5010, 2014.
- [26] E Merico, A Donato, A Gambaro, D Cesari, E Gregoris, E Barbaro, A Dinoi, G Giovanelli, S Masieri, and D Contini. Influence of in-port ships emissions to gaseous atmospheric pollutants and to particulate matter of different sizes in a Mediterranean harbour in Italy. Atmospheric Environment, 139 :1–10, 2016.
- [27] RAO Nunes, MCM Alvim-Ferraz, FG Martins, and SIV Sousa. The activity-based methodology to assess ship emissions-a review. Environmental Pollution, 231 :87–103, 2017.
- [28] L. Malherbe F. Mathé. Guide méthodologique pour la conception, l’implantation et le suivi des stations françaises de surveillance de la qualité de l’air. 2008.

- [29] FH Shair, EJ Sasaki, DE Carlan, GR Cass, WR Goodin, JG Edinger, and GE Schacher. Transport and dispersion of airborne pollutants associated with the land breeze-sea breeze system. Atmospheric Environment (1967), 16(9) :2043–2053, 1982.
- [30] J-E Petit, Olivier Favez, Alexandre Albinet, and Francesco Canonaco. A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution : Wind and trajectory analyses. Environmental modelling & software, 88 :183–187, 2017.
- [31] N. L. Ng, S. C. Herndon, A. Trimborn, M. R. Canagaratna, P.L. Croteau, T. B. Onasch, D. Sueper, D. R. Worsnop, Q. Zhang, Y.L. Sun, and J.T. Jayne. An aerosol chemical speciation monitor (acsm) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. Aerosol Science and Technology, 45(7) :780–794, 2011.
- [32] R Fröhlich, MJ Cubison, JG Slowik, N Bukowiecki, ASH Prévôt, U Baltensperger, J Schneider, JR Kimmel, M Gonin, U Rohner, et al. The tof-acsm : a portable aerosol chemical speciation monitor with tofms detection. Atmospheric Measurement Techniques, 6(11) :3225–3241, 2013.
- [33] Juergen Spielvogel and Maximilian Weiss. The fidas®—a new continuous ambient air quality monitoring system that additionally reports particle size and number concentration. In Urban Environment, pages 243–251. Springer, 2013.
- [34] David Gobeli, Herbert Schloesser, and Thomas Pottberg. Met one instruments bam-1020 beta attenuation mass monitor us-epa pm2.5 federal equivalent method field test results. 2008.
- [35] L Drinovec, G Močnik, P Zotter, ASH Prévôt, C Ruckstuhl, E Coz, M Rupakheti, J Sciare, T Müller, A Wiedensohler, et al. The " dual-spot " aethalometer : an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. Atmospheric Measurement Techniques, 8(5) :1965–1979, 2015.
- [36] Jisca Sandradewi, Andre SH Prévôt, Sönke Szidat, Nolwenn Perron, M Rami Alfarra, Valentin A Lanz, Ernest Weingartner, and URS Baltensperger. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. Environmental science & technology, 42(9) :3316–3323, 2008.
- [37] Tami C Bond and Robert W Bergstrom. Light absorption by carbonaceous particles : An investigative review. Aerosol science and technology, 40(1) :27–67, 2006.
- [38] J-P Putaud, Rita Van Dingenen, Andrés Alastuey, Heidi Bauer, Wolfram Birmili, Josef Cyrys, Harald Flentje, Sandro Fuzzi, Robert Gehrig, Hans-Christen Hansson, et al. A european aerosol phenomenology-3 : Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across europe. Atmospheric Environment, 44(10) :1308–1320, 2010.
- [39] Qi Zhang, Jose L Jimenez, MR Canagaratna, JD Allan, H Coe, I Ulbrich, MR Alfarra, A Takami, AM Middlebrook, YL Sun, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes. Geophysical Research Letters, 34(13), 2007.
- [40] Ann M Middlebrook, Roya Bahreini, Jose L Jimenez, and Manjula R Canagaratna. Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data. Aerosol Science and Technology, 46(3) :258–271, 2012.
- [41] Simone M Pieber, Imad El Haddad, Jay G Slowik, Manjula R Canagaratna, John T Jayne, Stephen M Platt, Carlo Bozzetti, Kaspar R Daellenbach, Roman Frohlich, Athanasia Vlachou, et al. Inorganic salt

- interference on CO_2^+ in aerodyne ams and acsm organic aerosol composition studies. Environmental science & technology, 50(19) :10494–10503, 2016.
- [42] Becky Alexander, Rokjin J Park, Daniel J Jacob, and Sunling Gong. Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur : Global implications for the sulfur budget. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 114(D2), 2009.
- [43] Joachim Curtius. Nucleation of atmospheric aerosol particles. Comptes Rendus Physique, 7(9-10) :1027–1045, 2006.
- [44] Kiyoshi Matsumoto and Hiroshi Tanaka. Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride : an approach based on phase equilibrium. Atmospheric Environment, 30(4) :639–648, 1996.
- [45] Jeffrey M Jaekels, Min-Suk Bae, and James J Schauer. Positive matrix factorization (pmf) analysis of molecular marker measurements to quantify the sources of organic aerosols. Environmental science & technology, 41(16) :5763–5769, 2007.
- [46] Weruka Rattanavaraha, Manjula R Canagaratna, Sri Hapsari Budisulistiorini, Philip L Croteau, Karsten Baumann, Francesco Canonaco, Andre SH Prevot, Eric S Edgerton, Zhenfa Zhang, John T Jayne, et al. Source apportionment of submicron organic aerosol collected from atlanta, georgia, during 2014–2015 using the aerosol chemical speciation monitor (acsm). Atmospheric environment, 167 :389–402, 2017.
- [47] Tim Johnson, Robert Caldow, Arndt Pöcher, Aadu Mirme, and David Kittelson. A new electrical mobility particle sizer spectrometer for engine exhaust particle measurements. Technical report, SAE Technical Paper, 2004.