



HAL
open science

Evolution des particules fines en champ proche du trafic maritime

Lise Le Berre, Marvin Dufresne, Sonia Oppo, Liselotte Tinel, Joel Ferreira de Brito, Thérèse Salameh, Brice Temime-Roussel, Nicolas Marchand, Barbara D'anna, Grazia Maria Lanzafame, et al.

► **To cite this version:**

Lise Le Berre, Marvin Dufresne, Sonia Oppo, Liselotte Tinel, Joel Ferreira de Brito, et al.. Evolution des particules fines en champ proche du trafic maritime. ADEME. 2024, pp.144. hal-04811342

HAL Id: hal-04811342

<https://hal.science/hal-04811342v1>

Submitted on 2 Dec 2024

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.

Public Domain

ÉVOLUTION DES PARTICULES FINES EN CHAMP PROCHE DU TRAFIC MARITIME

Projet PAREA, améliorer les connaissances sur les émissions de particules fines et de leurs précurseurs par le transport maritime à Marseille.

RAPPORT

Juillet
2024



EXPERTISES

REMERCIEMENTS

Le projet PAREA constitue une collaboration étroite entre ARMINES/IMT Nord Europe (CERI Energie & Environnement), le Laboratoire de Chimie Environnement (LCE) de l'Université D'Aix Marseille, du Centre d'enseignement et de Recherche en environnement Atmosphérique (CEREA) de l'Ecole des Ponts et chaussée et de l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur (AtmoSud).

Stéphane SAUVAGE, Professeur à ARMINES/IMT Nord Europe (CERI Energie & Environnement), porteur du projet PAREA, et l'ensemble des auteurs remercient l'ADEME pour l'aide financière accordée à la réalisation de ce projet, ainsi que leurs ingénieurs Philippe CAUNEAU et Laurence GALSOMIES pour le suivi du projet.

Les auteurs tiennent également à remercier chaleureusement le Port de Marseille pour leur avoir permis d'installer les instruments de mesure sur le port tout au long de la campagne. En particulier, nous remercions Eric BEROULE, Mickaël PARRA et Magali DEVEZE pour leur soutien administratif et technique dans la préparation et la réalisation de la campagne de terrain PAREA. Ils remercient également Irène XUEREF-REMY du laboratoire IMBE pour le prêt de son analyseur de CO/CO₂ (PICARRO G2401) et de bouteilles de gaz étalon, ainsi que pour son soutien technique.

Les auteurs remercient enfin toutes les personnes qui ont participé à la campagne de mesures, aux analyses et à la rédaction de ce rapport :

- Campagne de mesures, analyses, traitement de données, interprétation : L. Le Berre³, M. Dufresne^{1,2}, S. Oppo L.⁴, M. Lab⁵, L. Tinel^{1,2}, J. De Brito^{1,2}, T. Salameh^{1,2}, T. Leonardis^{1,2}, B. Temime-Roussel³, L. Lanzi⁴, K. Hachemi⁴, R. Bourjot⁴, A. Stoerckel⁴, G. Gille⁴, F. Manieri⁴, N. Marchand³, B. D'Anna³, G.M. Lanzafame³, H. Wortham³, A. Armengaud⁴, Y. Roustan⁵, S. Sauvage^{1,2}
- Rédaction, vérification, Approbation : L. Le Berre³, M. Dufresne^{1,2}, S. Oppo L.⁴, M. Lab⁵, L. Tinel^{1,2}, J. De Brito^{1,2}, T. Salameh^{1,2}, B. Temime-Roussel³, N. Marchand³, B. D'Anna³, G.M. Lanzafame³, H. Wortham³, A. Armengaud⁴, F. Manieri⁴, Y. Roustan⁵, S. Sauvage^{1,2}

1 IMT Nord Europe, CERI Energie Environnement – 2 ARMINES, 60bd Saint Michel, 75272 PARIS, France – 3 Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France – 4 AtmoSud, Marseille, France – 5 Ecole des Ponts et chaussée, CERA, Paris, France

CITATION DE CE RAPPORT

Le Berre L., M. Dufresne, S. Oppo L., M. Lab, L. Tinel, J. De Brito, T. Salameh, B. Temime-Roussel, N. Marchand, B. D'Anna, G.M. Lanzafame, H. Wortham, A. Armengaud, F. Manieri, Y. Roustan, S. Sauvage, 2024. Evolution des particules fines en champ proche du trafic maritime - PAREA. Rapport, 144 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne <https://librairie.ademe.fr/>

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME

ADEME

20, avenue du Grésillé

BP 90 406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat : **1966C0015**

Étude réalisée par Le Berre L., M. Dufresne, S. Oppo L., M. Lab, L. Tinel, J. De Brito, T. Salameh, B. Temime-Roussel, N. Marchand, B. D' Anna, G.M. Lanzafame, H. Wortham, A. Armengaud, F. Manieri, Y. Roustan, S. Sauvage pour ce projet cofinancé par l'ADEME

Projet de recherche coordonné par : Stéphane Sauvage

Appel à projet de recherche CORTEA 2019: Connaissances, Réduction à la source et Traitement des Emissions dans l'Air

Coordination technique - ADEME : Philippe CAUNEAU (réfèrent ingénieur) et Laurence GALSOMIÈS

Direction Villes et Territoires Durables (DVTD) Service Transports et mobilités (STM) et en co-suivi Service Qualité de l'air (SEQA)

SOMMAIRE

RÉSUMÉ.....	6
ABSTRACT	7
1. CONTEXTE DU PROJET	8
2. METHODOLOGIE	11
2.1. Présentation de l'approche expérimentale.....	11
2.1.1. Choix des sites de mesure	11
2.1.2. Déploiement instrumental et assurance qualité.....	13
2.1.3. Base de données.....	14
2.2. Facteurs d'émissions.....	14
2.2.1. Identification des panaches.....	14
2.2.2. Calcul des facteurs d'émission pour chaque panache	17
2.3. Modèle « Positive Matrix Factorisation »	18
2.3.1. Paramétrisation du modèle PMF.....	19
2.3.1.1. Sélection des substance prises en compte	19
2.3.1.2. Matrice de concentrations	20
2.3.1.3. Matrice d'incertitudes	20
2.3.2. Détermination de la solution optimale du modèle PMF	20
2.3.2.1. Détermination du nombre de facteurs.....	20
2.3.2.2. Réduction de l'ambiguïté rotationnelle	21
2.3.2.3. Estimation de l'incertitude statistique	21
2.4. Modèles de dispersion atmosphérique.....	23
2.4.1. Domaines d'étude.....	23
2.4.1.1. Polair3D-SSH.....	23
2.4.1.2. Modèle PMSS	24
2.4.2. Préparation des données d'entrée	25
2.4.2.1. Conditions aux limites	25
2.4.2.2. Émissions hors maritime.....	25
2.4.2.3. Émissions maritimes.....	26
2.4.3. Préparation des champs météorologiques durant la campagne.....	28
2.4.3.1. Champs météorologiques pour le modèle PMSS.....	28
2.4.3.2. Champs météorologiques pour le modèle Polair3D-SSH	28
2.4.4. Paramétrisation des modèles dans un contexte de pollution maritime	29
2.4.4.1. PMSS, un modèle lagrangien appliqué pour la pollution portuaire.....	29
2.4.4.2. Polair3D-SSH, approche en panache sous-maille	29
2.4.5. Scores du modèle PMSS pendant la campagne PAREA.....	30
2.4.5.1. Modélisation des concentrations de $PM_{2,5}$	30
2.4.5.2. Modélisation des concentrations de NO_x	32
2.4.5.3. Modélisations des pics isolés sur les sites de la campagne de mesure	32
2.4.6. Évaluation du modèle Polair3D-SSH PinG pendant la campagne PAREA.....	35
3. PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS.....	38
3.1. Analyse descriptive préliminaire de la campagne	38
3.1.1. Conditions météorologiques observées lors de la campagne	38

3.1.2.	Conditions de circulation des navires.....	39
3.1.3.	Concentrations mesurées et dynamique temporelle.....	40
3.1.3.1.	Les polluants inorganiques et particulaires	40
3.1.3.1.	Les Composés Organiques Volatils.....	46
3.2.	Caractérisation physique et chimique des émissions de la source « navires ».....	48
3.2.1.	Facteurs d'émission.....	49
3.2.1.1.	Caractérisation de la phase gazeuse	51
3.2.1.2.	Caractérisation de la phase particulaire.....	59
3.2.1.2.1.	Composition chimique massique de l'aérosol.....	62
3.2.1.2.2.	Distribution granulométrique	68
3.2.2.	Modèles Positive Matrix Factorisation (PMF)	71
3.2.2.1.	Profils de source identifiés pour les métaux.....	71
3.2.2.2.	Profils de source identifiés pour les COV	73
3.2.2.2.1.	Cas de PEB.....	73
3.2.2.2.2.	Cas de MRS-LCP	76
3.3.	Modélisation du champ proche au champ lointain.....	77
3.3.1.	Modélisation des concentrations.....	77
3.3.2.	Dépassement des seuils réglementaires pour la qualité de l'air	77
3.3.3.	Évolution chimique des panaches en champs proche et lointain.....	79
3.4.	Contribution de la source « navires » à la dégradation de la qualité de l'air.....	80
3.4.1.	Modélisation de dispersion.....	81
3.4.2.	Modèles sources-récepteur PMF.....	84
3.4.2.2.	COV	84
3.4.2.2.1.	Cas de PEB.....	84
3.4.2.3.	Cas de MRS-LCP	85
4.	RECOMMANDATIONS.....	87
5.	CONCLUSION / PERSPECTIVES.....	88
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	90
	INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES.....	98
	SIGLES ET ACRONYMES	104
	ANNEXES.....	106
ANNEXE 1.	Instrumentation déployée lors de la campagne intensive PAREA de juin 2021	107
ANNEXE 2.	Classification des catégories de navires	114
ANNEXE 3.	Concentrations des 145 composés mesurés en juin 2021 : Statistiques	115
ANNEXE 4.	Panaches identifiées en juin 2021 : Statistiques.....	121
ANNEXE 5.	Facteurs d'émissions relatifs aux composés mesurés en juin 2021 : Statistiques	124
ANNEXE 6.	Facteurs d'émissions : Revue de littérature.....	128
ANNEXE 7.	Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir la masse de particules.....	133
ANNEXE 8.	Graphiques complémentaires.....	135
ANNEXE 9.	PMF matrice métaux – site PEB.....	137
ANNEXE 10.	PMF matrice métaux – site MRS-LCP	138
ANNEXE 11.	PMF matrice COV – site PEB.....	140
ANNEXE 12.	PMF matrice COV – site MRS-LCP	142

RÉSUMÉ

Les émissions gazeuses liées au trafic maritime ont un impact avéré sur la qualité de l'air en particulier sur les zones côtières. La réglementation sur la composition des carburants utilisés a évolué notamment pour le soufre mais reste peu contraignante pour les particules fines et certains de leurs précurseurs. Les inventaires d'émissions prennent en compte le trafic maritime mais affichent une variabilité importante et une connaissance encore parcellaire quant à la composition des particules émises et des principaux précurseurs d'aérosols secondaires. Ce projet PAREA a pour but d'améliorer les connaissances sur les émissions du transport maritime. Sur la base d'une approche combinant observation et modélisation, l'objectif est de caractériser les particules fines émises par le trafic maritime en termes de tailles et de composition chimique, de caractériser les précurseurs de particules secondaires émis par le trafic maritime et de documenter l'évolution de ces caractéristiques en champs proches de la zone portuaire.

Une campagne de mesure intensive a été menée à Marseille pour l'obtention d'une base de données uniques de 145 composés gazeux et particulaires. La comparaison des concentrations mesurées sur le site de fond urbain et sur les sites implantés au cœur de la zone portuaire montrent clairement une influence des activités portuaires sur les niveaux de concentrations et notamment les maximas avec des événements de pollution courts mais intenses.

Plus de 350 panaches de navires ont été identifiés pour déterminer des Facteurs d'Emissions (EF). Ces EF constituent des données précieuses, issus de mesures en champs proches et donc représentatives d'un ensemble de navires sur la zone portuaire de Marseille. Les résultats mesurés peuvent être jusqu'à cinq fois inférieurs à ceux utilisés dans les cadastres d'émissions, en particulier pour les NO_x et le SO₂. Concernant la phase particulaire, les quantités de particules émises par les navires peuvent varier d'un facteur 3 entre les différentes phases opérationnelles avec davantage d'émissions lors des phases de navigation et/ou de manœuvre comparativement aux phases de stationnement à quai. L'étude montre que la combinaison de la granulométrie et de la composition chimique des particules fournit des informations clés pour l'amélioration des inventaires d'émission et l'identification des différents types de carburants utilisés ainsi que l'emploi de systèmes d'épuration des fumées.

Une analyse factorielle a été conduite montrant que les émissions liées aux navires représentent environ 9 % de la masse totale des métaux mesurés en champs proche (zone portuaire) et 4 % en zone urbaine plus éloignée. En considérant la nature chimique, ces émissions contribuent spécifiquement à plus de 80 % des concentrations en nickel (Ni) et en vanadium (V), métaux reconnus pour leurs effets néfastes sur la santé des populations. Cette même analyse menée sur les COV montre une contribution totale de 18 % des concentrations en COV mesurés en champs proches et 11 % en zone urbaine plus éloignée.

En deuxième approche, la modélisation déterministe a été mise en œuvre pour cartographier l'impact des activités maritimes à Marseille. Le constat est en cohérence avec celui des observations avec un impact chronique des navires peu important sur la ville mais l'occurrence de panaches de courte durée qui peuvent avoir localement un impact important. Le détail des contributions par famille d'espèce chimique montre que ces émissions peuvent avoir un impact différencié en zone éloignée pour la formation d'aérosols secondaires.

L'étude montre toute la difficulté pour l'obtention d'une bonne représentation des émissions de la source trafic maritime et de ses impacts. L'amélioration des inventaires d'émissions en termes de spéciation chimique et d'évolution temporelle de cette source est essentielle pour évaluer des actions de remédiation.

ABSTRACT

Emissions from maritime traffic have a proven impact on air quality, particularly in coastal areas. Regulations governing the composition of the fuels used have evolved, notably as regards sulphur, but gaps in emissions enforcement regulations remain on key pollutants such as fine particles and their precursors. Emissions inventories take maritime traffic into account but show considerable variability and a still patchy knowledge of the composition of particles emitted and of the main precursors of secondary aerosols. The aim of the PAREA project is to improve our knowledge of pollutants emissions from shipping. Based on an approach combining observation and modelling, the aim is to characterize the fine particles emitted by maritime traffic (size and chemical composition), their potential secondary precursors and to document their evolution in fields close to the port area.

An intensive measurement campaign was carried out in Marseille to build a unique database of 145 gaseous and particulate components. A comparison of concentrations measured at the urban background site and at the two selected sites located in the heart of the port area clearly shows the influence of port activities on concentration levels, and in particular in maxima with short but intense pollution events.

More than 350 ship plumes have been identified and used to determine Emission Factors (EF). These EFs are valuable data, derived from near-field measurements and therefore representative of a group of ships in the Marseille port area. Results show that the measured EF can be up to five times lower than those used in emission inventories, particularly for NO_x and SO₂. The quantities of particles emitted by ships can vary by a factor of 3 between the different operational phases, with more emissions during navigation and/or manoeuvring phases than during docking phases. The study shows that the combination of particle size and chemical composition measurements provides key information for improving emission inventories and identifying the different types of fuel used, as well as the use of exhaust gas cleaning systems.

A factorial analysis focused on trace metals has been carried out, showing that ship-related emissions account for around 9% of the total mass of metals measured in the near-field (port area) and 4% in more distant background urban areas. Of particular importance is that these emissions specifically contribute to over 80% of two toxicology relevant particulate metals nickel (Ni) and vanadium (V) concentrations. The additional factor analysis carried out on VOCs showed a total contribution of 18% of VOC concentrations measured in near-field areas and 11% in more distant urban areas.

As a second approach, deterministic modelling was used to map the impact of maritime activities in Marseille. The findings are consistent with those observed showing a low chronic impact on the city air quality but with the occurrence of short-lived plumes that can have a significant local impact. Details of contributions by family of chemical species show that these emissions can have a differentiated impact on the formation of secondary aerosols in remote areas.

The study shows how challenging it is to obtain a good representation of emissions from maritime traffic sources and their impacts on air quality. Improving emission inventories in terms of chemical speciation and temporal evolution of this source is essential to assess remediation actions.

1. Contexte du projet

A l'échelle internationale, le transport maritime représente plus de 80 % en volume du fret total (UNCTAD, 2022). Après un léger recul en 2022, le transport maritime croît à nouveau en 2023 (+2,4 %) et continuera de croître sur 2024-2028. Ce mode de transport est très émetteur en polluants atmosphériques en gaz à effet de serre (GES) dont le dioxyde de carbone (CO₂), en oxydes d'azote (NO_x), en dioxyde de soufre (SO₂) et en particules (PM). Il représente 2,89 % des émissions anthropiques totales mondiales de CO₂ en 2018 (IMO, 2020). Selon une étude du Parlement européen, les émissions de GES provenant du transport maritime pourraient augmenter jusqu'à atteindre 17 % des émissions mondiales de CO₂ en 2050 (Cames et al., 2015). Les émissions de polluants atmosphériques réglementés sont également significatives à l'échelle globale avec 5-7 Tg par an d'oxyde d'azote (NO_x), de 4,7-6,5 Tg par an d'oxydes de soufre (SO_x) et de 1,2-1,6 Tg par an de particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (PM₁₀) (Corbett et al., 2007; Healy et al., 2009). Des études sur les particules fines issues de ces émissions ont montré la présence d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et de métaux, des polluants à forts impacts sanitaires (Fridell et al., 2008; Murphy et al., 2009). Le transport maritime est également responsable de 2 % des émissions globales de Black Carbon (BC) (Lack and Corbett, 2012).

Ces émissions sont particulièrement préoccupantes à proximité des rivages et dans les ports avec pour conséquence directe une dégradation de la qualité de l'air dans les zones côtières (Corbett et al., 2007; González et al., 2011). La contribution significative des émissions des navires à l'échelle globale, et notamment dans les régions côtières et les villes portuaires, pointent le transport maritime comme secteur cible pour l'amélioration de la qualité de l'air à l'échelle locale et globale (Oeder et al., 2015).

Avec l'augmentation croissante du trafic maritime et de ses impacts, l'Organisation internationale Maritime (OMI) a mis en place la Convention Internationale pour la Prévention de la Pollution par les Navires (MARPOL). Cette convention concerne notamment la prévention de la pollution atmosphérique. Elle vise à limiter les émissions des principaux polluants présents dans les gaz d'échappement des navires en l'occurrence les SO_x, les NO_x, les COV et les gaz à longue durée de vie impactant la couche d'ozone. Cette réglementation ne s'applique que lorsque les navires naviguent dans des zones d'émissions réglementées (SECA) et est appliquée en Europe que depuis janvier 2015 avec une quantité maximale de soufre abaissée à 1,5 % puis 0,5 % depuis 2020 et jusqu'à 0,1 % pour les navires à quai plus de 2 heures dans les ports européens. En conséquence de cette régulation, la composition des carburants a évolué pour conduire à une réduction significative de la contribution du transport maritime sur les émissions de Soufre mais également sur les émissions de PM_{2,5} (particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm) (Contini et al., 2015). L'introduction mondiale de carburants à faible teneur en soufre pour les navires a permis de réduire la mortalité et la morbidité liées aux navires de 34 % et 54 % respectivement, dans les pays du monde entier (Sofiev et al., 2018).

La réglementation concerne également les NO_x mais uniquement dans les cas des navires récents (construits après janvier 2016) et dans des zones d'émissions réglementées (NECA) avec un impact qui n'a pas encore été démontré. Il n'y a en revanche pas de limite applicable pour les émissions de PM et de COV. Toutefois, l'évolution des carburants peut amener des changements dans la composition des émissions comme par exemple pour les COV (Wu et al., 2020) ou pour la composition des particules (McCaffery et al., 2021; Timonen et al., 2022).

En France, le CITEPA intègre le secteur du transport maritime pour un bon nombre de polluants avec une approche descendante basée sur les ventes de carburants. Sur le plan régional, les associations agréées de la qualité de l'air comme Atmo Normandie, Atmo Haut-de-France ou AtmoSud produisent des inventaires prenant en compte le transport maritime, montrant notamment l'impact fort des zones portuaires sur la qualité de l'air, en particulier pendant les phases de manœuvre et de stationnement. L'évolution de l'inventaire réalisé par AtmoSud a mis en évidence une diminution des émissions du soufre à Marseille. En conséquences indirects, les émissions de PM_{2,5}, NO_x et CO₂ ont également diminué du fait de la réglementation, mais ces tendances restent toutefois contrariées par l'évolution de l'activité portuaire (AirPaca, 2017).

En plus des effets sur le climat et sur l'environnement, plusieurs études ont démontré l'impact sanitaire significatif associé aux émissions du transport maritime (De Meyer et al., 2008; Healy et al., 2009; Viana et al., 2020). Des études menées à différentes échelles mettent en évidence des corrélations significatives entre l'augmentation de la mortalité et du nombre d'hospitalisation, et les particules émises par les navires (Corbett et al., 2007; Tian et al., 2013). Comme attendu, les habitants des régions côtières sont les

plus exposés et des études estiment que la moitié de la pollution de l'air liée aux particules dans les zones côtières et portuaires provient des émissions de navires (Dalsøren et al., 2009; Oeder et al., 2015).

Des études de modélisation de la qualité de l'air ont montré l'influence du trafic maritime sur les niveaux de particules fines (Karl et al., 2020). Les particules directement émises par les navires constituent une problématique majeure puisque composées potentiellement de carbone suie, de métaux, de carbone organique incluant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Fridell et al., 2008; Moldanová et al., 2013; Murphy et al., 2009). En outre, la photo-oxydation des gaz co-émis (SO₂, NO_x, Composés Organiques Volatils (COV)) conduit à la formation rapide d'une fraction secondaire de l'aérosol.

Les études d'impact portent majoritairement sur les polluants réglementés. Mais pour déterminer les effets des émissions du trafic maritime sur la santé humaine, il est nécessaire de documenter de manière plus complète les polluants en termes de propriétés et de nature avec le nombre de particules Ultrafines (UFP), la composition en métaux, en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et d'autres composés organiques (Merico et al., 2020; Vouitsis et al., 2023). Bien qu'un grand nombre de travaux ait porté sur les effets des PM_{2,5} dans les zones côtières, seules quelques études traitent de l'effet du transport maritime sur les concentrations en nombre d'UFP et leur composition chimique dans les villes portuaires (Lauenburg et al., 2021; Viana et al., 2020).

En résumé, les émissions liées au trafic maritime sont très significatives et ont un impact avéré sur la qualité de l'air en particulier sur les zones côtières. La réglementation a évolué notamment pour le soufre mais reste peu contraignante pour les particules fines et certains de leurs précurseurs. De même, les motorisations de la flotte sont en cours d'évolution. Les inventaires d'émissions prennent en compte le trafic maritime mais affichent une variabilité importante et une connaissance encore parcellaire quant à la composition des particules émises et des principaux précurseurs d'aérosols secondaires.

La métropole marseillaise fait partie des villes côtières de la Méditerranée pour lesquelles la pression anthropique est à l'origine d'une pollution atmosphérique préoccupante. Plus largement, la région PACA se caractérise par une pollution photochimique à l'ozone parmi les plus fortes d'Europe. En termes d'impact sanitaire, les résultats du projet « Aphekom » (2008-2011) ont montré que le taux de mortalité et/ou d'hospitalisations pour des problèmes cardiovasculaires et respiratoires à Marseille sont significativement plus élevés que ceux rencontrés dans l'agglomération parisienne. Des études prédictives ont montré une influence importante du transport maritime sur la qualité de l'air dans le bassin méditerranéen occidental (Chrit et al., 2018). Le projet APICE (Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions) (MED Maritime Integrated projets, 2012a, 2012b, 2012c, 2012d) puis le projet européen CAIMANs (Cruise and passenger ship Air quality Impact Mitigation ActionNs) (MED Maritime Integrated projets, 2015) ont étudié l'impact du trafic maritime de passagers sur la qualité de l'air dans cinq grandes villes portuaires du nord de la Méditerranée : Barcelone, Marseille, Gênes, Venise et Thessalonique. Des simulations de panaches de polluants à haute résolution émises par le secteur touristique des navires de croisière et de passagers dans le bassin méditerranéen, ont mis en évidence un impact très significatif des émissions des navires sur la qualité de l'air au sein et à proximité des zones portuaires, montrant la nécessité de documenter la composition en polluants atmosphériques dans le champ proche des sources. Dans le cadre du projet européen SCIPPER, un système couplé de modélisation du transport de la chimie régionale-locale a été utilisé pour étudier les effets des émissions des navires sur les concentrations atmosphériques de particules fines et d'AOS dans la ville portuaire de Marseille. Les résultats sur juillet 2020 montrent un impact du trafic maritime dans la zone portuaire de 6 à 9 % pour les AOS et de 27 à 51 % pour la concentration du nombre total de particules (Karl et al., 2023).

Ce projet PAREA vise donc à améliorer les connaissances sur les émissions de particules fines et de leurs précurseurs par le transport maritime. Il a pour ambition de :

- i) Caractériser les particules fines émises par le trafic maritime en termes de tailles et de composition chimique ;
- ii) Caractériser les précurseurs de particules secondaires émises par le trafic maritime ;
- iii) Documenter l'évolution de ces caractéristiques en champs proches de la zone portuaire.

Le projet combine approche expérimentale en champs proches des sources et modélisation déterministe pour apporter des connaissances nouvelles sur les propriétés physiques et la composition chimique des particules et des gaz réactifs issus du trafic maritime sur la zone portuaire de Marseille. L'analyse de la méthodologie et des résultats obtenus permettent d'émettre des recommandations à la fois pour la

surveillance opérationnelle des impacts du Traffic maritime et pour les orientations vers des mesures de régulation complémentaires.

À noter qu'une partie de ces travaux constitue un des objectifs de la thèse ADEME de Lise Le Berre. Dans ce cadre, les résultats concernant la caractérisation chimique de la phase particulaire font l'objet d'un article scientifique soumis et en révision (Le Berre et al, under review.).

2. Méthodologie

2.1. Présentation de l'approche expérimentale

La caractérisation des particules et de leurs précurseurs est basée sur une approche orientée récepteur à savoir sur des observations à haute résolution temporelle depuis des sites implantés autour de la zone portuaire. L'évaluation des émissions se fait plus généralement à la cheminée des bateaux avec une représentation limitée au bateau étudié. Cette démarche expérimentale en champs proche est complémentaire en offrant l'intérêt d'une représentativité plus intégrée du trafic maritime sur la zone portuaire. Les paramètres qui ont été mesurés sont la physique (distribution granulométrique) et la chimie de l'aérosol (inorganiques, organiques métaux) ainsi que la composition chimique de la phase gazeuse (SO₂, CO₂, NO_x, CH₄ et COV). Ces observations ont été complétées par toutes les informations relatives aux activités portuaires. L'évolution de ces caractéristiques en champs proche s'est appuyée sur deux démarches complémentaires à savoir une campagne de mesure intensive sur des sites sélectionnés et des simulations de l'évolution de panache sur les premiers kilomètres depuis les sources. Les sections suivantes précisent les choix méthodologiques pour la campagne de mesure, l'analyse des données et les simulations.

2.1.1. Choix des sites de mesure

La stratégie expérimentale a été basée sur une campagne d'observation menée en juin 2021 sur plusieurs sites représentatifs de la zone portuaire de Marseille et parallèlement sur un site *dit* urbain de fond représentatif de l'atmosphère urbaine de la ville de Marseille (Figure 1 et Figure 2). La stratégie d'échantillonnage fait suite à des pré-campagnes d'observation qui se sont déroulées en été en 2019 et 2020. Le choix des sites a tenu compte de la multiplicité des sources présentes sur la zone d'étude (autres activités, trafic automobile...), de la circulation des navires sur les différentes zones du port et des conditions météorologiques afin de maximiser les probabilités de capter des panaches de navires.

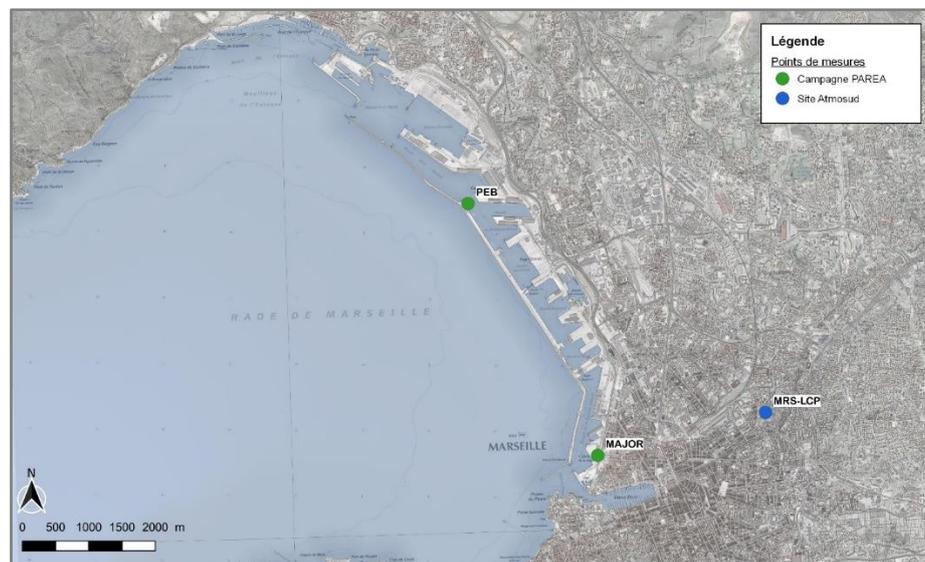


Figure 1. Localisation des points de mesures de la campagne intensive « PAREA 2021 »

Le site « Phares et Balises » (PEB) a été choisi afin de caractériser les émissions des navires accédant au port par la passe Nord. Il est implanté sur la digue du large au sein du site du service « Phares et Balises » (43°20'6.89" N ; 5°20'21.76" E ; 5 m d'altitude) à 150 m de la voie d'accès au port par la passe Nord mais également à moins de 700 m au Sud-Est du Terminale Croisière et à environ 800 m au Nord-Ouest des quais d'amarrage des ferries à destination de la Corse.

Le site « La Major » (MAJOR) a été retenu de façon à caractériser les émissions des navires accédant au port par la passe Sud. Il est implanté face à la cathédrale la Major le long du quai de la Joliette, principal axe routier d'accès au port (43°18'0.51" N ; 5°21'48.01" E ; 5 m d'altitude) à 250 m de la voie d'accès au port par la passe Sud mais également à moins de 200 m au Nord-Est de la gare croisière et à environ 250 m au Sud-Est des quais d'amarrage des navires en provenance et à destination du Maghreb.

Le site « **Marseille – Longchamp** » (**MRS-LCP**) a été retenu comme site représentatif de la pollution de fond urbaine, potentiellement influencé par les émissions des navires (Chazeau et al., 2021). Il est implanté au cœur de la ville de Marseille au sein du parc « Longchamp » (43°18'18.84'' N ; 5°23'40.89'' E ; 71 m d'altitude) à un peu moins de 3 km des quais Sud du port et à 9 km du terminale croisière au Nord. Il est représentatif de l'exposition moyenne de la population aux diverses sources de pollutions de la ville (trafic routier, industries, gare ferroviaire...). Il sert de référence pour la surveillance de la qualité de l'air de Marseille depuis près de 20 ans mais également de plateforme de recherche dans de nombreux projets depuis 2017. Ce site, géré conjointement par le Laboratoire de chimie de l'environnement (LCE) et par l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur (AtmoSud), rassemble un ensemble complet d'instruments pour la surveillance des polluants (réglementés et non réglementés).



Figure 2. Photographies de l'environnement des sites « Phares et Balises » (a), « Major » (b) et « Marseille – Longchamp » (c) lors de la campagne de mesures intensives 2021 (Le Berre, 2022)

2.1.2. Déploiement instrumental et assurance qualité

Les sites PEB et Major ont été spécifiquement équipés d'un ensemble d'instruments de pointe pour documenter les propriétés physiques des particules ainsi que la composition chimique des particules et des gaz. La liste des équipements et leur principe de mesure sont présentés en ANNEXE 1. Chaque méthode de mesure comprend un programme d'assurance qualité pour garantir la fiabilité et la traçabilité métrologique des résultats. Il pourra s'agir de contrôles qualité spécifiques (blancs, étalons de travail, suivi de paramètres de fonctionnement...). La fréquence des étalonnages est précisée pour chaque instrument dans le Tableau 14 en ANNEXE 1. En complément de ces contrôles, des inter-comparaisons entre différents analyseurs ont été réalisées au cours de la campagne de mesures ou en dehors de celle-ci pour des raisons logistiques. Ces inter-comparaisons permettent de détecter des dysfonctionnements des instruments, d'évaluer le recouvrement entre des techniques complémentaires et de tenir compte de biais potentiels lors de l'interprétation des résultats. Ces éléments ont été présentés plus en détail dans le premier rapport intermédiaire du projet.

Outre ces trois sites, les évolutions spatiale et temporelle de paramètres qualité de l'air en champs proche de la zone portuaire ont été documentés avec le déploiement de micro-capteurs autonomes sur plusieurs sites pour la mesure en continue de la concentration en $PM_{2,5}$ et PM_{10} , en dioxyde d'azote (NO_2) et en ozone (O_3). La carte d'implantation et photos de ces groupes de capteurs sont présentées Figure 3 et Figure 4.

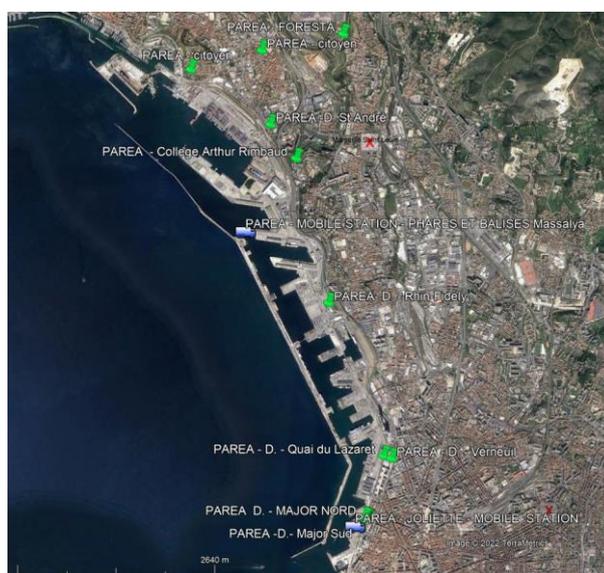


Figure 3. Implantation des groupes de micro-capteurs (PM_{10} , $PM_{2,5}$, O_3 , NO_2) autour de la zone portuaire pendant la campagne intensive PAREA de juin 2021.



Figure 4. Photos des implantations de capteurs autour de la zone portuaire de Marseille.

2.1.3. Base de données

Les données ont fait l'objet d'un travail minutieux de validation technique sur chacun des instruments, puis de synchronisation et enfin de validations croisées en mettant en perspective l'ensemble des variables. Plusieurs bases de données ont été construites avec des pas de temps différents permettant différents types d'exploitations d'ensemble.

La campagne d'observation intensive a débuté le 1^{er} juin 2021 pour se terminer le 30 juin. Le diagramme de disponibilité des données par instrument est reporté en ANNEXE 1. Sur l'ensemble de la période et en tenant compte de la résolution temporelle des instruments, le taux de disponibilité des données est supérieur à 90 % conférant une bonne représentativité du mois de campagne et un très bon potentiel d'analyse.

2.2. Facteurs d'émissions

La méthode des facteurs d'émission est l'une des méthodes les plus courantes pour caractériser la composition physique et chimique d'une source d'émission (Hu et al., 2019; Marques et al., 2022; Pham et al., 2021) et plus particulièrement celle des navires (Ausmeel et al., 2019; Celik et al., 2020; Pirjola et al., 2014; Van Roy et al., 2022). Cette approche, décrite en détail par Celik et al. (2020), est basée sur la méthode du bilan carbone. Elle tient compte de la dilution du panache et permet ainsi de s'affranchir des contributions liées aux autres sources d'émissions.

2.2.1. Identification des panaches

Dans le cadre de mesures environnementales comme celles réalisées dans ce projet, l'étape clé préalable à la caractérisation physique et chimique des émissions des navires par la méthode des facteurs d'émissions est l'identification des panaches de navires. Cette étape consiste à ne sélectionner que les pics de pollution provenant de navires en croisant les données de mesures avec les données météorologiques et les données de suivi des navires (données AIS) (Ausmeel et al., 2019; Eger et al., 2023; Krause et al., 2023). Pour ce faire, un algorithme a été mis en œuvre. Les étapes et les critères utilisés dans ce dernier sont détaillés ci-après.

- a) Sélection des pics de pollution susceptibles d'être associés à un navire sur la base des concentrations de cinq des principaux polluants considérés comme traceurs des émissions des navires : CO₂, NO_x, BC, PN et O₃ (Figure 5).
- b) Estimation du bruit de fond atmosphérique de chacun des cinq polluants sélectionnés à l'aide d'un filtre passe-bas (médiane glissante sur une fenêtre de 60 minutes).
- c) Soustraction du bruit de fond précédemment calculé aux concentrations mesurées afin d'éliminer les variabilités associées aux conditions météorologiques et aux processus chimiques longue distance pour chacun des cinq polluants sélectionnés.
- d) Sélection des pics pour lesquels des variations de concentrations (diminution pour l'ozone associée à sa consommation ou augmentation pour les autres polluants) supérieures à 3 fois la moyenne de l'écart-type glissant du bruit de fond ont été observées pour au moins 3 des 5 polluants sélectionnés (70 % des polluants en l'absence ponctuelle de mesures d'un ou plusieurs).

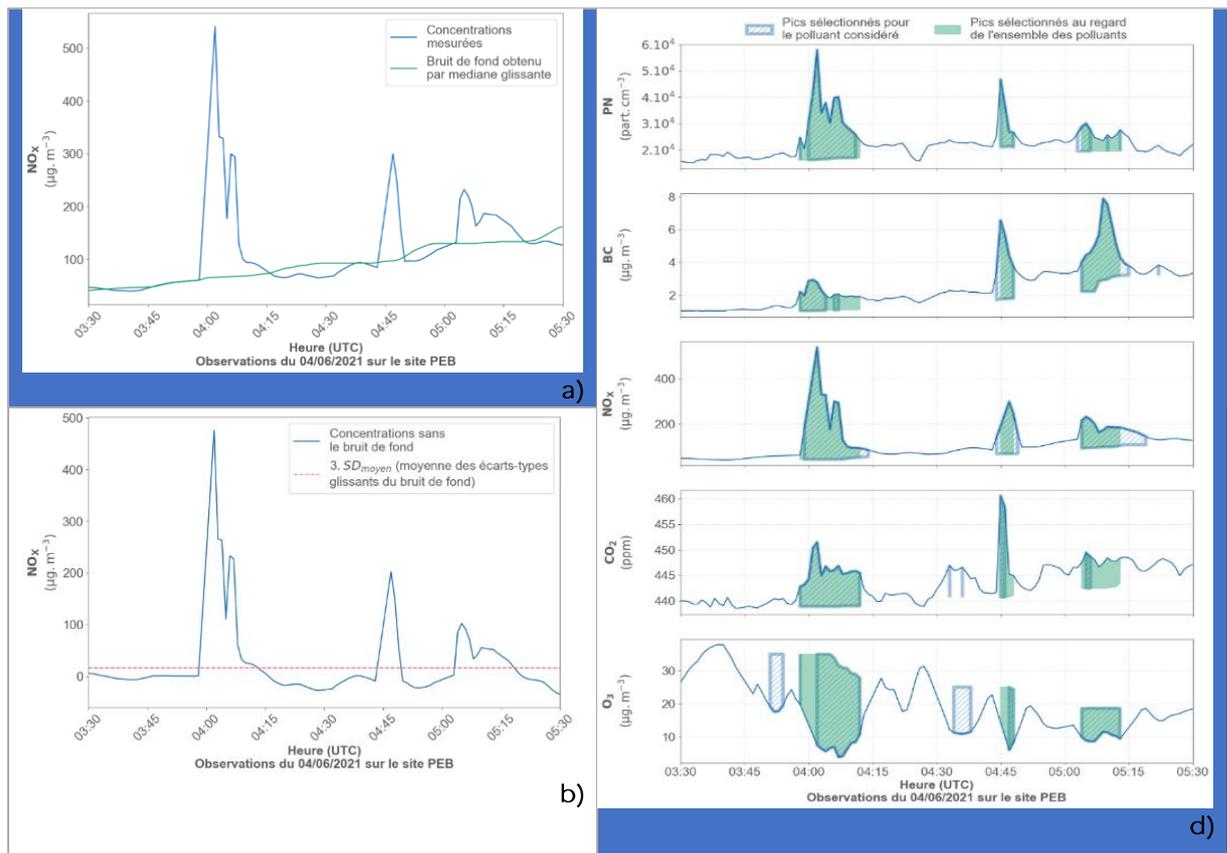


Figure 5. Illustration des étapes de sélection des pics de pollution susceptibles d'être associés à un navire sur la base des concentrations des cinq principaux polluants associés aux émissions de navires – illustration basée sur les mesures réalisées le 04/06/2021 entre 03h30 et 05h30 sur le site PEB.

1. Sélection des panaches pouvant être positivement attribués à un seul navire ou à une seule catégorie de navires.

Pour chaque panache présélectionné lors de la précédente étape, l'emplacement des navires et les données relatives à leur mouvement ont été croisés avec la vitesse et la direction du vent, conformément à la méthodologie décrite en Figure 6.

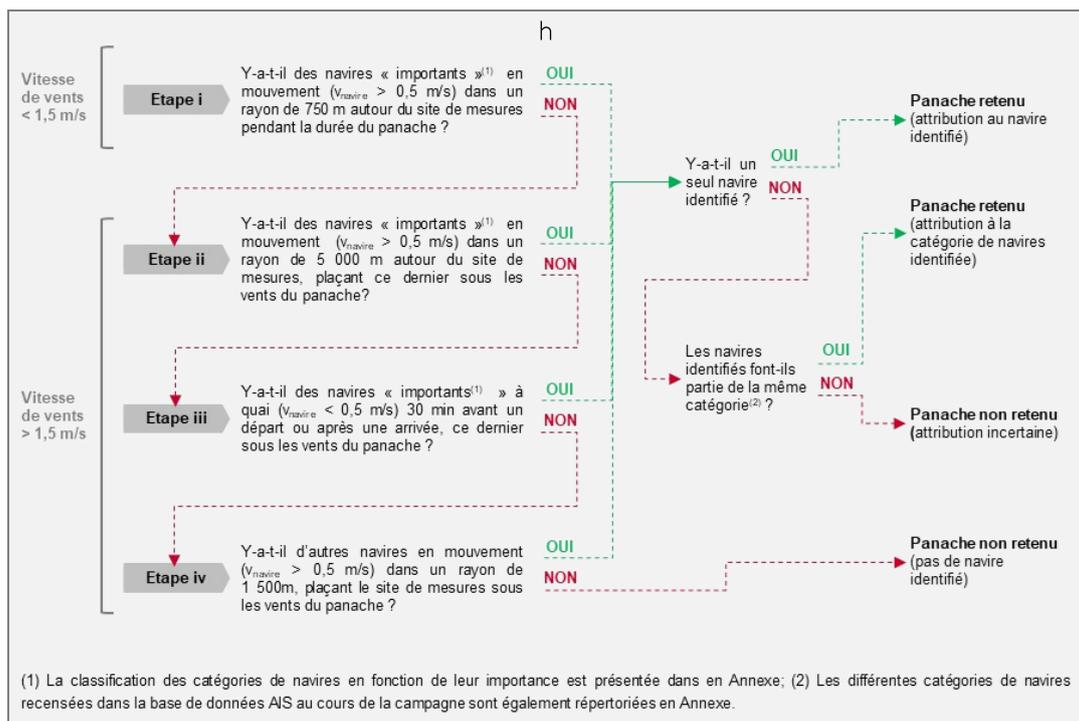


Figure 6. Représentation schématique de la méthodologie employée pour sélectionner les panaches pouvant être attribués positivement à un seul navire ou à une seule catégorie de navires.

2. L'étape *i* concerne les cas spécifiques de vents faibles (vitesse du vent inférieure à 1,5 m/s) pour lesquels il est possible de capturer un panache, quelle que soit la direction du vent, à condition que le navire passe à proximité du site de mesures. Les étapes *ii* à *iv* s'appuient sur la création de cônes de dispersion à partir de la position des navires et de la direction du vent (Figure 7) et ce afin de ne sélectionner que les navires dont les panaches sont susceptibles d'atteindre les sites de mesures (étapes *ii* et *iv* pour les navires en mouvement dans le port et étape *iii* pour les navires à quai 30 minutes avant leur départ ou après leur arrivée). La direction du vent utilisée pour ces cônes de dispersion est la moyenne des directions de vent mesurées sur le site de mesures pendant la durée du panache plus ou moins 15 degrés.

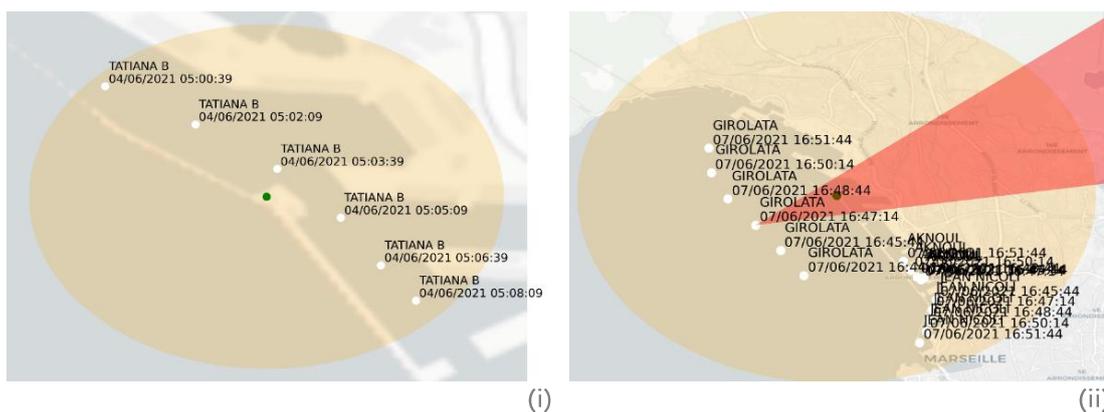


Figure 7. Illustration des étapes de sélection des panaches pouvant être positivement attribués à un seul navire ou à une seule catégorie de navires sur le site PEB.

3. Critères supplémentaires appliqués

- i. Les panaches qui n'ont pas pu être individualisés par un retour clair à la ligne de base ont été supprimés.
- ii. Les panaches d'une durée inférieure à 1 minute n'ont pas été pris en compte.
- iii. Les panaches dont le temps de séjour était supérieur à 30 minutes n'ont pas été conservés en raison de l'incertitude de leur attribution (le temps de séjours ayant été estimé à partir

de la vitesse moyenne du vent pendant la durée du panache et de la distance entre le site de mesures et le navire identifié).

- iv. Cet algorithme ne permettant pas d'identifier les panaches provenant des navires à quai et n'ayant pas effectués de mouvement, certains panaches de navires de croisières à quai identifiés sur le terrain, ont été inclus manuellement dans la liste des panaches étudiés.
- v. Sur le site MAJOR, des panaches émis par une multitude de navires de plaisance et/ou de navettes de passagers sortant du Vieux Port (partie du port de Marseille destinée à la plaisance) ont été ajoutés manuellement à la base de données lors de conditions de vents sud-ouest plaçant le site MAJOR sous les vents des émissions de ces navires et ce malgré l'impossibilité de les distinguer individuellement.

2.2.2. Calcul des facteurs d'émission pour chaque panache

Pour chaque panache attribué à un seul navire ou à une catégorie de navires, le facteur d'émission de chaque polluant X (EF_X), exprimé en grammes ou en nombre de particules par kilogramme de carburant utilisé, a été calculé à partir l'équation (1) (Diesch et al., 2013).

$$EF_X = \frac{\int_S^E ([X]_E - [X]_S) \cdot dt}{\left(\int_S^E ([CO_2]_E - [CO_2]_S) \cdot dt \right) \cdot \frac{M_C}{M_{CO_2}}} \cdot w_c \quad \text{Eq. (1)}$$

Où w_c représente la fraction massique de carbone dans le fuel marin fixé à $0,865 \text{ kgC} \cdot (\text{kg}_{\text{fuel}})^{-1}$ (Celik et al., 2020; Diesch et al., 2013; Ježek et al., 2015); M_C/M_{CO_2} est la fraction massique de carbone dans le CO_2 ; $[X]$ la concentration en excès de la substance X considérée par rapport au bruit de fond et exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les concentrations massiques et en $10^{12} \text{ part} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour les concentrations en nombre de particules; $[CO_2]$ la concentration de CO_2 en excès exprimée en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; et les indices S et E désignent respectivement le début et la fin du panache étudié.

Afin d'éviter toute subjectivité, les dates et heures de début et de fin des panaches (indices S et E) ont été déterminées de manière calculatoire à partir du point d'inflexion de la courbe des concentrations en fonction du temps, à savoir lorsque la dérivée de cette courbe s'annule. Elles ont été calculées séparément pour chaque polluant mesuré car des disparités de temps de réponse ont été observées entre les différents instruments employés comme Ježek et al. (2015) avaient pu le constater. De plus, pour déterminer les concentrations excédentaires par rapport au bruit de fond, la ligne de base à déduire du signal a été établie en calculant la moyenne des concentrations sur deux intervalles de temps de 30 secondes : l'un avant et l'autre après le panache.

Afin de réduire le risque d'erreurs dans l'estimation des facteurs d'émission, un outil dédié a été développé sous l'environnement Igor Pro 8 (Wavemetrics, Inc., Portland, OR, USA) (Le Berre et al., In prep.). La Figure 8 illustre cet outil et la méthodologie employée pour quantifier les concentrations excédentaires, ces dernières étant représentées par l'aire sous la courbe des concentrations une fois la ligne de base soustraite.

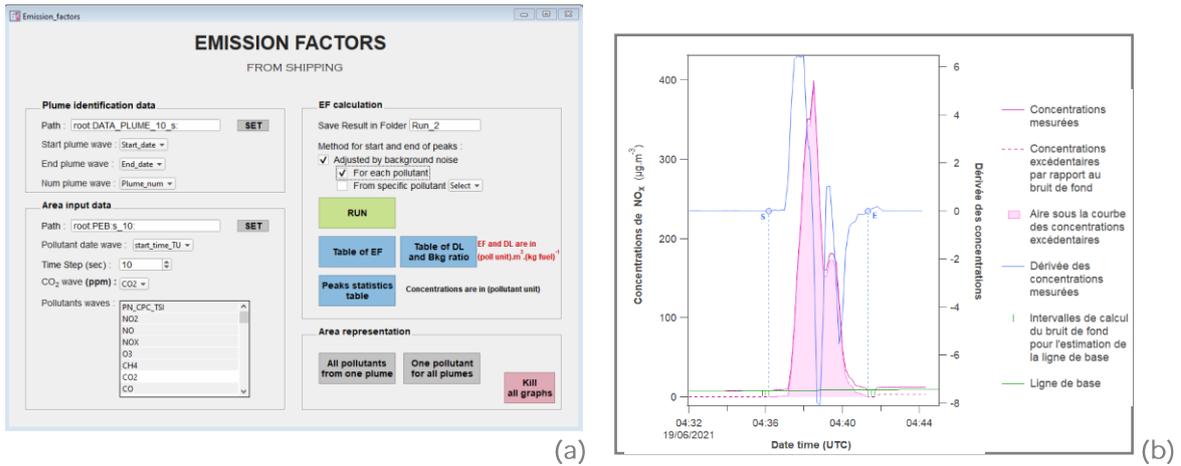


Figure 8. Illustration de l'outil développé pour le calcul des facteurs d'émission. (a) Illustration de l'interface (b) Illustration de la méthodologie employée pour quantifier les concentrations excédentaires de NO d'un panache identifié le 19/06/2024 entre 04:30 et 04:45 sur le site PEB.

L'emploi de la méthodologie décrite dans ce paragraphe 2.2 permet d'estimer les facteurs d'émission pour chacun des polluants mesurés durant la campagne de mesures présentée au paragraphe 2.1 et ainsi de caractériser la composition chimique et physique des émissions générées par le trafic maritime via l'élaboration de profil d'émission intégrant l'ensemble des polluants.

2.3. Modèle « Positive Matrix Factorisation »

Le modèle « Positive Matrix Factorisation » (PMF) (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997, 1999) est un modèle sources-récepteur couramment utilisé pour évaluer la contribution des sources à la pollution atmosphérique (Belis et al., 2019; Chazeau et al., 2022; Dufresne, 2022a; Lin et al., 2024; Manousakas et al., 2022) car il ne nécessite aucune connaissance préalable de la composition chimique des sources. Ce modèle repose sur un algorithme d'équilibre massique défini selon l'équation (2) et soumis à une contrainte de non-négativité (i.e. les éléments de $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$ doivent être >0).

$$X_{i,t} = \sum_{p=1}^p G_{p,t} \cdot F_{p,i} + E_{i,t} \quad \text{Eq. (2)}$$

Avec $X_{i,t}$ la concentration de l'espèce i dans l'échantillon t ; $G_{p,t}$ la contribution de la source p dans l'échantillon t , $F_{p,i}$ la concentration de l'espèce i générée par la source p , et $E_{i,t}$ les résidus qui ne sont pas expliqués par le modèle.

En d'autres termes, cet algorithme permet d'expliquer la variabilité d'une matrice de données X intégrant les concentrations de i espèces chimiques au cours du temps t (dimension $(i \times t)$) à l'aide de :

- p combinaisons linéaires multivariées représentant les sources d'émissions appelées facteurs. Ces derniers sont décrits à l'aide de deux matrices :
 - ✓ Une matrice $G_{p,t}$ de dimension $(p \times t)$ représentant la contribution massique de chaque source d'émission p au cours du temps t .
 - ✓ Une matrice $F_{p,i}$ de dimension $(p \times i)$ représentant le profil ou la composition chimique de chaque source d'émission p (quantités des espèces i générées par la source p).
- Une matrice de résidus $E_{i,t}$ représentant la part non-expliquée par le modèle et déterminée par différence entre les observations/données et les résultats selon l'équation (3).

$$E_{i,t} = X_{i,t} - \sum_{p=1}^p G_{p,t} \cdot F_{p,i} \quad \text{Eq. (3)}$$

En plus de la matrice des concentrations $X_{i,t}$, le modèle PMF est dépendant d'une matrice d'incertitudes ($\sigma_{i,t}$) associées à $X_{i,t}$, permettant d'estimer le poids statistique de chaque concentration de l'espèce chimique i au cours du temps t .

En effet, pour résoudre l'équation (2) et déterminer les matrices $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$, le modèle PMF va, par itération, chercher à minimiser la matrice de résidus $E_{i,t}$ à l'aide d'une fonction objet Q définie à partir de la somme des carrés des résidus ajustés (Eq. (4)).

$$Q = \sum_i \sum_j \left(\frac{E_{i,t}}{\sigma_{i,t}} \right)^2 \quad \text{Eq. (4)}$$

Avec $E_{i,t}$ les résidus du modèle pour l'espèce i à l'instant t , et $\sigma_{i,t}$ l'incertitude associée à la concentration de l'espèce i à l'instant t .

Une des difficultés inhérentes au modèle PMF est qu'il n'existe pas de solution unique pour un même minimum de la quantité Q . En effet, pour un même nombre de facteur p , des divergences dans les profils de sources modélisés peuvent modifier leur contribution à la masse totale, et pourtant produire des solutions mathématiquement valides (Paatero et al., 2002). Cet inconvénient est nommé ambiguïté rotationnelle. L'application de la contrainte de non-négativité permet de réduire cette ambiguïté rotationnelle, mais un très grand nombre de solutions peut exister sans enfreindre cette contrainte. Une méthode pour contrôler ces rotations est de contraindre la solution avec des informations sur les profils chimiques des facteurs ou leurs évolutions temporelles. Cela consiste à appliquer des contraintes aux matrices $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$, en forçant par exemple certaines espèces chimiques d'un facteur à une valeur de 0, un facteur avec un profil de source de référence ou encore en forçant l'évolution temporelle d'un facteur avec une variable externe. Les solveurs PMF « Multilinear Engine » (ME) ont été développés dans cet objectif (Amato et al., 2009; Amato and Hopke, 2012; Paatero, 1999; Paatero and Hopke, 2009). La dernière version de ces solveurs nommée ME-2 permet d'appliquer ces contraintes avec une approche « a-value » (Canonaco et al., 2013; Lanz et al., 2008; Paatero and Hopke, 2009; Rai et al., 2020b, 2020a) définie par les équations (5) et (6). Cette approche consiste à contraindre les éléments de $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$ en appliquant des profils de référence ou des séries temporelles connues avec un degré de liberté (défini par le scalaire a) pour lequel les résultats ($G'_{p,t}$ et $F'_{p,i}$) peuvent varier au cours des différentes itérations du modèle.

$$G'_{p,t} = G_{p,t} \pm a \times G_{p,t} \quad \text{Eq. (5)}$$

$$F'_{p,i} = F_{p,i} \pm a \times F_{p,i} \quad \text{Eq. (6)}$$

La mise en place d'un modèle PMF s'articule autour de deux phases : la paramétrisation du modèle et la détermination de la solution optimale.

L'outil employé pour réaliser les PMF de ce projet est « Source Finder Professional » (SoFi Pro, Datalystica Ltd) (Canonaco et al., 2013) développé sous l'environnement Igor Pro 8 (Wavemetrics, Inc., Portland, OR, USA). Il permet de résoudre l'algorithme PMF avec le solveur ME-2 offrant la possibilité si nécessaire d'appliquer des contraintes aux facteurs pour réduire l'ambiguïté rotationnelle des solutions.

2.3.1. Paramétrisation du modèle PMF

La sélection des substances à inclure dans le modèle PMF et la préparation des matrices de données d'entrée constituent les étapes fondamentales de la paramétrisation du modèle.

2.3.1.1. Sélection des substance prises en compte

L'approche la plus courante pour sélectionner les espèces à inclure en entrée d'une PMF repose sur le pourcentage de données au-dessus de la limite de détection (DL) (Phillips-Smith et al., 2017; Rai et al., 2021, 2020b; Wang et al., 2018). Certains éléments peuvent cependant être rajoutés lorsqu'ils présentent une très bonne corrélation avec un autre élément intégré dans la matrice sur l'ensemble de la période ou lors de pics de pollution (Belis et al., 2019; Rai et al., 2020a). Des éléments peuvent également être écartés lorsqu'ils ne présentent pas de variations temporelles sur l'ensemble de la période (Belis et al., 2019). La méthode de sélection des substances étant toutefois spécifique au jeu de données et à la famille de

contaminants (COV ou Eléments Traces Métallique (ETM) par exemple), celle-ci sera détaillée spécifiquement pour chaque modèle PMF déployé.

2.3.1.2. Matrice de concentrations

Pour établir la matrice des concentrations ($X_{i,t}$), les concentrations de chaque espèce i sélectionnée au cours du temps t , ont été directement intégrées à la matrice de données. Toutefois, lorsque la concentration d'un élément i est inférieure à sa limite de détection (DL_i), les concentrations ont été remplacées par la DL_i divisée par 2, i étant l'élément considéré (Phillips-Smith et al., 2017; Ryder et al., 2020; Su et al., 2020).

$$X_{i,t} = \begin{cases} \frac{DL_i}{2} & \text{si } X_{i,t} < DL_i \\ X_{i,t} & \text{si } X_{i,t} > DL_i \end{cases} \quad \text{Eq. (7)}$$

2.3.1.3. Matrice d'incertitudes

La matrice d'incertitudes ($\sigma_{i,t}$) est couramment déterminée en tenant compte des limites de détection de chaque espèce i (DL_i) et de l'incertitude analytique spécifique à l'espèce i à l'instant t ($a_{i,t}$) (Reff et al., 2007; Ryder et al., 2020). Toutefois, lorsque la concentration d'un élément i est inférieure à sa limite de détection (DL_i), l'incertitude est déterminée en utilisant une fraction de la (DL_i). Cette fraction β est souvent fixée à 5/6. Cette valeur a été introduite par Polissar et al. (1998) et définie à partir de concentrations pour lesquelles l'erreur relative en chaque point de la matrice était majoritairement inférieure à 50 %.

$$\sigma_{i,t} = \begin{cases} \alpha \times DL_i & \text{si } x_{i,j} < DL_i \\ \sqrt{DL_i^2 + a_{i,j}^2} & \text{si } x_{i,j} > DL_i \end{cases} \quad \text{Eq. (8)}$$

Si les incertitudes analytiques spécifiques à l'espèce i sont incertaines, ce qui est souvent le cas lorsque les concentrations sont proches de la DL_i , en particulier si la partie systématique de l'erreur (bruit de fond ou blanc) n'est pas prise en compte ou est mal estimée, il est recommandé d'appliquer une pondération supplémentaire à la matrice d'incertitudes basée sur le rapport signal sur bruit (S2N) (Paatero and Hopke, 2003; Visser et al., 2015). Les incertitudes analytiques étant également spécifiques au jeu de données et à la famille de contaminants, l'application ou non de cette pondération supplémentaire sera détaillée spécifiquement pour chaque modèle PMF déployé.

2.3.2. Détermination de la solution optimale du modèle PMF

La difficulté majeure de la modélisation PMF réside dans l'identification de la solution optimale. Comme mentionné précédemment, l'analyse factorielle ne mène pas à une solution unique mais à une multitude de solutions mathématiquement valides même avec un nombre identique de facteurs. Il est donc crucial de :

- 1) déterminer le nombre de facteurs qui reflète au mieux la réalité environnementale ;
- 2) minimiser l'ambiguïté rotationnelle pour réduire le nombre de solutions possibles et
- 3) estimer l'incertitude de la solution choisie.

Dans la suite de ce rapport chaque exécution d'un modèle PMF sera dénommée « run ».

2.3.2.1. Détermination du nombre de facteurs

Le nombre de facteurs p à prendre en compte dans la solution optimale est déterminé à partir de runs exploratoires non contraints pour des solutions de 2 à n facteurs. La valeur de n étant spécifique au jeu de données et à la famille de contaminants, celle-ci sera définie pour chaque modèle PMF déployé.

L'évaluation des runs exploratoires s'effectue en observant l'évolution des quatre paramètres suivants au fur et à mesure que le nombre de facteurs augmente :

- le ratio Q/Q_{exp} défini comme la fonction objet Q (Eq (4)) normalisée par le degré de liberté de la solution du modèle (Q_{exp}) défini selon l'équation (9). Des variations importantes du ratio Q/Q_{exp} indiquent une diminution significative des résidus et une amélioration de la variabilité expliquée par le modèle. Dans le cas d'un faible nombre d'échantillons ou d'incertitudes sur les concentrations élevé il arrive que Q soit plus petit que Q_{exp} . Dans ce cas, il est intéressant de regarder pour quel nombre de facteurs les courbes de Q et Q_{exp} se croisent.

$$Q_{exp} \approx i \cdot t - p \cdot (i + t) \quad \text{Eq. (9)}$$

Avec i le nombre d'espèces chimiques, t le nombre d'échantillons et p le nombre de facteurs.

- La variation inexpliquée du modèle (UEV) définie selon l'équation (10) indique la quantité non expliquée par les facteurs de chaque espèce i (Canonaco et al., 2013). La UEV peut-être déclinée pour les données avec $S2N > 2$ (UEV_{real}) ou pour les données bruitées (UEV_{noisy}). Selon (Canonaco et al., 2021), une espèce i peut être considérée comme expliquée si la UEV de cette espèce est inférieure à 25 %.

$$UEV_i = \frac{\sum_{t=1}^t (|E_{i,t}| / \sigma_{i,t})}{\sum_{t=1}^t \left(\sum_{p=1}^p (|G_{p,t} \cdot F_{p,i}| + E_{i,t}) / \sigma_{i,t} \right)} \quad \text{Eq. (10)}$$

- La distribution des résidus ajustés afin de détecter une éventuelle sous-estimation ou surestimation systématique du modèle. Il est important de noter que Paatero and Hopke (2003) ont défini qu'une solution était fiable statistiquement lorsque les résidus ajustés étaient compris entre -3 et +3.
- La corrélation entre la somme totale des concentrations des espèces i mesurées et la somme totale des concentrations modélisées pour chaque pas de temps t . Plus le nombre de facteurs est grand plus cette corrélation est élevée mais il est possible d'observer un plateau indiquant qu'un facteur supplémentaire améliore peu le résultat.

Pour finaliser la détermination du nombre de facteurs p à prendre en compte dans un modèle PMF donné, une exploration approfondie des solutions comportant $p-1$ à $p+1$ facteurs est systématiquement réalisée. Cette dernière comprend notamment :

- Une investigation de l'évolution temporelle des facteurs y compris les **profils journaliers** ;
- Une étude des corrélations entre les facteurs eux-mêmes ou avec des variables externes ;
- Une comparaison des profils chimiques des facteurs avec ceux rapportés dans la bibliographie ;
- L'analyse des provenances géographiques des différents facteurs en s'appuyant sur des fonctions de probabilité conditionnelle bivariée basées sur la vitesse et la direction du vent.

Cette démarche permet de s'assurer que le nombre de facteurs p sélectionnés pour le modèle PMF ne se limite pas à reproduire fidèlement la matrice de données, mais garantit également que chaque facteur revêt une signification physique tangible.

2.3.2.2. Réduction de l'ambiguïté rotationnelle

Comme mentionné précédemment, la réduction de l'ambiguïté rotationnelle passe principalement par l'application de contraintes aux matrices $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$. Ces contraintes étant spécifiques au jeu de données et à la famille de contaminants (COV ou ETM), celle-ci sera détaillée spécifiquement pour chaque modèle PMF déployé.

2.3.2.3. Estimation de l'incertitude statistique

Une fois la solution optimale déterminée, l'incertitude de la solution choisie est évaluée à l'aide d'une méthode d'analyse dite « bootstrap ». Cette méthode consiste à séparer la matrice de concentrations $X_{i,t}$ en plusieurs blocs réarrangés aléatoirement pour former une nouvelle matrice $X'_{i,t}$ et à effectuer un nouveau run sur cette nouvelle matrice. Ce rééchantillonnage perturbe les données d'entrée en incluant

des copies de certains blocs tout en en excluant d'autres. Étant donné que ce bootstrap est appliqué à minima 100 fois, la variation des facteurs identifiés sur l'ensemble des runs permet d'estimer l'incertitude statistique.

Un point crucial lors de l'application de la stratégie bootstrap sur le modèle PMF est la présence d'une variabilité suffisante pour retrouver les facteurs attendus. Si, par exemple, le bootstrap est appliqué à des données d'entrée PMF à haute résolution temporelle, il peut arriver que, pour un nombre insuffisant de runs lors d'un bootstrap, les points reflétant par exemple les heures de pointes de circulation des navires soient finalement peu représentés et qu'il y ait peu de variabilité disponible pour séparer la source « navires » des autres. Par conséquent, lorsque l'on ne réalise que 100 bootstrap, on peut également utiliser la stratégie de bootstrap bloquée (Norris et al., 2007), dans laquelle des blocs de données, par exemple des jours entiers, sont rééchantillonnés ensemble. Dans ce cas, l'échelle de temps des données bootstrap bloquées doit être du même ordre que celle de la variabilité pertinente pour l'identification des facteurs.

Il devient difficile d'explorer complètement un run PMF lorsque des centaines ou plusieurs milliers de runs sont effectués, l'outil SoFi Pro (Canonaco et al., 2013) offre la possibilité de réduire la complexité d'un run PMF en définissant des critères tels que l'élément dominant dans un facteur, la corrélation entre un facteur et une variable externe ou un profil journalier spécifique peuvent être appliqués. Ces critères étant spécifiques aux jeux de données et à la famille de contaminants, ils seront détaillés pour chaque modèle PMF déployé. Ainsi, au lieu d'inspecter l'ensemble des runs PMF, seuls les scores des critères définis sont inspectés.

Les runs présentant des scores/caractéristiques pertinents sont ensuite conservés pour calculer une solution moyenne intégrant une incertitude statistique.

L'emploi d'un modèle PMF tel que présenté dans ce paragraphe 2.3 a pour but, à partir de la variabilité des composés mesurés, d'identifier des profils chimiques attribuables à des sources d'émission (dont le trafic maritime) et d'évaluer leur contribution.

2.4. Modèles de dispersion atmosphérique

L'objectif de la mise en œuvre d'outils de modélisation de dispersion atmosphérique est de cartographier l'impact des activités maritimes à Marseille pendant la campagne PAREA. Il existe trois approches pour modéliser la dispersion atmosphérique: l'approche eulérienne, gaussienne et lagrangienne. La combinaison de l'ensemble de ces approches permet de répondre à des finalités différentes mais complémentaires au regard de la problématique étudiée.

Dans le cadre de ce projet, nous proposons de déployer ces trois approches, afin de modéliser l'évolution de la composition chimique des aérosols en champs proches de la zone portuaire. L'amélioration de l'état de l'art sera notamment possible en mettant en œuvre les modèles et testant leur aptitude à reproduire les concentrations mesurées lors de la campagne.

Ce déploiement de moyens induit d'intégrer aux modèles de nombreuses données mesurées ou estimées. Le but de cette section est d'expliquer l'ensemble des éléments et hypothèses considérées pour permettre de réaliser la modélisation des concentrations mesurées lors de la campagne et plus globalement en 2021.

La mise en perspective des concentrations modélisées et de celles mesurées aux stations de mesures (permanentes et de la campagne), est également une étape détaillée dans cette section. Ces scores de modélisation sont indispensables pour la lecture des résultats de contributions des activités maritimes à Marseille qui aura lieu dans le chapitre 3.

Deux modèles ont été déployés afin de répondre aux objectifs du projet :

- **Le modèle eulérien Polair3D-SSH couplé au modèle à bouffées gaussiennes de la plateforme Polyphemus** : il permet d'appliquer une approche en « panache sous maille » (« Plume-in-Grid », PinG) : un ensemble de bouffées permet de reconstituer un panache et permet de suivre plus finement chaque émission ponctuelle, notamment les émissions provenant des navires en manœuvre et à quai dans le port. En outre, le couplage du modèle PinG et du module de chimie multiphasique SSH-aerosol permet de prendre en compte la production et la destruction d'espèces gazeuses et particulaires au sein du panache qui évoluent et se mélangent avec un environnement décrit par le modèle eulérien. Cette approche de modélisation permet donc d'analyser finement les polluants secondaires et la composition chimique des particules présentes dans les panaches de navires.
- **Le modèle 3D Parallel Micro Swift Spray (PMSS)** : ce modèle combine deux modèles haute-résolution, SWIFT qui est un modèle d'interpolation de champs météorologiques qui prend explicitement en compte les obstacles du bâti et SPRAY qui est un modèle lagrangien de dispersion, où les particules lagrangiennes suivent le mouvement turbulent de l'air comme des traceurs passifs. Utilisé à 15 mètres de résolution sur l'ensemble de la campagne PAREA, il permettra de disperser uniquement les panaches de navires dans le but de visualiser précisément l'étendue de l'impact des émissions maritimes située dans le port de Marseille.

2.4.1. Domaines d'étude

2.4.1.1. Polair3D-SSH

L'imbrication de domaine est utilisée afin de réduire la dépendance vis-à-vis des conditions de bord. C'est à dire qu'au domaine d'étude visé, de résolution 1km x 1km, sont ajoutés deux domaines parents de résolution 10 km et 3 km qui seront modélisés en amont et génèrent des conditions de bord pour le domaine d'étude. Chaque domaine est centré sur le territoire de Marseille, avec 2 500 cellules par niveau vertical (50 x 50). Les niveaux verticaux sont répartis sur 14 couches entre 0 et 12 km. Le domaine d'étude final de simulation est illustré sur la Figure 9 et les caractéristiques des trois domaines de simulation sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des domaines de simulations utilisé pour le modèle Polair3D-SSH.

Domaine	Nombre de mailles	Latitude/Longitude minimum	Pas d'espace (Lat/Lon)	Pas de temps (sec)
d01	50 x 50	40.437 / 2.283	0.11 / 0.144	600
d02	50 x 50	42.783 / 4.717	0.022 / 0.029	180
d03	50 x 50	43.011 / 5.094	0.009 / 0.014	60

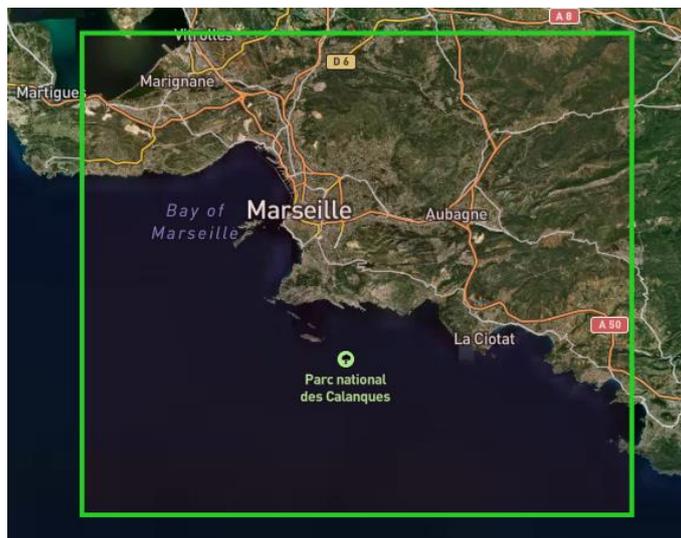


Figure 9. Domaine de simulation utilisé pour le modèle Polair3D-SSH.

2.4.1.2. Modèle PMSS

Le domaine de simulation a été dimensionné dans l'optique de pouvoir représenter la dispersion de la totalité des émissions situées à quai dans le GPMM (Figure 10). Dans la ville de Marseille, la limite extrême a été arrêtée à la station Marseille-Longchamp (MRS-LCP), station de référence de la pollution de fond urbaine de la ville.

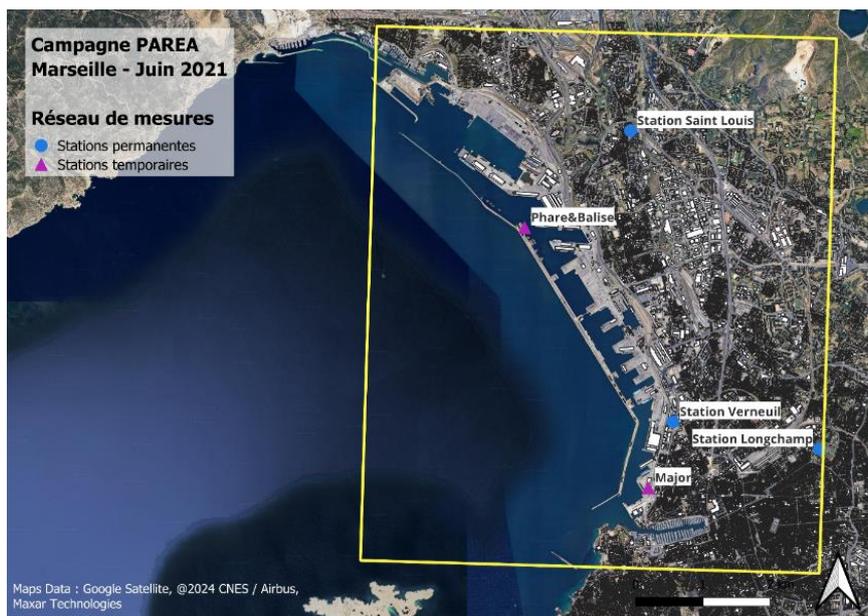


Figure 10. Domaine de modélisation PMSS représenté dans le cadre jaune et bâtiments considérés dans PMSS représentés en blanc.

La résolution des mailles du domaine a été fixée à 15 mètres, afin de pouvoir rendre compte des phénomènes de turbulences pouvant avoir lieu entre et derrière les obstacles mais également de garantir un temps de calcul raisonnable pour les tests de modélisation de la campagne d'un mois. Les caractéristiques du domaine utilisé pour la modélisation de la campagne PAREA sont dans le Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques du domaine de modélisation PMSS.

Longitudes (en m)	Latitudes (en m)	Nombre de mailles	Projection	Niveaux verticaux (en m)
887605.462- 894451.976 = 6 840m	6246223.349- 6254205.799 = 7 982m	456 x 532 = 242 592	Lambert93 ; EPSG=2154	0, 5, 10, 16, 26, 39, 59, 87, 128,187, 272., 395, 573, 829, 1200

2.4.2. Préparation des données d'entrée

Le but de cette section est de présenter l'ensemble des données et hypothèses considérées pour l'utilisation des modèles.

2.4.2.1. Conditions aux limites

Les conditions initiales et les conditions de bord utilisées par les modèles Polair3D-SSH sont issues des réanalyses de la composition atmosphérique produites par l'ECMWF (<https://www.copernicus.eu/en/access-data/copernicus-services-catalogue/cams-global-reanalysis-eac4>) et mises à disposition sur la plateforme Atmosphere Data Store (ADS). Après analyse des premières simulations et comparaisons aux données des stations disponibles dans le domaine d01, nous avons constaté que les conditions de bord surestimaient les pics de concentrations en poussière minérales particulaire. Nous avons donc appliqué une correction qui a été calculée à partir de trois pics mal modélisés durant la campagne et répartie sur toutes les classes de taille de ces particules.

2.4.2.2. Émissions hors maritime

Pour la région Sud, les émissions de polluants atmosphériques intégrées dans le modèle Polair3D sont issues de l'inventaire des émissions réalisées par AtmoSud. Plusieurs échelles sont disponibles pour l'utilisation de ces données :

- Les émissions annuelles à l'échelle communales : disponibles sur le site internet de CIGALE¹, ces émissions mises à jour chaque année (en mars 2024, le dernier inventaire disponible sur la région est celui de l'année 2021). Elles sont calculées pour l'ensemble des secteurs d'activités anthropiques de la région et respectent les méthodologies décrites dans le guide PCIT².
- Les émissions annuelles à l'échelle kilométrique : ce format cadastré des émissions a le même mode de calcul que celles disponibles dans CIGALE, seule la répartition géographique diffère. Suivant les secteurs d'activités, les émissions peuvent être ponctuelles (secteurs maritime et industriel notamment), linéiques (secteur routier ou ferroviaire) ou surfaciques (émissions biogéniques par exemple). Ces émissions sont produites uniquement tous les 3 ans et uniquement sur certaines années. Pour les besoins du modèle Polair3D-SSH, les émissions anthropiques kilométriques de 2017 ont été utilisées, année disponible au moment de la réalisation de la préparation des données d'entrée. Des profils temporels pour déconvoluer les émissions annuelles et obtenir des émissions horaires nécessaires au modèle, ont été utilisés.

Pour mieux représenter les concentrations de polluant durant la campagne, on réalise des corrections des émissions anthropiques sur les oxydes d'azote (NO_x). Ces corrections sont calculées en réalisant une série de modélisation avec les émissions datées de 2017 et en comparant leurs statistiques aux mesures en stations. Cette correction diminue d'un facteur 2.88 les émissions de NO_x provenant du cadastre

¹ <https://cigale.atmosud.org/>

² Ce guide fait partie du référentiel technique national, conformément à l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

AtmoSud. Par ailleurs, Les émissions biogéniques sont calculées avec le modèle MEGAN (Guenther et al., 2006). Pour les sels marins, le taux de génération de sel de mer est celui décrit par Jaeglé et al., 2011.

2.4.2.3. Émissions maritimes

Les émissions issues des activités du port de Marseille sont calculées sur la base des données d'escales fournies par le GPMM. Ces données en 2021 détaillent le type de navire (porte conteneur, ferry, paquebot...) qui a fait escale dans le port, ses ports de provenance et de destination, ainsi que les dates et heures d'arrivées et de départs des navires. Sans la connaissance du numéro IMO du navire permettant de l'identifier, nous ne pouvons pas modéliser les émissions en tenant compte des caractéristiques précises du navire (nombre de moteurs, technologies d'atténuation des émissions, nombre et hauteur de cheminée...). Nous considérons donc des hypothèses moyennes par type de navire grâce à la base de données IHS Markit. En effet, dans cette base figure les caractéristiques physiques et techniques des navires à l'échelle mondiale. En 2021, une extraction des caractéristiques techniques des navires transitant dans les ports de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur a été réalisée. Ensuite, une moyenne des caractéristiques des navires par type de navire a été calculée afin permettant de réaliser le calcul des émissions quand l'IMO du navire n'est pas connu.

Pour la modélisation de la campagne de mesure en juin 2021, la moyenne de la hauteur des cheminées de navire par type de navire a été estimée lors de l'extraction des caractéristiques des navires.

Tableau 3 : Moyenne des hauteurs de cheminées par type de navire pour les navires transitant en région Provence-Alpes-Côte d'Azur (Source : IHS Markit)

Type de navire	Nombre de navire - extraction	Hauteur cheminée (m)
Tanker	148	28.81
Porte conteneur	1	43.57
Cargo	2	33.63
Ferry	415	23.2
Paquebot	1316	47.34
Autres	1	28.64
Plaisance	21	30.12

À noter que les émissions de plaisance du Vieux-Port ne sont pas prises en compte dans le calcul de l'inventaire des émissions maritimes car ce dernier est situé en dehors de la zone du GPMM.

La méthodologie appliquée pour le calcul des émissions du secteur maritime est celle recommandée par le guide méthodologique pour l'élaboration des inventaires du LCSQA (guide PCIT2²). Il a été pris en compte dans la méthode de calcul par escale dont les données nécessaires sont : les horaires de départ et d'arrivée du navire ainsi que la catégorie du navire. Les émissions de polluant sont estimées suivant les différentes phases de mouvement des navires faisant escale sur le port de Marseille. La liste des différentes phases est représentée à la Figure 11

Les émissions sont découpées selon les phases suivantes :

- Émissions en phase de croisière ;
- Émissions en phase d'approche (ou de manœuvre) ;
- Émissions à quai ou sur rade.

Les données recueillies pour chaque escale comprennent une durée de temps et une estimation du temps de manœuvre permettant de calculer la consommation de chaque navire en fonction de son type. En effet, la combustion de carburant indispensable à la propulsion des navires et à l'alimentation des équipements embarqués constitue la principale source d'émissions du secteur maritime. Ainsi, avec la consommation et le facteur d'émission approprié, il est possible d'estimer les émissions du secteur maritime.

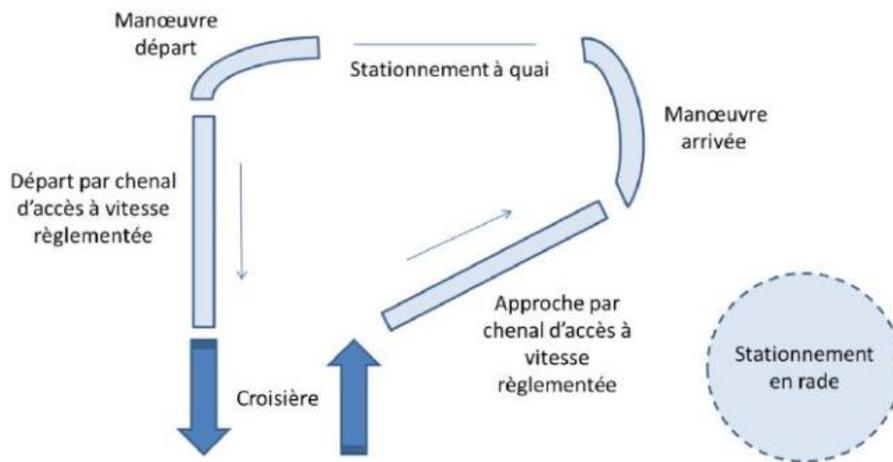


Figure 11. Représentation des différentes phases de navigation

À noter que les déplacements des navires pour changer de quai au sein du port, ne sont pas pris en compte dans l'inventaire des émissions maritimes d'AtmoSud.

La liste des polluants pour lesquels les émissions sont calculées est :

- Polluants gazeux : NO_x , NH_3 , CO et SO_x ;
- Particules : PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, TSP et carbone suie ;
- COV : Benzène, fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène...;
- Gaz à effet de serre : CO_2 , CH_4 et N_2O ;
- Métaux : Arsenic, plomb, cuivre, mercure... .

Dans l'approche en « panache-sous-maille » du modèle Polair3D-SSH, les navires en manœuvres sont représentés comme des sources ponctuelles mobiles. Chaque navire émet une série de bouffées dont les positions et les heures d'émission sont calculées grâce aux horaires de départ et d'arrivée des navires ainsi que leurs trajectoires utilisées. Une bouffée est émise chaque minute et l'hypothèse est faite que les navires ont une vitesse et un taux d'émission uniformes dans le temps.

Cette hypothèse est sujette à débat. Plusieurs paramètres rentrent donc en jeu pour réduire les approximations réalisées dans le calcul des émissions maritime. L'utilisation des données AIS couplées au calcul des émissions associées permettrait de minimiser les erreurs de plusieurs manières : La validité et la précision des données seraient renforcées puisque les systèmes de surveillance collectent automatiquement et plus régulièrement les données émises par les navires.

Les taux d'émissions pourraient ainsi être calculés en fonction de la vitesse des navires et du régime moteur du navire, disponible dans cette base de données.

Ainsi, on se débarrasserait de l'hypothèse de vitesse et de taux d'émission uniforme qui sont peu réalistes, notamment proche du port, lorsque la vitesse de navire est plus faible et les moteurs faiblement chargés, mais également en cas de décélération et d'utilisation plus importante des moteurs (phase de manœuvre).

Pour le modèle eulérien Polair3D-SSH, ce sont les émissions kilométriques du cadastre 2017 qui ont été utilisées pour les cartes larges échelles. En revanche, pour les modèles à bouffées gaussienne combiné à Polair3D et PMSS, nous avons utilisé les émissions maritimes 2021 de Marseille, calculées au moyen des données d'escales fournies par le GPMM. Cette démarche vise à être au plus près des conditions réelles survenant dans le port pendant la campagne PAREA.

2.4.3. Préparation des champs météorologiques durant la campagne

Des données météorologiques observées (essentiellement direction et vitesse de vent) ont été recueillies auprès du GPMM. La résolution temporelle des relevés est de 15 minutes, permettant d'avoir une analyse précise des dynamiques de vent ayant lieu sur le port.

2.4.3.1. Champs météorologiques pour le modèle PMSS

S'agissant du modèle PMSS, il peut interpoler les données de mesures météorologiques et générer des champs de vent à haute résolution qui prennent en compte le bâti ainsi que la topographie du lieu afin de reproduire au mieux les turbulences et dynamiques ayant lieu en zone urbaine. Pour simuler la qualité de l'air pendant la campagne PAREA, les champs de vent des six stations météorologiques du GPMM ainsi que les paramètres météorologiques relevés à la station de mesure de Marseille Longchamp, ont été intégrés aux données d'entrée du modèle (Figure 12).



Figure 12. Cartographie de la position des stations météorologiques dont les données ont été interpolées dans le modèle PMSS

L'interpolation des données des stations météorologiques par le modèle s'effectue selon la méthode de Cressman 2D, une méthode d'assimilation bidimensionnelle simple qui pondère les données de vent en fonction de la distance au point de maillage. Ensuite, le modèle va créer des zones de recirculation et de sillage derrière et à proximité des obstacles afin que le vent incident puisse s'écouler en prenant en compte le bâti. Enfin, le champ de vent obtenu sera ajusté en conservant la masse et en limitant l'écart avec la mesure aux stations grâce à la minimisation de cette fonction :

$$\Gamma(V, \lambda) = \int_{\Omega} (u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + \frac{1}{S} (w - w_0)^2 d\Omega + \int_{\Omega} \lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) d\Omega \quad \text{Eq. (11)}$$

Où S est le coefficient de stabilité atmosphérique, λ le multiplicateur de Lagrange, u, v et w les composantes du vent et Ω le volume interne au domaine modélisé.

Le calcul de la turbulence a été activé et suit le modèle de Louis³, en conditions stables et instables. Les sorties du modèle PSWIFT sont des champs de vent météorologiques à une résolution spatiale de 15 mètres, une résolution temporelle de 15 minutes, sur l'ensemble du domaine d'étude.

2.4.3.2. Champs météorologiques pour le modèle Polair3D-SSH

La météorologie a été calculée avec le modèle méso-échelle WRF sur trois domaines imbriqués de différentes résolutions (Figure 13 et Tableau 4) du 1^{er} juin au 29 juin 2021. Ce modèle a été configuré pour produire les variables météorologiques (direction et vitesse de vent, hauteur de couche limite...) nécessaires au modèle Polair3D-SSH sur 35 niveaux verticaux répartis jusqu'à 50 hPa à un pas de temps horaire. Le modèle résout explicitement les équations de la mécanique des fluides et de la thermodynamique assurant la conservation de la masse : échanges et transferts radiatifs, turbulences,

³ Louis J.F., Tiedtke M. and Geleyn J.F. [1982]. A short history of the PBL parameterization at ECMWF. Proceedings, ECMWF Workshop on Planetary Boundary Layer Parameterization, Reading, UK. Pages 59-80.

convection et microphysique des nuages. Le modèle WRF est forcé à ses limites par les données météo issues du modèle climatique GFS⁴ réanalysées toutes les 6 heures sur une grille de 1° de résolution.



Figure 13. Cartographie des emprises spatiales des domaines utilisés dans le modèle météorologique WRF.

Tableau 4. Caractéristiques des domaines utilisés dans le modèle météorologique WRF.

Domaine	Abréviation	Résolution (en km)	Longitudes	Latitudes	Nombre de mailles	Projection
Sud	PACA9	9	1.779°E- 10.463°E	40.015°N- 46.316°N	nx=79 et ny=79 → 6241	Lambert conformal ref_lat = 43.2476°
Bouches-du- Rhône	BdR3	3	4.505°E- 6.370°E	42.646°N- 43.995°N	nx=51 et ny=51 → 2601	ref_lon = 5.89301° truelat1 = 44.138° truelat2 = 44.138°
Marseille	Mars1	1	5.033°E- 5.831°E	42.969°N- 43.523°N	nx=66 et ny=63 → 4158	stand_lon = 5.893°

Pour reproduire au mieux la dynamique des vents ayant lieu pendant la campagne de mesure, une phase d'assimilation des données de mesure a été réalisée avec le module OBSGRID. Fourni dans la version WRFV3[1], ce module est basé sur le schéma de Cressman qui assigne à chaque observation un rayon d'influence qui peut être défini. Il s'utilise en amont de WRF.

2.4.4. Paramétrisation des modèles dans un contexte de pollution maritime

2.4.4.1. PMSS, un modèle lagrangien appliqué pour la pollution portuaire

Le modèle Spray contenu dans PMSS utilise les sorties du modèle Swift ainsi que les données d'émissions maritimes pour calculer les champs 3D de concentrations de polluants. Dans cette approche lagrangienne, la dispersion des polluants est modélisée en suivant l'évolution de la trajectoire de particules fictives auxquelles sont associées une quantité de matière. Cette dispersion repose sur la résolution des équations d'advection-diffusion en particulier la forme non linéaire de l'équation de Langevin. La position de la particule au pas de temps suivant dépend du mouvement déterministe dû au vent mais également de la prise en compte du mouvement turbulent. Dans le cadre de ces travaux avec PMSS, les transformations chimiques n'ont pas été prises en compte de même que le dépôt sec.

2.4.4.2. Polair3D-SSH, approche en panache sous-maille

Le modèle eulérien suit les concentrations de polluant sur un maillage tridimensionnel pour discrétiser l'espace représenté. Une concentration unique par polluant est attribuée à chacune des cellules pour un

⁴ <https://rda.ucar.edu/datasets/ds083-2/>

pas de temps donné. Cela implique qu'une variation de concentration d'un polluant, par exemple attribuable à l'apport de masse de ce polluant par une source présente dans cette cellule, sera instantanément répercuté de façon homogène dans l'ensemble du volume de la cellule (on parle de dilution "numérique"). Cette approche induit principalement des erreurs dans le cas de source plus petite que la taille des cellules (au mieux de l'ordre du km² dans les modèles régionaux de Chimie-Transport) car l'injection, qui a une échelle représentative d'espace de l'ordre du m² dans le cas de la présente étude, est alors trop rapidement diluée. Afin de pallier ces erreurs de modélisation, il peut être couplé au modèle eulérien un modèle à bouffées Gaussiennes afin de créer un modèle multi-échelle, approche communément appelée "panache sous maille" ou "Plume-In-Grid" (PinG).

L'approche des modèles à bouffées Gaussiennes permet de résoudre les équations de transport et les processus de transformation chimique individuellement pour chaque bouffée émise. Un ensemble de bouffées permet de reconstituer un panache sans avoir à reposer sur les hypothèses de stationnarité et d'homogénéité spatiale des modèles de panache Gaussien. La représentation de la turbulence reste néanmoins simplifiée et ne permet notamment pas une description fine de l'effet du bâti. Le couplage des composantes du modèle PinG avec le module de chimie SSH-aerosol permet de prendre en compte la production et la destruction d'espèces gazeuses et particulaires au sein du panache qui évoluent et se mélangent avec un environnement décrit par le modèle eulérien. Cette approche de modélisation permet donc d'analyser finement les polluants secondaires et la composition chimique des particules présentes dans les panaches des navires.

2.4.5. Scores du modèle PMSS pendant la campagne PAREA

Pour évaluer les performances du modèle vis-à-vis des mesures relatives à la campagne, les sorties du modèle ont été exportées à un pas de temps horaire pour les NO_x et PM_{2,5}, dans la seconde couche verticale située à 5 mètres au-dessus du sol. Seules les émissions liées aux activités maritimes ont été considérées, ainsi, nous ajoutons aux concentrations simulées $C_i^{sim}(t)$, une concentration de fond C_i^{fond} , estimée grâce à la station de mesure de Longchamp pour les PM_{2,5} et à la station de mesure de Verneuil pour les NO_x :

$$C_i^{mod} = C_i^{fond}(t) + C_i^{sim}(t) \quad \text{Eq. (12)}$$

Où t est le temps de l'export, où C_i^{mod} est la concentration de l'espèce i modélisée à la position de la station et où C_i^{sim} est la concentration du panache simulé de l'espèce i extraite à la position de la station.

2.4.5.1. Modélisation des concentrations de PM_{2,5}

Pour les concentrations de PM_{2,5}, la concentration de fond C_i^{fond} aux résultats de modélisations provient du site de Marseille Longchamp, station de mesure du fond urbain de Marseille. En comparant les concentrations horaires de la simulation et des mesures, les nuages de point violet de la Figure 14 sont obtenus. Une régression linéaire a été tracée pour chaque site et montre pour les deux localisations une large sous-estimation des concentrations horaires de PM_{2,5}. Un certain nombre d'indicateurs statistiques a été calculé au Tableau 5 et permet de voir que le modèle est plus fiable et précis au site de la Major mais est mieux corrélé avec la mesure au site de Phares et Balises. Une correction linéaire a été calculée afin de corriger les résultats du modèle et améliorer la qualité des concentrations estimées. Les résultats de la correction sont les nuages de points bleus.

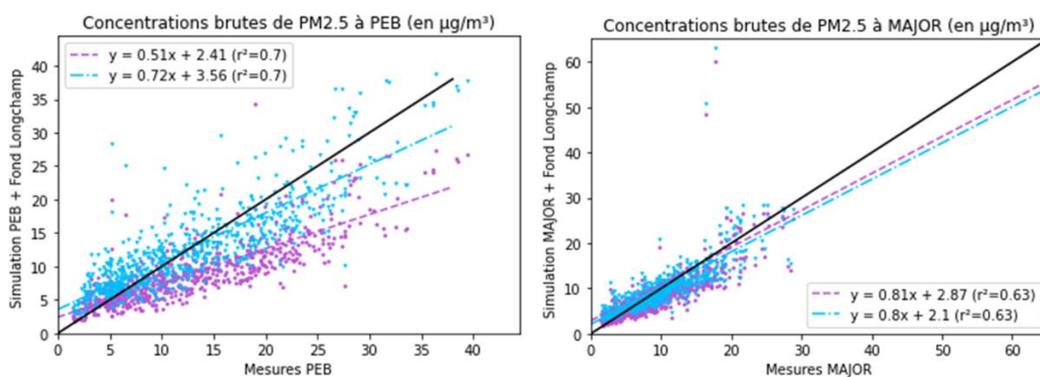


Figure 14. Représentation graphique des mesures de concentrations horaires de $PM_{2.5}$ (à gauche) à la station Phare et Balise (PEB) et (à droite) à la station de MAJOR en fonction des concentrations horaires modélisées (en violet modélisation brute, en bleu modélisation corrigée) par PMSS au même point.

Pour corriger les modélisations des concentrations de $PM_{2.5}$ de la station de la Major, le modèle de correction a été calculé en ne considérant que les concentrations modélisées inférieures à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, permettant de s'affranchir des deux valeurs aberrantes et de construire un modèle statistique plus pertinent pour les concentrations de la simulation.

Tableau 5. : Score des modélisations des concentrations de $PM_{2.5}$ à l'endroit de la station Phare et Balise (PEB) et Major et coefficients de correction testé. MSE Mean Squared Error, RMSE : Root Mean Squared Error, NRMSE : Normalized Root Mean Squared Error, R^2 : Correlation modélisation-mesure

	PEB	PEB corrigée	Major	Major corrigée
Nombre de données	686		620	
MSE	35.38	18.28	13.15	11.93
RMSE	5.95	4.28	3.63	3.42
NRMSE	15.66%	11.25%	13.25%	12.63%
R^2	<u>0.70</u>	<u>0.70</u>	<u>0.63</u>	<u>0.63</u>
Modèle de correction (a et b)	<u>1.41067 et 0.15914</u>		<u>1.03122 et 1.11774</u>	

Un travail a également été réalisé pour évaluer la capacité du modèle à détecter les dépassements du seuil OMS aux 5 stations (permanentes et de la campagne) afin de produire des cartes de fréquence de dépassement de ce seuil les plus justes possibles. Nous avons comparé aux points des stations, les dépassements mesurés par les stations et les dépassements estimés par le modèle brut et par le modèle corrigé avec les coefficients calculés à la Major. L'analyse des fréquences de dépassement du seuil OMS de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tableau 6) montre que les résultats de modélisation PMSS brutes ont des meilleures estimations pour les stations éloignées du port. La correction apportée au modèle dégrade les scores sur les stations hors de l'enceinte portuaire.

Tableau 6. Fréquence de dépassement du $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des concentrations journalières de $PM_{2.5}$ estimées par la mesure et la modélisation par 5 stations de mesure.

	PEB	La Major	Marseille Verneuil	Marseille Saint-Louis	Marseille Longchamp
Mesure	10	6	1	1	1
Modélisation brute	1	2	1	1	1
Modélisation corrigée	3	3	3	3	2

Ainsi, dans la suite du rapport, nous avons choisi d'utiliser les résultats bruts, sans application de la correction, afin d'avoir la meilleure qualité de résultats en ville plutôt que dans le port.

2.4.5.2. Modélisation des concentrations de NO_x

Pour les concentrations de NO_x, la concentration de fond C_i^{fond} ajoutée aux résultats de modélisation provient du site de Marseille Verneuil, station permanente du terminal Ferry. En comparant les concentrations horaires de la simulation et des mesures, les nuages de point violet sont obtenus et présentés Figure 15. Ces nuages plus étalés et moins uniformes que pour les PM_{2,5}, ont des corrélations proches de zéro. Un certain nombre d'indicateurs statistiques ont été calculés au Tableau 7 et permettent de voir que le modèle n'est pas fiable pour représenter les concentrations de NO_x aux sites de mesure. Ce constat peut être expliqué par la difficulté de trouver une valeur de fond de NO_x, polluant réactif. A noter, que plusieurs valeurs de NO_x de fond ont été testées sans amélioration notable des scores. Une correction linéaire a quand même été réalisée afin d'améliorer le biais du modèle. Les résultats de la correction sont les nuages de points bleus.

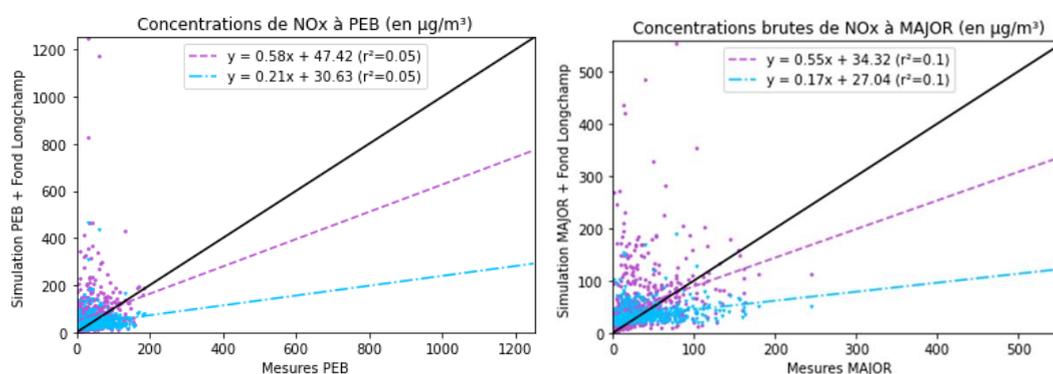


Figure 15. Représentation graphique des mesures de concentrations horaires de NO_x (à gauche) à la station Phares et Balises (PEB) et (à droite) à la station de MAJOR en fonction des concentrations horaires modélisées (en violet modélisation brute, en bleu modélisation corrigée) par PMSS au même point.

Pour corriger les modélisations des concentrations de NO_x de la station de la MAJOR et de PEB, le modèle de correction a été calculé en ne considérant que les concentrations modélisées inférieures à 200 µg/m³.

Tableau 7. Score des modélisations des concentrations de NO_x à l'endroit de la station Phares et Balises (PEB) et Major

	PEB	PEB corrigée	Major	Major corrigée
Nombre de données	676	676	683	683
MSE	9720.51	1878.66	3671.43	1035.47
RMSE	98.59	43.35	60.59	32.18
NRMSE	53.89%	23.70%	24.73%	13.13%
R2	0.05	0.05	0.10	0.10
Modèle de correction (a et b)	0.36020 et 13.5465		0.31429 et 16.2554	

2.4.5.3. Modélisations des pics isolés sur les sites de la campagne de mesure

Lors de la campagne de mesures, un travail important a été réalisé pour isoler les pics liés aux navires qui ont été mesurés par les stations PEB et MAJOR (section 2.2.1). Afin d'évaluer la pertinence des modèles à représenter les émissions maritimes, un croisement des résultats de modélisation lors de ces pics a été réalisé.

Le travail d'identification de ces pics nous a permis, pour la majorité des panaches, de connaître leur durée, le navire émetteur et la phase opérationnelle dans laquelle il était au moment du pic. Toutes ces informations sont précieuses pour savoir si les modèles arrivent correctement à reproduire la dynamique subie par les émissions de navires. Ces dernières, émises à plusieurs dizaines de mètres, sont soumises à

une physique complexe (diffusion, turbulence, dépôt...) qui dépend beaucoup des conditions météorologiques en entrée.

Pour le modèle PMSS, le pas de temps des concentrations en sortie de 15 minutes nous a contraint à réaliser cette comparaison uniquement sur les panaches ayant duré a minima 15 minutes, c'est-à-dire que le signal sur la station de mesure a au moins égalé ce pas de temps. Nous avons choisi d'extraire les résultats sur les concentrations modélisées de $PM_{2.5}$, polluants dont les scores de modélisation sont les plus élevés. Nous avons mis en regard les concentrations quart-horaires de $PM_{2.5}$ mesurées sur les stations de mesure lors de pic avec celles modélisées au même moment.

Dans le cas de PMSS, seules les émissions de navires ont été modélisées ainsi la méthode de comparaison a été la suivante :

- Si au point des stations, des concentrations étaient présentes, liées par définition uniquement aux émissions de navires du port, alors on appliquait l'équation (12).
- Si des concentrations n'étaient pas présentes, alors une concentration à zéro a été reportée signifiant l'absence de pic à cet endroit pour le modèle.

À noter qu'aucune correction n'a été appliquée aux concentrations du modèle, ce sont les modélisations brutes de $PM_{2.5}$ qui seront étudiées dans la suite de cette section. L'ensemble de la comparaison des pics relevés lors de la campagne PAREA est présenté Figure 16.

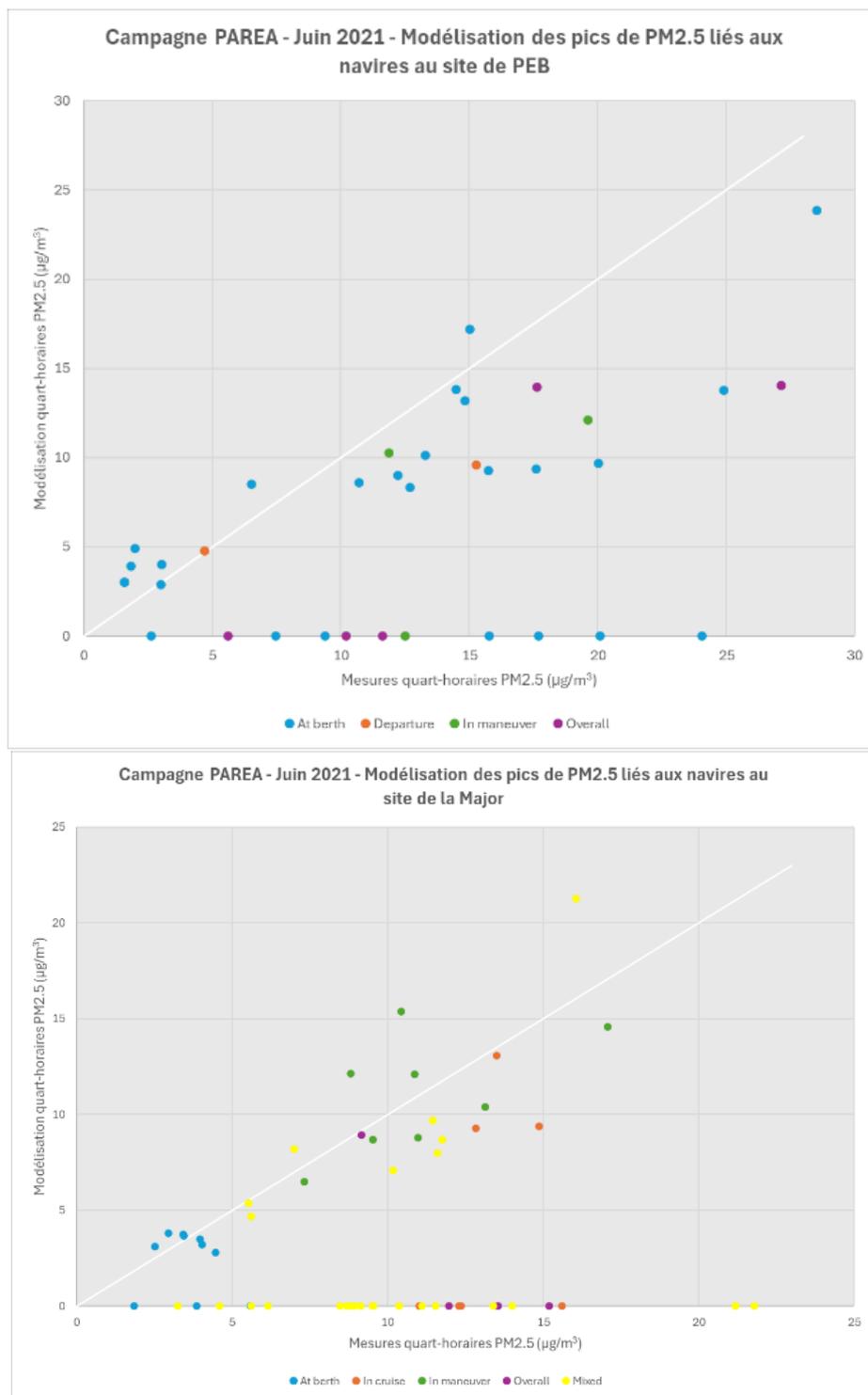


Figure 16. Concentrations de PM_{2.5} modélisées au site de Phare et Balise (haut) et à la Major (bas) en fonction des mesures de PM_{2.5} pendant des pics liés aux navires.

À la station de PEB, proche de la passe nord et du terminal croisière, le taux de réussite de modélisation des pics de navires est de 70 %. Lorsque les pics sont associés à des navires à quai, ce ratio atteint 73 %. Les pics associés à la manœuvre ou à une phase non identifiée, sont moins fréquents mais aussi moins bien modélisés par PMSS. À noter, une sous-estimation des concentrations des PM_{2.5} pour les pics les plus importants, visibles également sur les scores de la section 2.4.5.1.

Pour la station de la Major, qui a recensé le plus de pics de navires, le taux de réussite de la modélisation des pics de navires est de 50 %. Les pics associés à des navires à quai sont tout aussi bien modélisés qu'à PEB, bien que moins importants en nombre. Les pics associés à la manœuvre sont pour ce site tous modélisés. En revanche, ceux associés aux navires en partance du port ou encore ceux dont l'origine est

indéterminée, sont faiblement représentés dans PMSS. À cette station, le travail d'identification du navire émetteur a été plus compliqué comme le traduit la catégorie « Mixed ». Cette catégorie est associée aux pics pouvant provenir des ferrys dans la passe Sud ou des émissions de bateaux de plaisance transitant à proximité du Vieux Port. Or, l'inventaire des émissions utilisé ne contient pas les émissions liées aux bateaux de plaisance, en cause, le détail de ces escales difficiles à obtenir. L'ensemble des taux de réussites par catégorie de pic est disponible au Tableau 8.

Tableau 8. Taux de réussite de la modélisation PMSS des pics mesurés lors de la campagne PAREA, aux sites de Phares et Balises et la Major.

Phase opérationnelle	Phare et Balise			La Major			Total
	Nb de pics mesurés	Nb pics modélisés	Taux de réussite	Nb de pics mesurés	Nb pics modélisés	Taux de réussite	Taux de réussite
A quai	26	19	73%	10	7	70%	72%
En navigation/navire spécifique	2	2	100%	7	3	43%	56%
En manœuvre	3	2	67%	8	8	100%	90%
En navigation et en manœuvre	5	2	40%	4	1	25%	33%
En navigation : tout navire				26	8	31%	31%
Total	36	25	70%	55	27	50%	57%

Ce travail de comparaison des pics mesurés de navires, avec les résultats bruts du modèle PMSS, nous a permis d'évaluer que le modèle reproduisait environ la moitié des pics liés aux navires (57 % d'entre eux). S'agissant des pics reliés à des navires à quai ou en manœuvre dans le port, ce taux atteint respectivement 72 % et 90 %. Ces émissions à quai et en manœuvre sont bien représentées dans l'inventaire des émissions maritimes d'AtmoSud puisque ce dernier fournit la position exacte des émissions dans le port et aux horaires précis relevés par le GPMM.

S'agissant de ceux moins bien identifiés dans leur phase (catégories Overall et Mixed) ou plus éloignés du port (catégories Cruise et Departure), leur reproduction par le modèle est moins bonne. Ceci peut être expliqué par l'absence de modélisation de la phase croisière ou d'approche mais également par les émissions des navires de plaisance, non prises en compte dans cet exercice.

2.4.6. Évaluation du modèle Polair3D-SSH PinG pendant la campagne PAREA

Pour l'évaluation du modèle Polair3D-SSH PinG, on compare aux mesures en stations les concentrations modélisées dans le premier niveau vertical, entre 0 et 30 m par pas de temps horaire. En raison d'instabilités numériques survenant à certains moments de la simulation qui n'ont pu être résorbées dans les délais du projet, nous limitons l'analyse des concentrations aux périodes non affectées. Ces périodes instables, bien qu'éparses, totalisent environ 24 heures et touchent les concentrations de NO₂ et de certaines particules. On compare les simulations aux mesures faites sur les sites de la campagne, PEB, Major et Longchamp, mais également à trois autres stations du réseau de surveillance d'AtmoSud, Marignane, St-Louis et Aubagne (bien que ces dernières ne disposent pas forcément de données pour tous les polluants) dont les mesures sont stockées dans la base de données AQe-reporting⁵. Les scores

⁵ Base de données AQe-reporting (https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/aqereporting-9/folder_listing)

statistiques, calculés en moyenne pour toutes les stations présentes dans le domaine de simulation sur la base des concentrations horaires, sont reportés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Scores statistiques des modélisations des concentrations avec Polair3D-SSH PinG. Observation (moyenne sur la période), Simulation (idem) et RMSE (Root Mean Square Error) sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La MNBE (Mean Normalized Bias Error) et la corrélation (temporelle) sont exprimées en %.

	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	PM ₁₀	BC	SO ₂
Nb de sites	6	6	4	5	5	3	4
Observation	22.2	31.3	79.0	9.0	14.0	0.9	2.1
Simulation	21.2	26.3	95.9	11.4	14.5	2.9	3.6
MNBE	51.8%	50.0%	50.4%	57.2%	29.4%	276%	198%
RMSE	15.5	27.2	56.9	9.1	9.6	2.6	3.5
Corrélation	44.6%	44.5%	32.5%	19.0%	6.8%	42.9%	14.7%

L'analyse de la comparaison des résultats de simulation aux observations indique une représentation satisfaisante des niveaux moyens de concentration de NO₂, O₃, PM₁₀ et de PM_{2.5} (Tableau 8). Les concentrations en SO₂ apparaissent surestimées, mais restent à un niveau globalement faible et n'ont donc pas fait l'objet d'une correction spécifique. La dynamique temporelle des PM_{2.5} montre des périodes de pic surestimés dans la modélisation tandis que la comparaison des concentrations modélisées de carbones suies montre une forte surestimation moyenne. Cette surestimation couplée à une bonne représentation des niveaux moyens de PM_{2.5} et de PM₁₀ indique que la spéciation des émissions de particules attribue probablement une trop grande part aux suies, au détriment d'autres composés.

Les mesures météorologiques aux stations (vitesse et direction du vent) ont également été comparées aux résultats du modèle météo régional utilisé pour les simulations. Nous avons constaté des différences assez importantes, notamment en ce qui concerne la direction du vent. Ces différences rendent peu pertinente la comparaison à plus fines échelles temporelles et spatiales des panaches modélisés avec les pics identifiés lors de la campagne. De plus, les incertitudes sur les caractéristiques des émissions des panaches, telles que la hauteur ou la vitesse verticale d'émission, la température des émissions, accentuent les difficultés de comparaison.

L'analyse comparative de l'approche eulérienne « classique » et de l'approche en « panache sous-maille » (Figure 19 et Figure 20) aux observations de la station PEB indique néanmoins un apport de cette dernière qui apparaît plus proche des observations sur les NO_x et le NO₂, mais aussi pour l'ozone. En phase particulaire, les suies (contribution primaire) sont également mieux représentées par l'approche « PinG », alors que l'impact apparaît moins sensible sur les composés inorganiques secondaires (sulfate, ammonium et nitrate) et les composés organiques. La sous-estimation des sulfates (Figure 19) semble faire écho à la surestimation du SO₂ (Tableau 8). Ce qui peut correspondre à une oxydation trop lente de ces derniers malgré le bon niveau apparent d'oxydant (l'oxydation de SO₂ étant la source principale de sulfates dans l'atmosphère). Cela semble donc plutôt indiquer une sous-estimation de l'oxydation en phase aqueuse. La sous-estimation des particules organiques à PEB va dans le sens d'une sur-représentation des carbones suies dans la spéciation des émissions de particule. La comparaison aux observations du site de fond urbain Longchamp montre également une bonne représentation des concentrations de NO₂ et NO_x. L'impact du modèle utilisé reste cependant assez faible pour les PM_{2.5} et les PM₁₀, signe que les émissions maritimes contribuent plus visiblement aux NO_x.

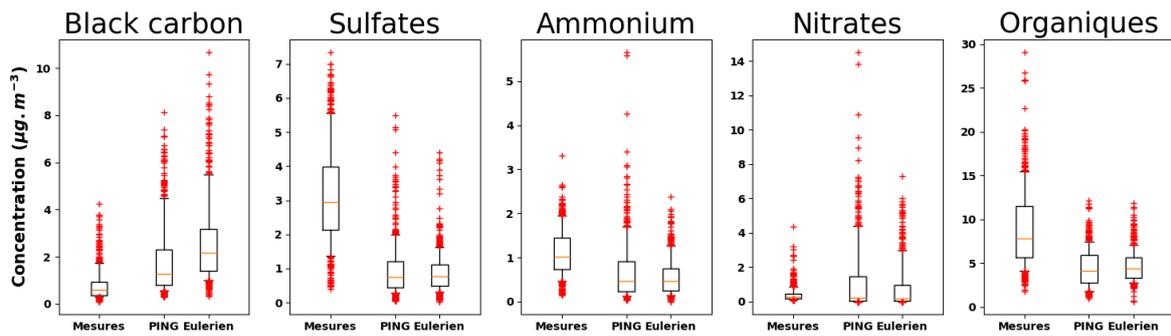


Figure 17. Distribution des concentrations horaires (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées (à gauche pour chaque panneau) et simulées pour différents polluants en phase particulaire (suies, sulfate, ammonium, nitrate et composés organiques). Les limites horizontales des boîtes correspondent aux percentiles 10, 25, 50, 75 et 90.

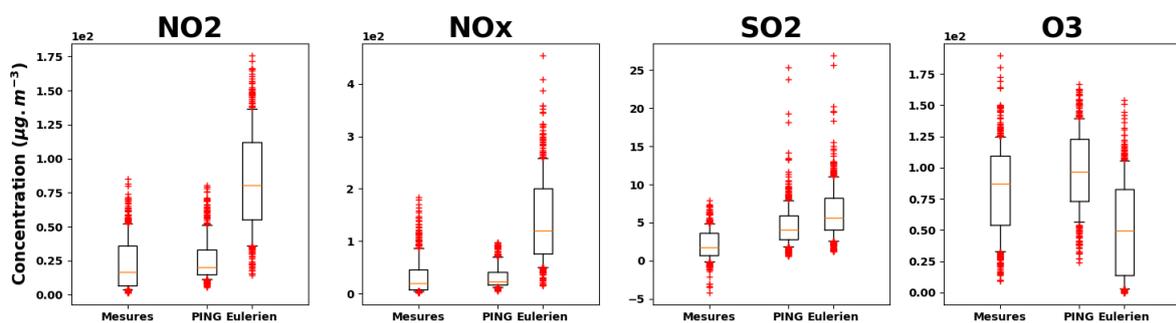


Figure 18. Distribution des concentrations horaires (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées (à gauche pour chaque panneau) et simulées pour différents polluants en phase gazeuse. Les limites horizontales des boîtes correspondent aux percentiles 10, 25, 50, 75 et 90.

Pour le modèle Polair3D-SSH-PinG, la comparaison aux observations montre une bonne représentation des concentrations moyennes de NO_x , d' O_3 et de particules ($\text{PM}_{2.5}$ et PM_{10}). Cependant, la surestimation des suies couplée à la sous-estimation des particules organiques tend à montrer que la spéciation des émissions de particules utilisée n'est pas représentative de la réalité.

En outre, nous avons pu constater que, malgré une bonne description à l'échelle régionale, les champs météorologiques simulés et les incertitudes sur la position des navires dans l'inventaire des émissions ne permettent souvent pas de comparer directement les panaches modélisés aux mesures de pics réalisées en station. Enfin le manque d'information, notamment de l'identification des navires dans l'inventaire rendent le lien avec les pics identifiés par les mesures trop difficile, particulièrement pour les navires à quai.

3. Principaux résultats obtenus

3.1. Analyse descriptive préliminaire de la campagne

3.1.1. Conditions météorologiques observées lors de la campagne

Une grande diversité de conditions météorologiques a pu être observée durant la campagne avec des périodes de vents de Sud-Est, de Sud-Ouest et quelques périodes de Mistral (Vent fort de secteur Nord-Ouest). Des phénomènes de brises de terre et de mer ont également été constatés. L'analyse de ces données a permis d'estimer la probabilité, pour les différents sites de mesures, d'être sous le vent des principales zones d'émissions des navires (Tableau 10).

Tableau 10. Probabilité des 3 sites de mesures d'être sous le vent des principales zones d'émissions des navires lors de la campagne de mesures intensives 2021.

Site de mesures	Principales zones d'émissions	Probabilité d'être sous les vents des émissions de navires (%)	
		Campagne 2021 (1 ^{er} au 30 juin)	Statistiques Été 2017-2020
PEB	Accès au port – passe Nord	17 %	22 %
	Terminaux Croisières et conteneurs	10 %	18 %
	Autres zones d'émissions	15 %	4 %
MAJOR	Accès au port – passe Sud et Gare croisière J4	13 %	15 %
	Autres zones d'émissions	8 %	18 %
MRS-LCP	Zones d'émissions au Nord du port	11 %	7 %
	Zones d'émissions au Sud du port	15 %	11 %

La comparaison de ces probabilités avec celles obtenues sur les périodes estivales 2017-2020 permet de mettre en évidence que, lors de la campagne :

- La probabilité du site PEB d'être exposé aux émissions des principales zones d'émissions du port est plus élevée que celle estimée à partir des données estivales 2017-2020 (35 % contre 30 %). La répartition des probabilités entre les principales zones d'émissions du port est néanmoins différente en raison de la plus faible présence de Mistral (vent de secteur Nord-Ouest) et de la présence de vents de secteur sud-est, habituellement peu rencontrés en été. Le site PEB a donc été moins de temps que prévu sous les vents des zones d'émissions des terminaux croisières et de l'accès au port par la passe nord (20 % lors de la campagne contre 25 % prévu). En contrepartie, il a plus été sous les vents des autres zones d'émissions situées au sud du site (15 % du temps lors de la campagne contre 4 % prévu).
- La probabilité du site MAJOR d'être exposé aux émissions des principales zones d'émissions du port est quant à elle plus faible que celle estimée à partir des données estivales 2017-2020 (21 % contre 33 %). La plus faible proportion de Mistral lors de la campagne n'a permis au site d'être sous les vents des autres zones d'émissions situées au nord du site que 8 % du temps (contre 18 % prévu).

Le site MRS-LCP, situé à un peu moins de 3 km des quais sud du port et à 9 km des terminaux croisières au Nord, a de façon générale été plus fréquemment que prévu sous les vents des émissions du port (26 % du temps lors de la campagne contre 18 % prévu).

Les écarts entre les probabilités pour les sites de mesure d'être sous le vent des différentes zones d'émission du port, calculées pendant la campagne, et celles déterminées statistiquement à partir des conditions météorologiques estivales observées entre 2017 et 2020, n'altèrent pas la qualité des mesures réalisées, mais influencent uniquement la probabilité de capter un panache.

3.1.2. Conditions de circulation des navires

En 2020, le trafic maritime mondial, et par conséquent celui de Marseille, a connu une forte baisse en raison des restrictions liées à la pandémie du Covid-19, en particulier pour les navires de croisière (-92 % à Marseille (Port de Marseille Fos, 2022)) qui sont restés à quai pendant un peu plus d'un an. Cependant, en 2021, une forte reprise du trafic a été enregistrée, à l'exception du trafic des grandes croisières, qui n'a repris qu'en juillet, et les niveaux de 2019 ont été à nouveau atteints en 2022 (Port de Marseille Fos, 2022, 2023).

Au total, en juin 2021, le port de Marseille a enregistré près de 800 arrivées et départs de (à l'exclusion des pilotines, des bateaux de plaisance et des navettes de passagers), ce qui correspond à une moyenne d'environ 30 navires par jour (Figure 19). La majorité de ces navires était dédiée au transport de passagers (40% dont 35% de ferries et 5% de navires de croisières). Les cargos, consacrés au transport de marchandises, constituaient 25% de l'activité, tandis que les remorqueurs et les navires de ravitaillement représentaient respectivement 20% et 10% des escales. Les autres navires (5%) sont principalement destinés au sauvetage en mer. A noter que même si les navires de grandes croisières, n'ont pas circulé en juin 2021, sept d'entre eux étaient maintenus à quai et effectuaient régulièrement des rotations à l'extérieur du port afin de faire tourner les moteurs.

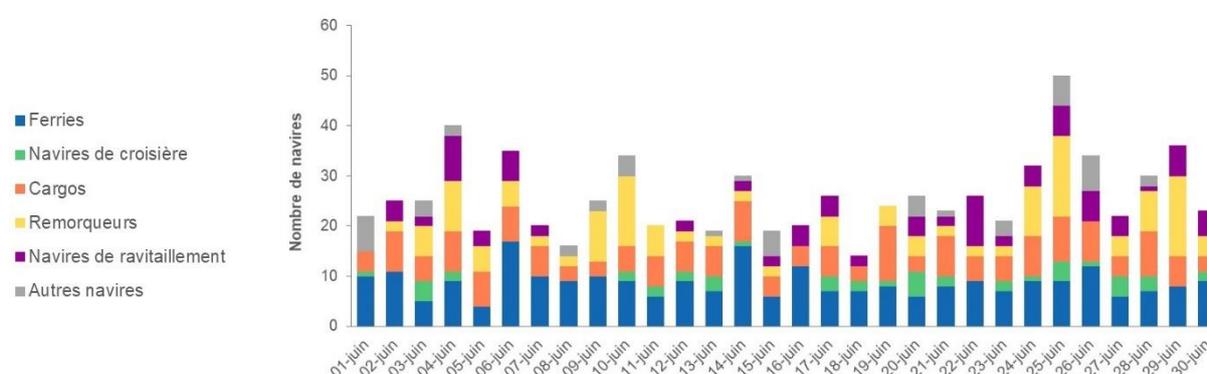


Figure 19. Nombre cumulé de départs et d'arrivées de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de leur catégorie (à l'exclusion des pilotines, des navires de plaisance et des navettes de passagers) (Marine Traffic, 2021).

En considérant l'ensemble des navires sans distinction de catégories, les arrivées se font principalement tôt dans la matinée alors que les départs s'effectuent principalement en fin de journée (Figure 20). Néanmoins, selon la catégorie de navires, des disparités peuvent apparaître. En effet :

- Pour les navires transportant des passagers :
 - Les arrivées de ferries s'effectuent essentiellement entre 04:00 et 06:00 UTC (près de 70 %) alors que les arrivées des navires de croisières s'étalent tout au long de la journée ;
 - Les départs de ferries s'opèrent principalement entre 16:00 et 18:00 UTC (près de 80 %) alors que ceux des navires de croisières s'échelonnent comme les arrivées tout au long de la journée.
- Pour les cargos, les arrivées et les départs s'opèrent de jour comme de nuit avec deux pics respectifs :
 - Le matin entre 03:00 et 07:00 UTC pour les arrivées (près de 50 %) ;
 - En fin de journée entre 15:00 et 19:00 UTC pour les départs (près de 50 %) .
- Pour les remorqueurs, les arrivées et les départs sont réparties de façon homogène de jour comme de nuit ;
- Pour les navires de ravitaillement, les arrivées se font essentiellement le matin entre 04:00 et 09:00 UTC (~60 %) et les départs entre 10:00 et 18:00 UTC (~75 %) ;
- Les autres navires majoritairement destinés au sauvetage en mer opèrent principalement de jour entre 04:00 et 15:00 UTC (~95 %) sans distinction entre arrivée et départ.

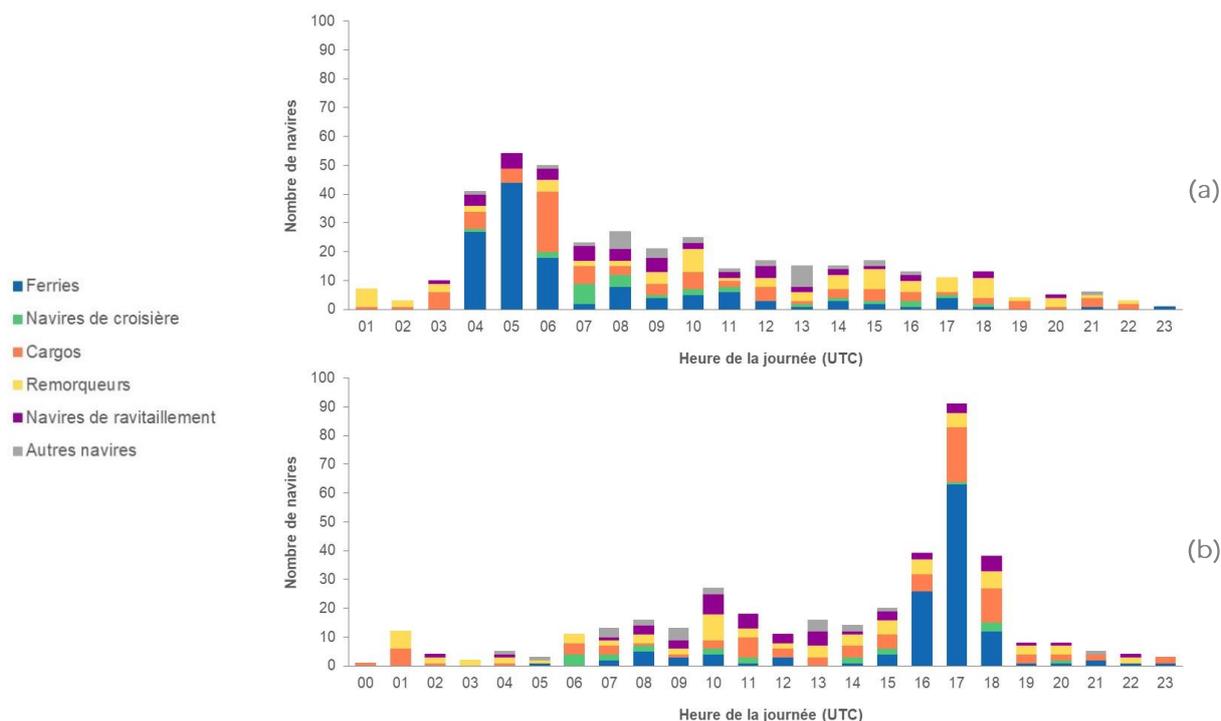


Figure 20. Nombre cumulé d'arrivées (a) et de départs (b) de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de leur catégorie (à l'exclusion des pilotines, des navires de plaisance et des navettes de passagers) et de l'heure de la journée (Marine Traffic, 2021).

3.1.3. Concentrations mesurées et dynamique temporelle

Au total près de 145 composés ont été mesurés lors de cette campagne de mesures incluant 45 Eléments Traces Métalliques (ETM ou métaux) et 80 Composés Organiques Volatiles (COV).

3.1.3.1. Les polluants inorganiques et particulaires

L'analyse statistique des données collectées en juin 2021, détaillée en ANNEXE 3, permet de souligner plusieurs observations importantes :

- De manière générale, les concentrations moyennes mesurées sur les deux sites implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB et site MAJOR) sont comparables aux niveaux enregistrés sur le site MRS-LCP, lequel sert de référence pour la pollution urbaine de fond reflétant l'influence de diverses sources sans qu'une source spécifique ne prédomine. Seules les concentrations moyennes des $PM_{2,5}$, des PM_1 et des NO_x sont plus élevées au port avec des concentrations 1,5 à 2 fois plus élevées à proximité du port qu'en plein cœur de Marseille. L'influence sur les concentrations en NO (composé traceur de la proximité d'une source de combustion) laisse à penser que les mouvements des navires font partie des activités portuaires d'influence. Les niveaux de COV mesurés à PEB sont pour la plupart des composés du même ordre de grandeur voire plus faible qu'à MRS-LCP. En revanche, il faut noter des concentrations maximales des composés aromatiques (éthylbenzène, xylènes, éthyltoluènes et triméthylbenzènes) observés sur PEB beaucoup plus élevées que sur MRS-LCP indiquant des pics importants associés ponctuellement aux activités portuaires.
- De plus, l'étude des concentrations maximales, traduisant des événements courts mais intenses, met en lumière que les $PM_{2,5}$, les PM_1 et les NO_x ne sont pas les seuls polluants impactés par la proximité des activités portuaires. En effet, les concentrations maximales du SO_2 et de certains métaux (As, Cd, Co, Fe, Ni, Sb, Se, Sn, V, Zn et Zr) sont 2 à 10 fois plus élevées à proximité du port que dans le centre-ville de Marseille. Il est important de noter que l'absence de mesures de la composition chimique des particules sur le site de référence MRS-LCP en juin 2021 (panne instrumentale) ne permet pas d'évaluer l'impact potentiel des activités portuaires sur les sulfates ou les aérosols organiques par comparaison statistique.

De plus, les Figure 21 et Figure 22, qui illustrent respectivement l'évolution temporelle des principaux polluants surveillés ainsi que la distribution granulométrique des particules sur les trois sites étudiés mettent en évidence une forte variabilité des niveaux de concentrations en polluants gazeux et particulaires à associer à la fois aux fluctuations des conditions météorologiques (direction et vitesse du vent) et de l'intensité des activités locales émettrices de polluants. Ce phénomène est particulièrement notable dans le cas de l'activité portuaire pour les sites PEB et MAJOR bien que cela ne concerne que certains composés spécifiques. En effet, comme le met en évidence l'évolution des profils journaliers des principaux polluants (Figure 23) sur le site PEB (les profils obtenus sur le site MAJOR sont similaires), la corrélation entre ces profils et le profil journalier des arrivées et départs de navires (Figure 20) est contrastée :

- Elle peut être très marquée (cas du NO, du BC, du nombre de particules ultrafines (PN), du Vanadium (V) ou encore du Nickel (Ni)). L'augmentation de la dispersion des concentrations, des maximas et l'écart entre les concentrations moyennes et médianes, sur les périodes d'arrivées et de départs de navires, témoignent de l'importance de la contribution de leurs émissions aux concentrations mesurées sur le port. Pour le diamètre moyen des particules, lors des arrivées et départs des navires la dispersion des diamètres de particules se resserre vers de plus fines particules (~50 nm). Cette observation confirme l'intérêt d'étudier les particules submicroniques dans le cadre de l'étude de l'impact des émissions maritimes sur la qualité de l'air.
- Pour les autres substances (cas du dioxyde de soufre pour la phase gazeuse et des sulfates ou de la matière organique pour la phase particulaire), une corrélation est observée mais celle-ci est beaucoup moins marquée. Pour le dioxyde de soufre (SO₂), les concentrations moyennes et les extrema connaissent également une légère augmentation lors des périodes d'arrivées et de départs des navires. Cette augmentation est particulièrement remarquable le matin mais s'étend sur une période plus longue que pour les autres composés, ce qui laisse supposer la contribution d'autres sources. Cette situation pourrait être liée à la levée des brises de mer, qui ramènent vers Marseille les émissions des zones industrielles de Fos et Lavéra, précédemment dispersées vers la mer par les brises de terre nocturnes. Concernant le soufre particulaire (sulfate), son cycle journalier ne suit pas celui du soufre en phase gazeuse et présente une augmentation des concentrations dans l'après-midi principalement gouvernée par son cycle de formation photochimique. Il est à noter que la réduction des teneurs en soufre dans les carburants mise en place ces dernières années (teneur de 0,1% pour les navires à quai depuis 2015 et 0,5 % pour les navires en navigation depuis 2020) pourrait expliquer la faible intensité des concentrations en soufre générées par les navires au regard des autres sources de soufre et notamment du sulfate secondaire. En effet, comme en témoigne l'évolution du cycle du journalier du soufre gazeux entre avant et après la mise en place de la nouvelle réglementation (voir Figure 67 en ANNEXE 8), ce dernier n'est, contrairement à avant, plus un très bon traceur des émissions des navires. Dans le cas de l'aérosol organique (OA), les concentrations moyennes augmentent légèrement lors des périodes d'arrivées et de départs des navires mais elles accroissent principalement la nuit (variabilité des concentrations et extrema plus importants) en raison du régime de brise de terre nocturne qui ramène les émissions de la ville sur le site de mesures. L'OA n'est donc pas un bon traceur des émissions des navires.

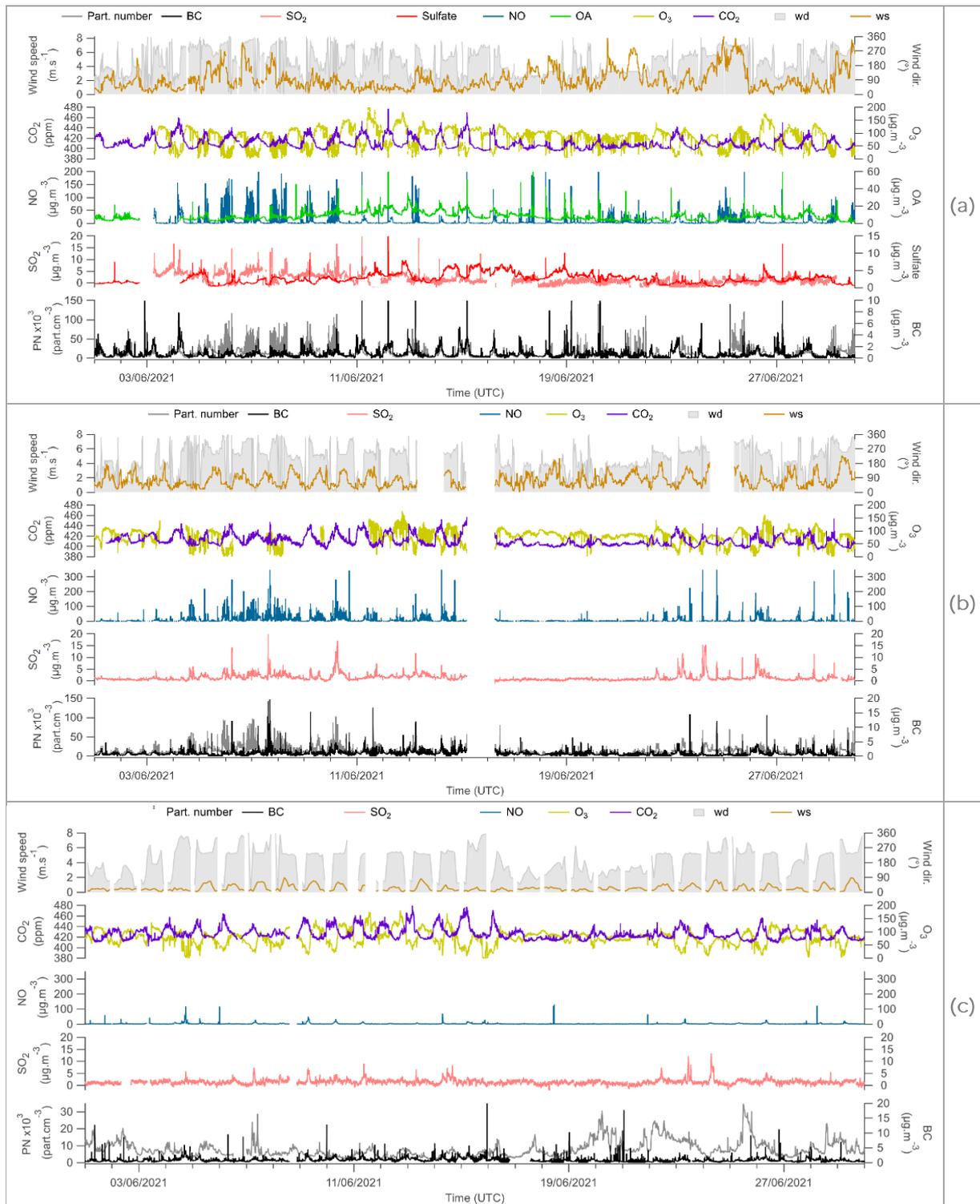


Figure 21. Evolution temporelle des principaux polluants lors de la campagne « PAREA 2021 » sur les sites de mesures implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)).

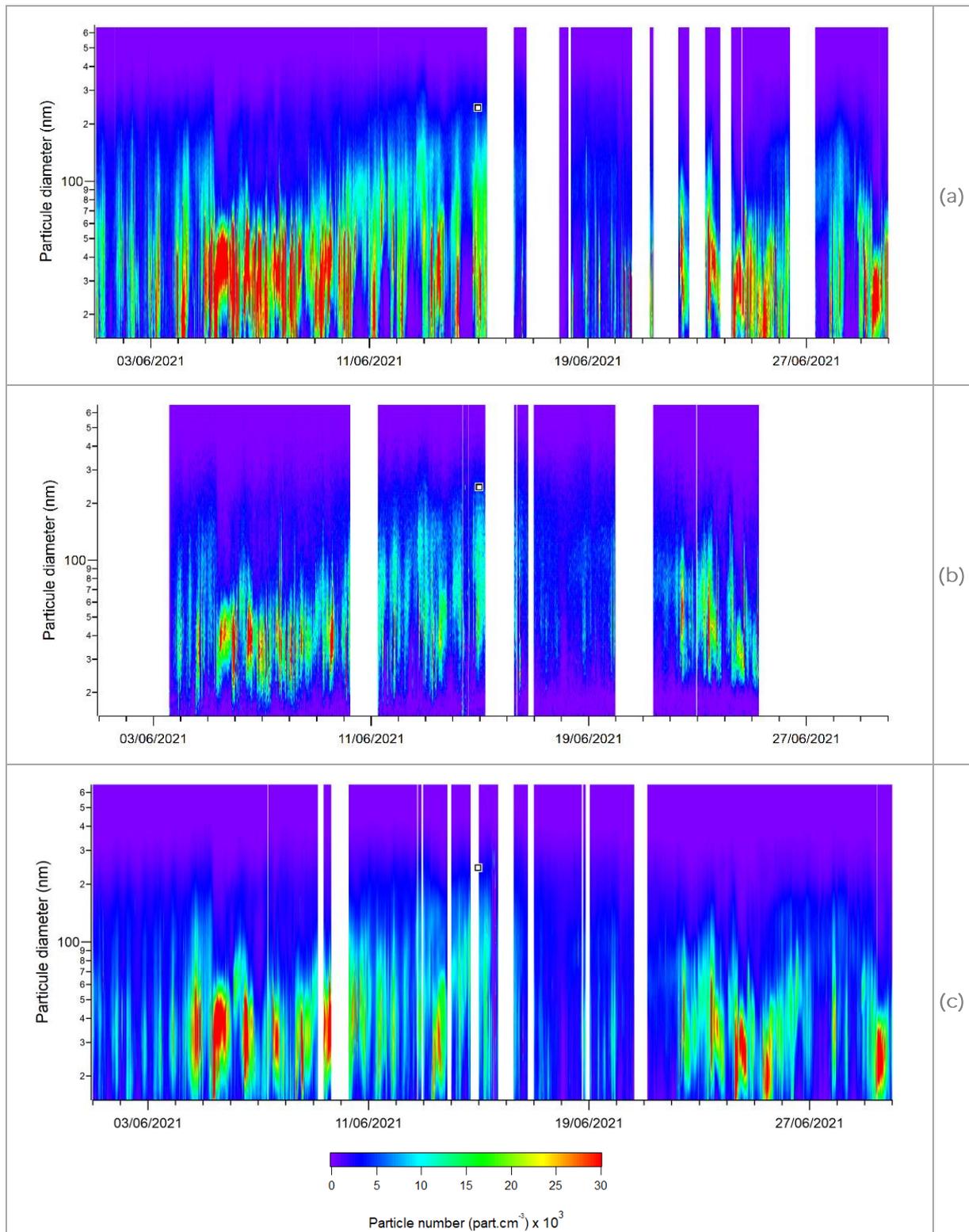


Figure 22. Evolution temporelle de la distribution granulométrique des particules lors de la campagne « PAREA 2021 » sur les sites de mesures implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)). L'axe des y correspond au diamètre des particules D_p en nm et la barre de couleur indique la concentration $dN/d\log D_p$ (part.cm^{-3}).

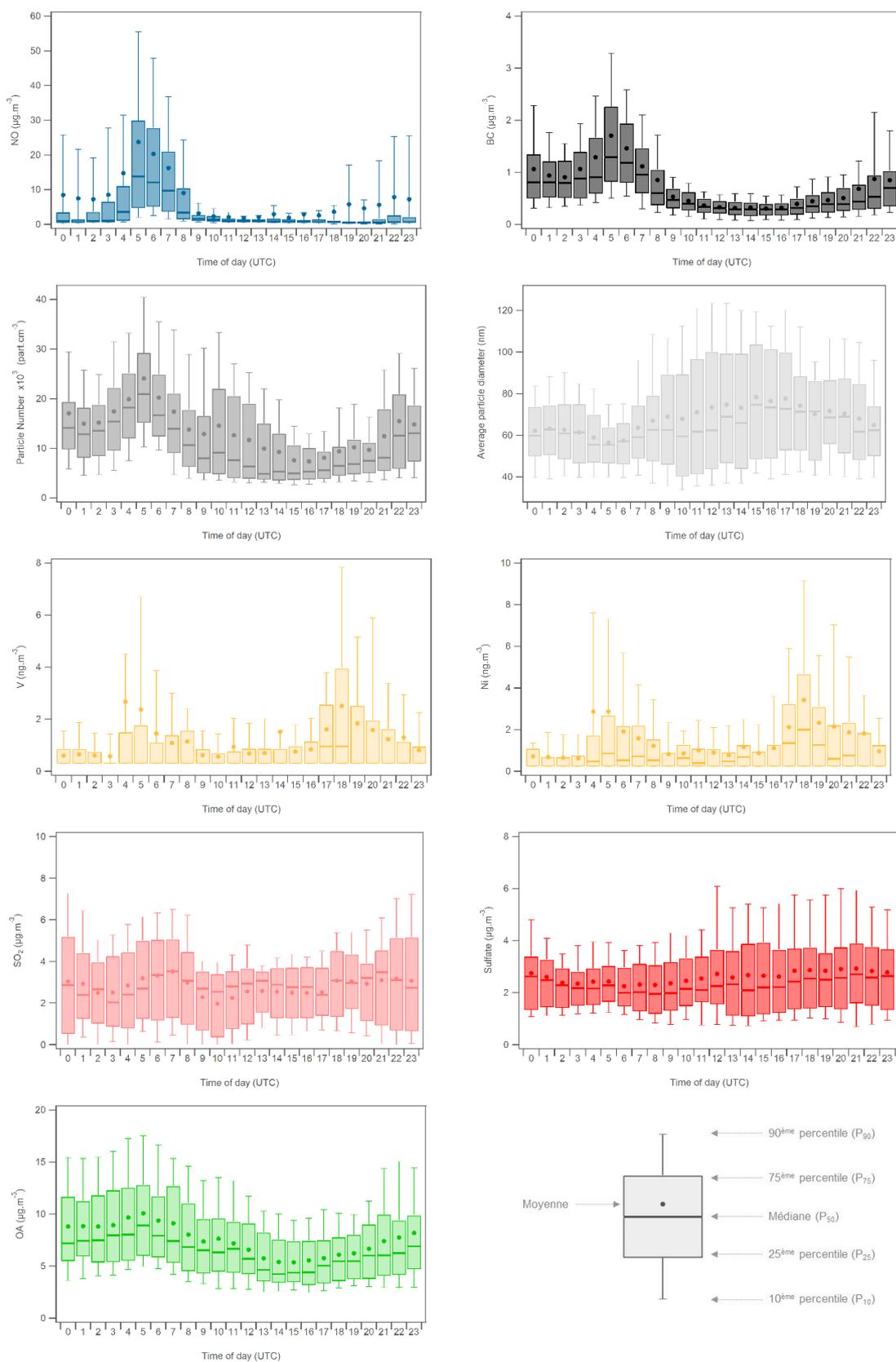


Figure 23. Profils journaliers du monoxyde d'azote (NO), du Black Carbon (BC), des particules ultrafines et de leur diamètre moyen, du vanadium (V), du nickel (Ni), du dioxyde de soufre (SO₂), des sulfate (SO₄²⁻) et de l'aérosol organique (OA) lors de la campagne « PAREA 2021 » sur le site PEB.

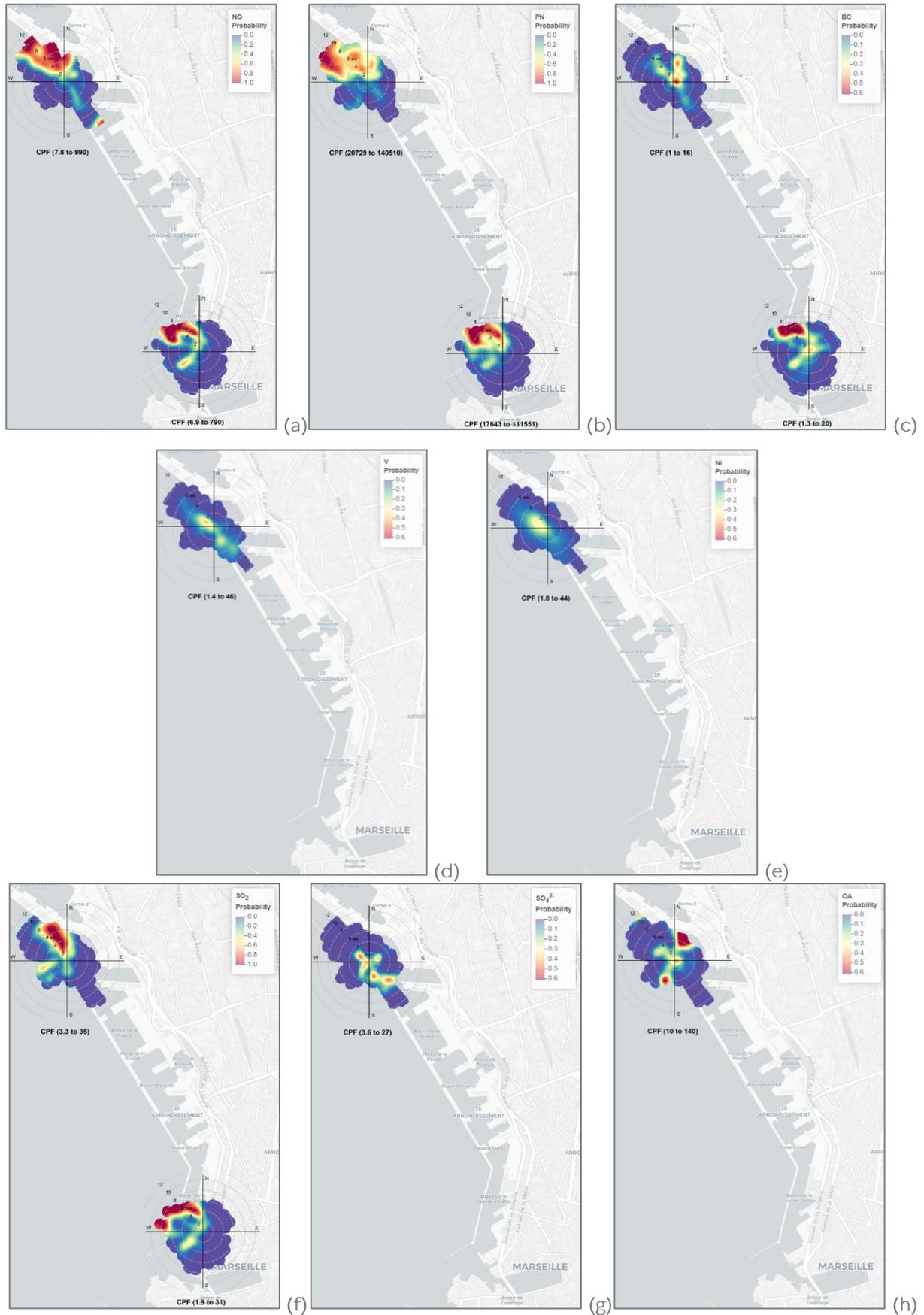


Figure 24. Graphiques de fonctions de probabilité conditionnelle bivariee (CBPF) mettant en evidence la localisation des sources generant les concentrations les plus elevees pour (a) le NO, (b) les PN, (c) le BC, (d) le V, (e) le Ni, (f) le SO₂, (g) le SO₄²⁻ et (h) l'OA lors de la campagne « PAREA 2021 » sur les sites de PEB et MAJOR. L'axe radial

indique la vitesse du vent en m/s, et la barre de couleur indique la probabilité qu'une espèce soit supérieure au 80^{ème} percentile du composé.

L'influence des activités portuaires peut également être mise en évidence grâce à la fonction de probabilité conditionnelle bivariée (CBPF) (Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014), appliquée aux différents polluants. Cette méthode, largement utilisée pour identifier et localiser des sources d'émissions (Adotey et al., 2022; Ryder et al., 2020; Toscano et al., 2022), illustre graphiquement la probabilité que les concentrations d'un composé dépassent son 80^{ème} percentile en fonction des vitesses et des directions du vent, représentées en coordonnées polaires. Les graphiques CBPF des composés identifiés précédemment comme potentiels traceurs de l'activité portuaire sont présentés en page suivante (Figure 24).

Ces CPBF révèlent que les concentrations les plus élevées sont souvent enregistrées lorsque les sites de mesures sont situés sous les vents des terminaux d'amarrage ou des voies d'accès des navires au port, à l'exception de l'aérosol organique (OA). Pour l'OA, les concentrations les plus élevées sont observées lorsque le site de mesures est exposé aux émissions des navires mais également, et de façon plus fréquente, lorsqu'il est sous les vents des émissions de la ville.

Ainsi, même pour des composés comme les sulfates (SO_4^{2-}) et l'aérosol organiques (OA), identifiés comme traceurs moins spécifiques des émissions de navires lors de l'analyse du cycle journalier des concentrations, l'analyse des concentrations maximales indique que les émissions des navires peuvent ponctuellement influencer significativement les concentrations de ces polluants.

3.1.3.1. Les Composés Organiques Volatils

COV mesurés sur PEB

80 COV (oxygénés et hydrocarbonés combinés) ont été mesurés sur PEB à l'aide de deux TD-GC-FID et d'un PTR-ToF-MS. Les concentrations mesurées présentent un profil journalier durant la campagne de mesure avec des niveaux élevés la nuit et plus faibles le jour (Figure 25). L'évolution temporelle du NO est également présentée. Le NO montre des pics beaucoup plus brefs que les COV. La durée de vie faible du NO (quelques secondes) indique des émissions proches de la station de mesure.

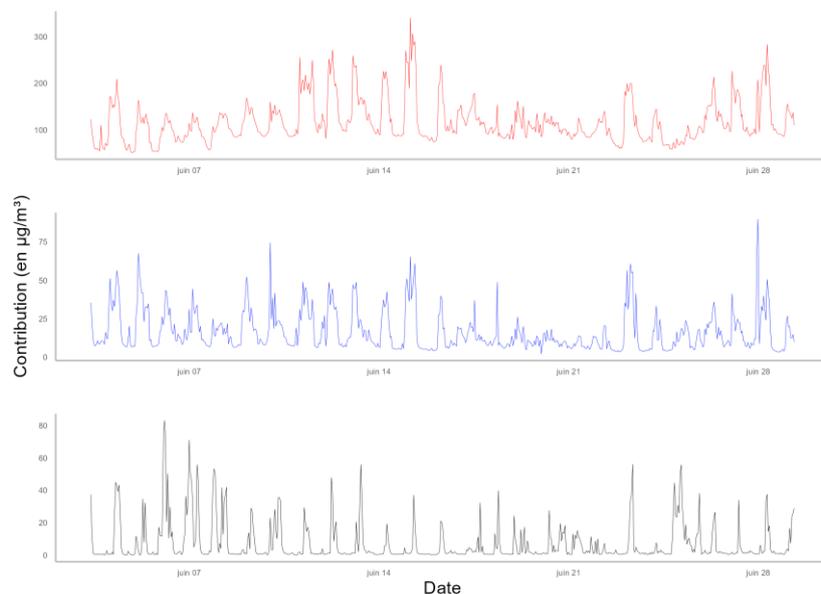


Figure 25 : Concentrations en COV totaux (rouge), Hydrocarbonés non méthaniques (HCNM) totaux (bleu) et NO (noir) mesurés sur le site PEB lors de la campagne « PAREA 2021 »

Les composés oxygénés sont très majoritaires concernant les concentrations mesurées à PEB représentant à eux-seuls 86 % des concentrations mesurées sur le site contre 14 % pour les HCNM (Figure 26). Cette observation met en avant la nécessité de déployer des appareils capables de mesurer ces composés en particulier.

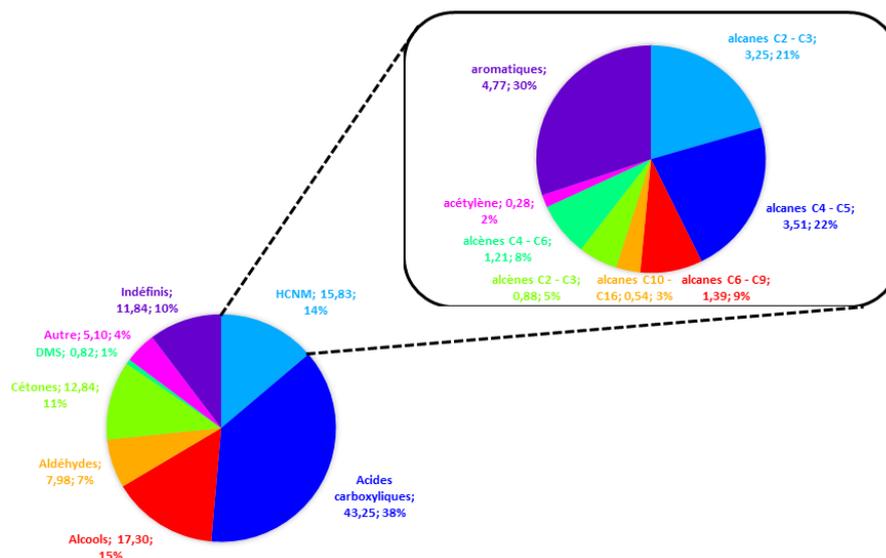


Figure 26 : Concentration moyenne (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et parts relatives des différentes familles de COV mesurées à PEB lors de la campagne « PAREA 2021 »

COV mesurés sur MRS-LCP

Sur MRS-LCP, un total de 53 COV (exclusivement hydrocarbonés) ont été mesurés à l'aide de deux TD-GC-FID. Les concentrations mesurées à MRS-LCP présentent un profil chimique quasi identique lorsque les résultats de la campagne de juin 2021 sont comparés avec des mesures réalisées en juin 2019, confirmant la bonne représentativité des mesures effectuées durant les deux campagnes de mesure. En comparaison avec les concentrations mesurées à PEB, l'amplitude de variations des concentrations en HCNM mesurées sur MRS-LCP est similaire à celle de PEB. Toutefois les cycles journaliers sont moins marqués (Figure 27). Ceci s'explique par la localisation de la station de mesure qui est affectée par les COV émis par les activités anthropiques dans tous les secteurs de vent alors que le site de PEB présente une variabilité plus contrastée suivant les secteurs de vent.

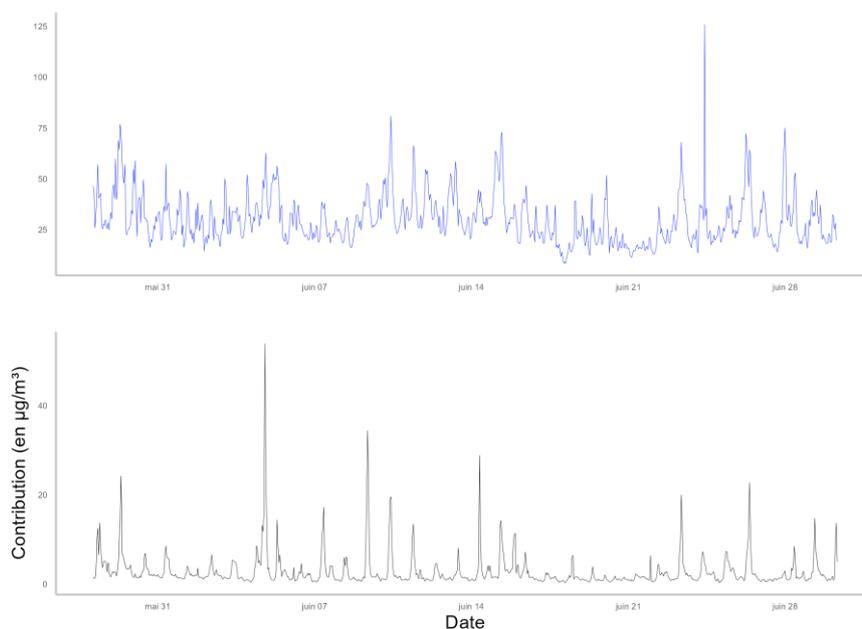


Figure 27 : Concentrations en COV (bleu) et en NO (noir) mesurées sur MRS-LCP lors de la campagne « PAREA 2021 »

La comparaison des concentrations mesurées sur le site de fond urbain (MRS-LCP) et sur les sites implantés au cœur de la zone portuaire (PEB et MAJOR) ainsi que l'étude de leur évolution temporelle et de leur provenance montre clairement une influence des activités portuaires sur les niveaux de concentrations et notamment les maximas.

L'analyse approfondie des résultats de cette campagne de mesures permettra de définir le profil physique et chimique des émissions des navires (Cf. paragraphe 3.2), de valider les modèles de dispersion employés (Cf. paragraphe 3.3) et de quantifier la contribution des navires à la dégradation de la qualité de l'air en champs proche et lointain (Cf. paragraphe 3.4).

3.2. Caractérisation physique et chimique des émissions de la source « navires »

La caractérisation physique et chimique des émissions de la source navires, également connue sous le terme de profils d'émission, a été établie à partir des résultats des mesures réalisées sur les sites implantés le long des quais au cœur de la zone portuaire (sites PEB et MAJOR). Cette caractérisation s'est appuyée sur deux stratégies complémentaires :

- **Méthode des facteurs d'émission (FE)** (décrite au paragraphe 2.2)
Cette méthode a été appliquée à l'ensemble des composés mesurés lors de la campagne à l'exception des Eléments Traces Métalliques (ETM ou métaux) et des Composés Organiques Volatiles Non Méthanique (COVNM). Pour ces deux familles de composés, l'approche par la méthode FE s'est révélée inadaptée pour différentes raisons :
 - **Pour les ETM** : Bien que le pas de temps de mesure (30 minutes) ait été défini pour se rapprocher de la durée réelle des panaches (durée moyenne comprise entre 2 et 14 minutes), tout en maintenant des limites de détection (DL) raisonnables, celui-ci ne permet pas une quantification des métaux associés aux panaches émis par les navires. En effet, comme l'illustre la Figure 28, chaque panache détecté se résume à une élévation d'un seul point de concentration par rapport au bruit de fond contrairement aux autres composés mesurés avec un pas de temps plus fin.
 - **Pour les COV** : Deux types d'analyseurs ont été utilisés lors de la campagne de mesures :
 - Des GC-FID pour mesurer les COVNM en C2-C12 et en C6-C16 avec une résolution temporelle d'une heure. La résolution de ces analyseurs est, tout comme pour les métaux, insuffisante pour quantifier les COVNM dans les panaches de navire par la méthode des FE.
 - Un PTR-ToF-MS pour mesurer des COVNM à l'état de trace avec une résolution temporelle de 10 secondes. Malgré, une résolution temporelle adaptée à la durée des panaches, la faible occurrence de la présence de COVNM en quantité suffisante pour être quantifiés (élévation des concentrations supérieure à 3 fois le bruit de fond), n'a pas permis d'obtenir un profil statistiquement fiable (Cf. détail au paragraphe 3.2.1.1).
- **Modélisation factorielle PMF** (décrite au paragraphe 2.3)
Face aux limitations rencontrées pour les ETM et les COVNM avec la méthode des FE, la méthode PMF a été privilégiée pour élaborer les profils d'émission de ces deux familles de composés.

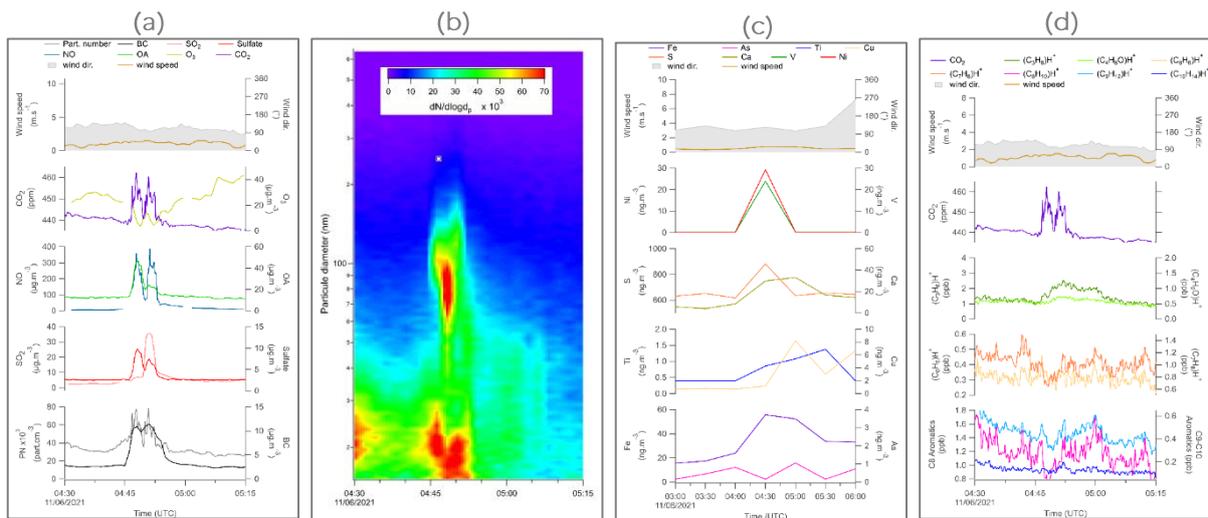


Figure 28. Panache de navire détecté le 11/06/2021 sur le site PEB lors de la campagne « PAREA 2021 ». Evolution temporelle (a) des concentrations principaux polluants (b) de la distribution granulométrique des particules, (c) des concentrations d'une sélection de métaux et (d) des concentrations d'une sélection de COVNM mesurés à l'aide du PTR-ToF-MS.

3.2.1. Facteurs d'émission

Au total, un peu plus de 350 panaches de navires cumulant près de 85 heures d'observations ont été identifiés grâce à l'analyse croisée des conditions météorologiques, du positionnement des navires et des concentrations mesurées à haute résolution temporelle lors de la campagne.

L'étude détaillée des navires à l'origine de ces panaches en considérant leurs conditions opérationnelles au moment de l'émission, révèle que les panaches identifiés couvrent :

- **Plus de 50 navires différents**
Cette diversité de navires témoigne de l'efficacité des mesures fixes pour capter un large éventail de navires contrairement à d'autres méthodologies telles que les mesures directes à la cheminée, les mesures dans les panaches (à l'aide de drones ou de navires suiveurs) ou encore les mesures sur banc d'essai en laboratoire qui tendent à limiter l'échantillonnage à un nombre réduit de navires (Celik et al., 2020; Grigoriadis et al., 2021).
- **7 catégories de navires distinctes**
Parmi ces catégories, les ferries et les navires de croisière se distinguent nettement en nombre. Cette prédominance reflète fidèlement la répartition du trafic maritime du port de Marseille, ces deux catégories représentant 40 % des escales de navires recensées à Marseille en juin 2021 (en excluant les pilotines, les navires de plaisance, et les navettes de passagers). Les autres catégories, classées ci-après par fréquence décroissante, les cargos, les remorqueurs, les navires de ravitaillement.
- **3 phases opérationnelles : « à quai », « en manœuvre » et « en navigation »**
Les panaches identifiés proviennent majoritairement de navires « en navigation » ou « à quai » (84 % des panaches). Les 16 % restant sont répartis uniformément entre les panaches issus de navires « en manœuvre » et ceux pour lesquels une distinction claire des phases opérationnelles n'était pas possible, notamment dans les cas de navires ayant alterné rapidement entre manœuvre et navigation. Cette répartition varie cependant selon le type de navire. Pour les navires de croisière, la phase « à quai » est prédominante (90 %), tandis que pour les autres catégories, c'est la phase « en navigation » qui prédomine (80 %) à l'exception des navires de ravitaillement où une répartition équilibrée entre « en navigation » et « en manœuvre » est observée.
- **Une gamme de vitesse de navigation restreinte**
En dehors de la phase « à quai », la plupart des panaches (95 %) ont été détectés alors que les

navires naviguaient dans le port ou à proximité de celui-ci à une vitesse inférieure à 10 nœuds (vitesse limite réglementaire à l'intérieur du port (Marseille Fos Port, 2023). Cette vitesse réduite représente généralement une charge moteur inférieure à 25 % (Jeong et al., 2023; Knudsen et al., 2022; Lack and Corbett, 2012) ce qui dans certaines études est considéré comme une phase « manœuvre » (Grigoriadis et al., 2021; Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2021).

- **Des panaches âgés de moins de 10 minutes**

L'âge de chaque panache, ou plus précisément son temps de résidence dans l'atmosphère avant sa mesure a été estimé par approximation. Sans considérer la vitesse de sortie à l'échappement, cette estimation s'est basée sur la vitesse moyenne du vent durant l'évènement et sur la distance séparant le navire du site de mesures au moment où la concentration des polluants était maximale. Il a ainsi été constaté que l'âge de la grande majorité des panaches (90 %) n'excédait pas 10 minutes, avec des distances parcourues le plus souvent inférieures à 750 mètres.

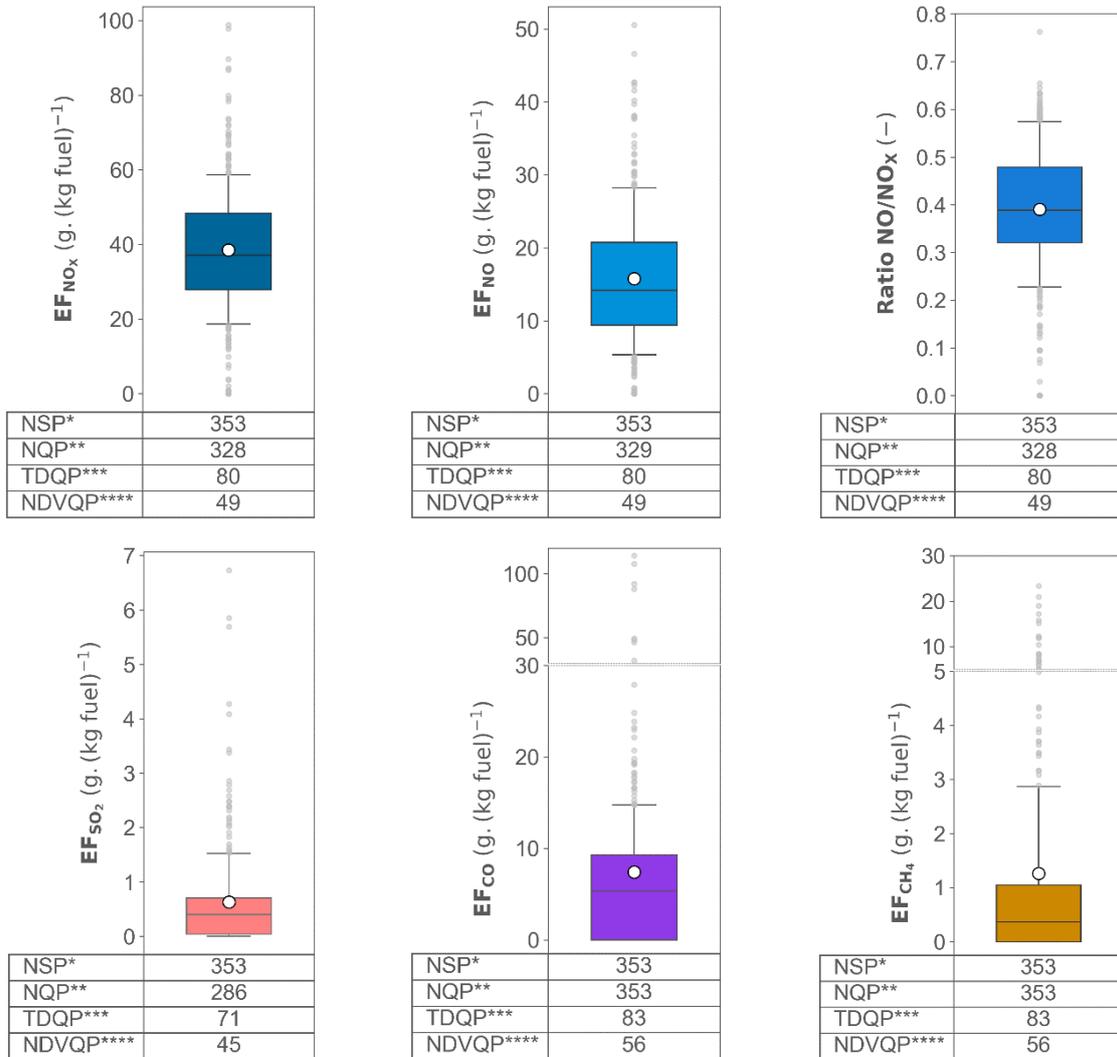
Les répartitions des panaches identifiés par catégories de navires en fonction des paramètres décrits précédemment (phase opérationnelle, vitesse des navires et âge des panaches) sont présentées en ANNEXE 4.

Cette étude intègre un échantillon des panaches de plus de 50 navires, couvrant principalement leurs activités portuaires, telles que le stationnement, les manœuvres d'accostage et d'appareillage, l'entrée et la sortie du port, et ce dans un périmètre de moins de 750 mètres des côtes. Cette zone est particulièrement intéressante, car c'est là que les émissions des navires impactent le plus la qualité de l'air des villes portuaires et la santé des populations (Toscano, 2023; Viana et al., 2020).

La suite de cette partie s'attache à définir les profils chimiques des phases gazeuses et particulaires de ces panaches.

3.2.1.1. Caractérisation de la phase gazeuse

Les facteurs d'émissions (EF) des composés caractéristiques de la phase gazeuse des panaches de navires identifiés lors de la campagne sont illustrés sous forme de diagramme en boîte en Figure 29 (pour les analyses statistiques détaillées se référer au Tableau 18 de l'ANNEXE 5). Les Composés Organiques Volatiles Non Méthaniques (COVNM) et l'ammoniac (NH_3) ne sont pas inclus dans ces diagrammes car leurs valeurs médianes et leurs percentiles sont inférieures aux limites de détection, à l'exception des COVNM aromatiques en C8 et du toluène. Ces exceptions seront présentées plus en détail dans la suite de ce paragraphe.



* Nombre de panaches étudiés - ** Nombre de panaches quantifiés - *** Durée totale des panaches quantifiés (heure) **** Nombre de navires différents des panaches quantifiés

Figure 29. Distribution des facteurs d'émission (EF) des composés caractéristiques de la phase gazeuse exprimés en g. (kg fuel)^{-1} de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ». Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

La grande variabilité des facteurs d'émission observée dans cette étude concorde avec celle identifiée dans la littérature, comme en témoignent les références compilées en ANNEXE 6. Cette variabilité est accentuée lorsque les EF sont comparés sans tenir compte des caractéristiques spécifiques des navires ou des carburants employés. En effet, des recherches approfondies ont révélé l'impact de paramètres clés sur les EF. Par exemple, Sugrue et al. (2022) ont observé que les EF des NO_x sont plus élevés lors de la phase opérationnelle « à quai » et diminuent à mesure que la vitesse des navires augmente durant la phase « en navigation » alors que Grigoriadis et al. (2021) ont constaté que les EF des NO_x dépendent essentiellement du type de moteur (deux temps ou quatre temps) et de son âge. Celik et al. (2020) ont,

quant à eux, démontré que les EF du SO₂ diminuent avec l'augmentation de l'humidité absolue de l'air. De façon générale, la relation entre les EF et les paramètres des navires ou les conditions atmosphériques est extrêmement complexe et varie selon le navire et la région géographique.

La suite de ce paragraphe compare les facteurs d'émission (EF) des différents composés analysés avec ceux rapportés dans la littérature ainsi qu'avec ceux employés dans l'estimation des cadastres d'émission pour les modélisations de dispersion atmosphérique (ces références sont compilées en ANNEXE 6). Il se concentre également sur l'identification des paramètres qui influencent ces EF. Afin de faciliter la lisibilité des représentations graphiques :

- Les phases « en manœuvre » et « en navigation » ont été regroupées en un seul groupe dénommé « en manœuvre / en navigation ». Ce regroupement, incluant les panaches associés à l'une et/ou l'autre de ces phases, a été réalisé en raison des similitudes observées concernant les facteurs d'émissions de la majorité des polluants étudiés. Ce choix est conforté par le fait que les vitesses des navires (généralement inférieures à 10 nœuds dans ces phases) sont souvent considérées dans certaines études comme appartenant à un seul et même groupe (Grigoriadis et al., 2021; Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2021) et qu'elles permettent de distinguer les sous-groupes. En effet, les navires « en manœuvre » ont principalement des vitesses inférieures à 5 nœuds, tandis que celles des navires « en navigation » sont principalement supérieures à 7 nœuds.
- Les catégories de navire suivantes - navires de ravitaillement, navettes de passagers, pilotines, remorqueurs et navires destinés au sauvetage en mer - ont toutes été regroupées sous l'appellation « autres navires ». Ce regroupement résulte de la faible diversité des navires représentés et/ou du faible nombre de panaches identifiés. La catégorie des bateaux de plaisance y a également été ajoutée afin de maintenir une cohérence entre la caractérisation de la phase gazeuse et celle de la phase particulaire. En effet, comme les bateaux de plaisance ont été identifiés uniquement sur le site MAJOR, aucune caractérisation chimique de la phase particulaire n'a pu être réalisée pour cette catégorie.

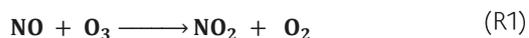
Lorsque des écarts statistiquement significatifs seront observés au sein de ces regroupements, ils feront l'objet d'une discussion dans le corps du texte.

La distribution des facteurs d'émission des panaches étudiés ne suit pas une loi normale, par conséquent les résultats sont systématiquement présentés sous forme de médiane [25^{ème} - 75^{ème} percentiles]. Les évaluations de significativité lors de la comparaison de groupes ont été réalisées à l'aide des tests statistiques de Kruskal-Wallis suivi de tests post-hoc Dunn avec correction de Bonferroni.

- **Oxydes d'azote (NO_x)**

La médiane des facteurs d'émission de NO_x (EF_{NO_x}) des panaches étudiés (37 g/kg_{fuel} [28-48]) est comparable à la gamme basse des valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel (moyenne de 57 ± 26 g/kg_{fuel}) et 2 fois plus faible que la valeur prise en compte dans les cadastres d'émission qui représente elle la gamme haute des valeurs de la littérature (80,0 g/kg_{fuel}). Seul 2 % des 350 EF déterminés à partir des panaches de navires dépasse cette valeur de 80 g/kg_{fuel}.

La médiane des EF_{NO} (14 g/kg_{fuel} [9-16]) est nettement inférieure aux valeurs rapportées dans la littérature (moyenne de 70 ± 34 g/kg_{fuel}). Pour comprendre cette différence, il est important de rappeler que les EF de la littérature proviennent souvent de mesures réalisées directement à l'échappement des moteurs des navires, où les émissions de NO_x sont constituées à plus de 90 % de NO (Zhao et al., 2020). Cet équilibre est rapidement modifié dans l'atmosphère, où le NO s'oxyde rapidement en NO₂. Cette réaction d'oxydation est pilotée par l'ozone (O₃) (voir réaction (R1) dans les panaches au début de leur dispersion car les concentrations initiales de NO dans les gaz d'échappement sont beaucoup plus élevées que les concentrations ambiantes d'O₃ (voir Figure 28a). Cela réduit localement les concentrations d'ozone (O₃) et diminue le ratio NO/NO_x.

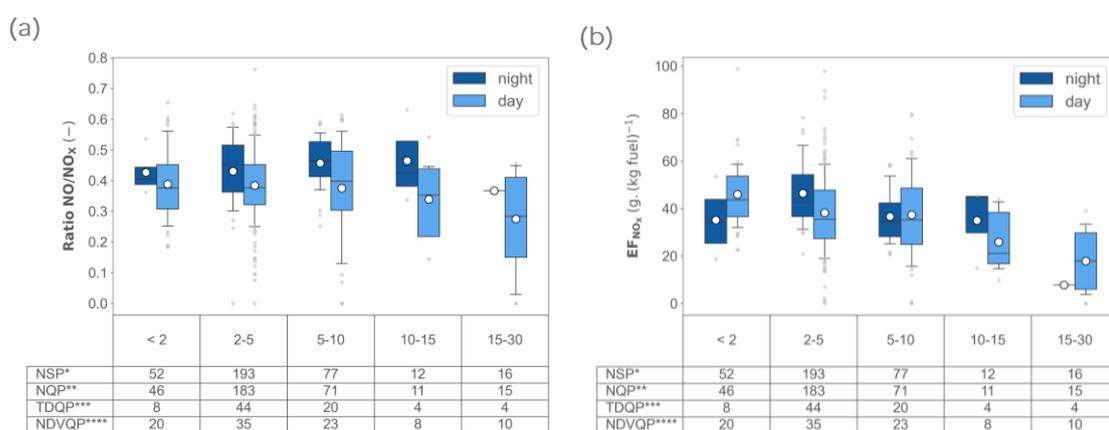


C'est pourquoi la majorité des études ne rapporte explicitement que le facteur d'émission de NO_x. Néanmoins, certaines études prenant en compte cette oxydation (mesures environnementales) rapportent des EF_{NO} du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans le cadre de la présente étude (7 ± 1 g/kg_{fuel} (Celik et al., 2020) et 16 ± 11 g/kg_{fuel} (Diesch et al., 2013)).

L'analyse des paramètres identifiés dans la littérature comme influençant les performances des moteurs de navires en termes d'émissions de NO_x; tels que la phase opérationnelle, la vitesse des navires / charge moteur, la catégorie de navire / puissance moteur, l'âge du moteur ou encore celui

du panache (Celik et al., 2020; Grigoriadis et al., 2021; Huang et al., 2018; Peng et al., 2020; Sugrue et al., 2022) ; a permis de mettre en évidence que les paramètres influençant le plus les EF_{NO_x} dans la présente étude étaient l'âge du panache (ou temps de résidence) et dans une moindre mesure la catégorie de navires.

Comme l'illustre la Figure 30, en journée, plus l'âge du panache augmente plus les ratios NO/NO_x et les EF_{NO_x} diminuent alors que la nuit ces variables restent stables. Le jour, le ratio NO/NO_x qui témoigne du vieillissement du panache diminue rapidement de 0,9 à l'émission (Zhao et al., 2020) à 0,4 pour les plus jeunes panaches pour atteindre 0,3 pour des âges de panaches supérieures à 15 minutes. Cette dernière valeur se rapproche de la valeur correspondant à l'équilibre photochimique (0.2) suggérée par Celik et al. (2020), pour des panaches âgés de plus de 30 minutes. De plus, la diminution diurne des EF_{NO_x} d'un facteur 2 entre les plus jeunes et les plus vieux panaches suggère l'existence de puits de NO_x impliquant des réactions photochimiques avec des radicaux tels que OH, HO_2 et RO_2 ou avec des COV (Celik et al., 2020). Ces réactions pourraient mener à la formation d'acide nitrique et, à travers des réactions hétérogènes, à la production d'aérosols contenant des nitrates ou des organo-nitrates.



* Nombre de panaches étudiés - ** Nombre de panaches quantifiés - *** Durée totale des panaches quantifiés (heure) **** Nombre de navires différents des panaches quantifiés

Figure 30. Distribution (a) des ratios NO/NO_x et (b) des facteurs d'émission (EF) de NO_x en fonction de l'âge du panache exprimé en minute. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

De plus, comme l'illustre la Figure 31, les catégories incluses dans le groupe « autres catégories » présentent des EF_{NO_x} plus faibles que les navires de croisières, les cargos et les ferries. En réalité, ce sont les deux catégories « bateaux de plaisance » et « navettes de passagers » incluses dans ce groupe qui présentent des EF_{NO_x} 1,5 fois plus faibles que toutes les autres catégories confondues (31 g/kg_{fuel} [23-35] contre 40 g/kg_{fuel} [32-51]) et ce probablement en raison de la faible puissance moteur de ces navires (Sinha et al., 2003) ou du carburant employé qui dans le cas des bateaux de plaisance peut-être de l'essence. Cette figure illustre également, l'absence de variation significative des EF en fonction de la phase opérationnelle et confirme que les EF_{NO_x} des navires « à quai » ou avec une charge moteur < 30 % sont du même ordre de grandeur (Grigoriadis et al., 2021). À noter que pour les ferries « à quai », les EF observés sont plus faibles en raison de la faible quantité de panaches identifiés combinée à une plus forte proportion de panaches âgés de plus de 10 minutes identifiés le jour.

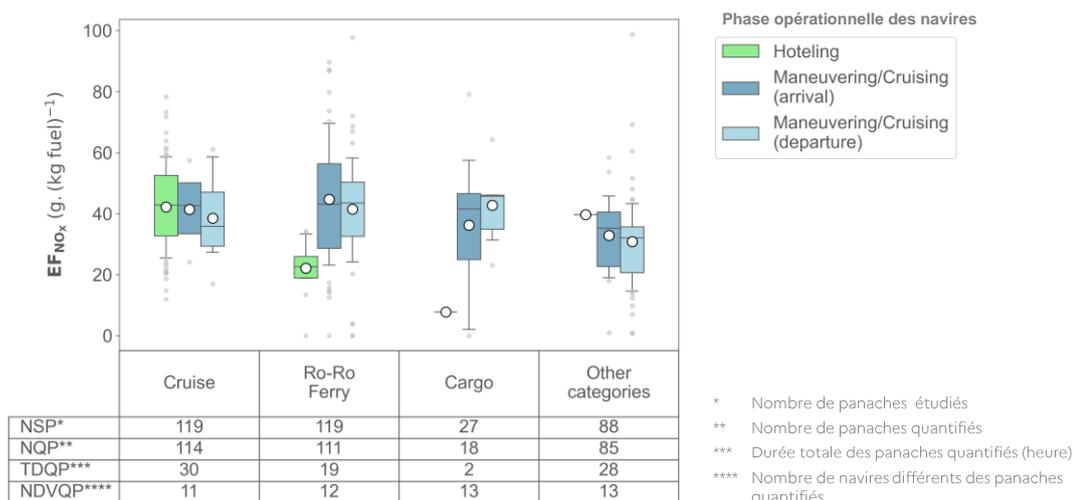


Figure 31. Distribution des facteurs d'émission (EF) de NO_x en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

Concernant l'âge du moteur issu des données de suivi des navires (Automatic Identification System (AIS)), l'analyse des EF_{NO_x} n'a pas permis de démontrer l'influence des réglementations Tier sur la production de NO_x imposées par la convention MARPOL (Tier 0 moteurs construits avant 2000, Tier I avant 2011, Tier II avant 2016 et Tier III après 2016). Ce résultat suggère, à l'instar de Knudsen et al. (2022) et Sugrue et al. (2022), que ces réglementations influencent peu les émissions de NO_x notamment dans le cas de faibles charges moteurs et pour les catégories de navires Tier 0 et Tier 1 (catégories les plus représentées (90% des panaches étudiés pour lesquels l'âge moteur était connu)).

- **Dioxyde de soufre (SO_2)**

La médiane des facteurs d'émission de SO_2 (EF_{SO_2}) des panaches étudiés (0,4 g/kg_{fuel} [$<0,1-0,7$]) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel avec des teneurs en soufre $< 0,1\%$ (moyenne de $1,1 \pm 1,0$ g/kg_{fuel}) mais plus de 5 fois plus faible que la valeur prise en compte dans les inventaires d'émission (2,0 g/kg_{fuel}) qui représente la gamme haute des valeurs de la littérature.

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les EF_{SO_2} (catégorie de navire, phase opérationnelle, puissance moteur, âge du panache...) révèle que les émissions de SO_2 dépendent principalement de la catégorie de navires et de la phase opérationnelle. En effet, comme l'illustre la Figure 32, les navires équipés de moteur de plus 10 000 kWh (croisières, ferries et cargos) émettent davantage de SO_2 que les navires disposant de moteurs de moins de 4 000 kWh (autres catégories). De plus, les navires « à quai », qui utilisent leurs moteurs auxiliaires génèrent moins de SO_2 que les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » employant principalement leur moteur principal. Concernant les phases « en navigation » et/ou « en manœuvre », une distinction notable des émissions de SO_2 est observée entre les arrivées et les départs avec des émissions plus élevées lors des arrivées. Cette distinction est d'autant plus prononcée quand le nombre de panaches identifiés dans ces phases est élevé, comme c'est le cas pour les ferries. Pour les croisières, les cargos et les navires de ravitaillement (inclus dans le regroupement « autres navires »), la même tendance est observée, bien que le nombre de panaches à l'arrivée et au départ soit moins important. Deux hypothèses pourraient expliquer l'écart des émissions de SO_2 entre arrivées et départs. Cet écart pourrait refléter la période transitoire durant laquelle le navire opère le changement de carburant requis dans la rade de Marseille (passage de carburants avec une teneur en soufre de 0,5 % à 0,1 % en réponse aux réglementations). Une autre hypothèse serait liée à l'utilisation des scrubbers à boucle ouverte, dont l'arrêt est imposé dans la rade de Marseille. En effet, l'usage des scrubbers à boucle ouverte est interdit partout en France, dans la bande littorale des 3 milles nautiques depuis le 01/01/2022. Lors de l'arrêt de ce type de scrubber, une augmentation temporaire des émissions de SO_2 est observée (Teinilä et al., 2018).

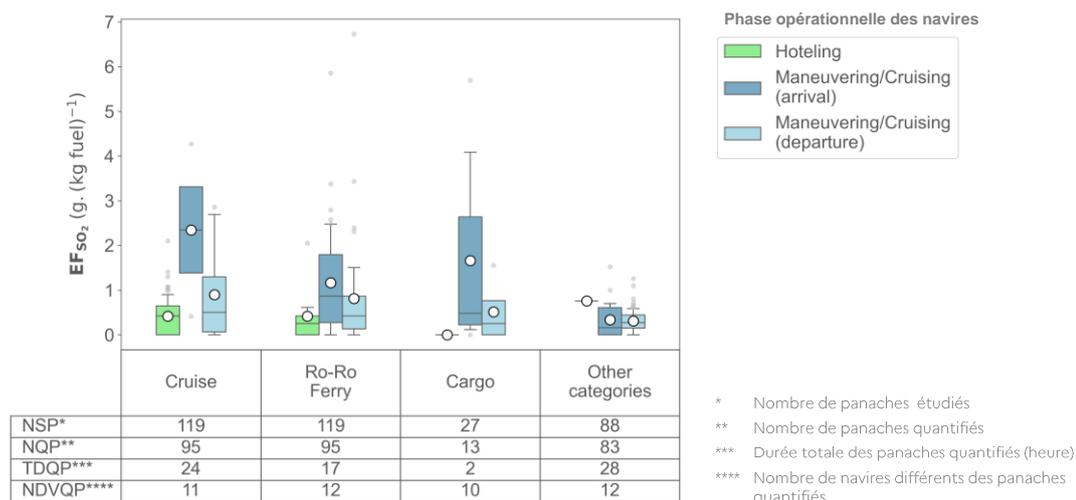


Figure 32. Distribution des facteurs d'émission (EF) de SO₂ en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema

En conclusion, comme de nombreuses études ont pu le mettre en exergue (Grigoriadis et al., 2021; Huang et al., 2018; Zhao et al., 2020), les émissions de SO₂ dépendent principalement de la teneur en soufre dans le combustible employé. Lors de la campagne, tous les panaches de navires « à quai » présentaient des teneurs en soufre < 0,1%. Pour les navires « en navigation », les teneurs en soufre étaient systématiquement < 0,5% et seuls 10% des panaches mesurés présentaient des teneurs en soufre supérieures à 0,1% incluant principalement des navires à l'arrivée.

- **Monoxyde de carbone (CO)**

La médiane des facteurs d'émission de CO (EF_{CO}) des panaches étudiés (5,4 g/kg_{fuel} [$<1,3-9,3$]) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel dont la teneur en soufre est < 0,1% (moyenne de $5,7 \pm 8,6$ g/kg_{fuel}) et à la valeur prise en compte dans les cadastres d'émission (7,5 g/kg_{fuel}) pour ce type de carburant.

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les EF_{CO} (catégorie de navire, phase opérationnelle, puissance moteur, âge du panache...) révèle que les émissions de CO dépendent principalement de la phase opérationnelle (Figure 33).

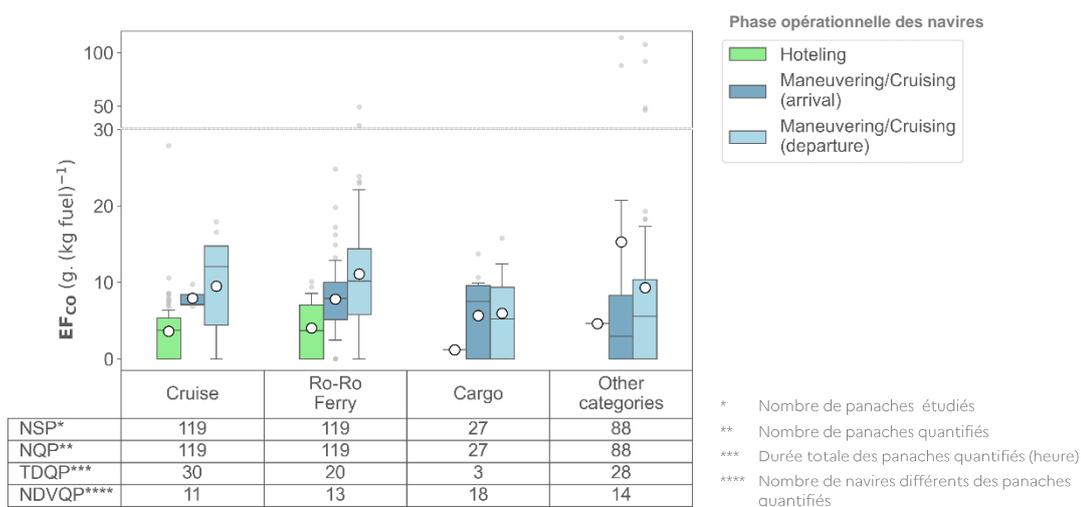


Figure 33. Distribution des facteurs d'émission (EF) de CO en fonction de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema

Les navires « à quai » émettent moins de monoxyde de carbone (CO) comparativement aux navires « en navigation » et/ou « en manœuvre ». Les émissions de CO n'étant pas ou peu influencées par le type de carburant (Petzold et al., 2011), la dépendance des émissions de CO aux phases opérationnelles des navires est attribuable à la charge moteur. L'augmentation de la charge moteur entraîne une élévation de la température de combustion, la rendant plus efficace et réduisant ainsi les émissions de CO (Agrawal et al., 2010; Zetterdahl et al., 2016). Les navires « à quai », qui utilisent principalement leurs moteurs auxiliaires fonctionnant à une charge moteur stable et optimale, émettent donc moins de CO que les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » qui utilisent leur moteur principal à des charges plus faibles et moins stables. L'effet de la température de combustion se reflète aussi au sein de la phase « en navigation » et/ou « en manœuvre », avec des émissions plus importantes observées au départ qu'à l'arrivée, en raison du démarrage récent des moteurs et des conditions de combustion incomplète qui en résultent. Par ailleurs, des panaches présentant des facteurs d'émission particulièrement élevés (30-100 g/kg_{fuel}) ont été observés. Ces niveaux élevés sont probablement liés à des changements de régime moteur lors de phases d'accélération ou de décélération (Bai et al., 2020; Huang et al., 2018; Jiang et al., 2021) car ces panaches sont systématiquement captés à la sortie du port.

- **Méthane (CH₄)**

La médiane des EF des panaches étudiés (0,4 g/kg_{fuel}) est comparable aux EF de la littérature pour les navires utilisant du fuel (moyenne de 0,2 ± 0,4 g/kg_{fuel}) et à la valeur prise en compte dans les cadastres d'émission (0,3 g/kg_{fuel}). Toutefois, la moyenne (1,3 ± 0,3 g/kg_{fuel}) est plus élevée en raison de panaches qui présentent des EF plus élevés. Près de 10% des panaches présentent des EF > 1,0 g/kg_{fuel}. L'analyse des différents paramètres des navires à notre disposition (phase opérationnelle, vitesse de circulation, catégorie de navire...) ne permet pas de mettre en évidence de différence significative entre le cluster avec des EF > 1,0 g/kg_{fuel} et le cluster présentant des EF comparables à ceux de la littérature. L'analyse de la distribution des EF des NO_x et du SO₂ dans ces 2 clusters ne permet pas d'identifier de navires employant des carburants composés de méthane tel que le GNL ou le GTL pour lesquels les EF de ces composés sont plus faibles.

Au regard des connaissances de la zone d'étude plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer les EF plus élevés, celles-ci pouvant être combinées :

- Certains panaches pouvant être issus de multiples navires de même catégories (cas principalement des navires « à quai »), un des navires pourraient employer un moteur hybride à 2 carburants (fioul + GNL) ou un moteur fonctionnant au gaz naturel ou au GNL et augmenter le facteur d'émission sans que celui-ci soit du niveau d'un navire fonctionnant au GNL. Cette hypothèse serait la plus probable pour les EF des navires de croisière « à quai » souvent issus de plusieurs navires.
- Une autre hypothèse envisagée est celle de capter des démarrages moteurs lors desquels une combustion incomplète ponctuelle engendrerait des émissions de CH₄ plus importantes. Toutefois l'absence de corrélation entre le CH₄ et le CO (traceur d'une combustion incomplète (Latarche, 2021)) ne favorise pas cette hypothèse.
- Une pilotine fonctionnant au GTL (carburant composé de méthane liquéfié) accompagne systématiquement les navires lors de leur entrée ou de leur sortie du port et ce dès l'entrée du chenal jusqu'au quai d'amarrage ou inversement. Ainsi, une des hypothèses potentielles pour les navires « en navigation » est de capter simultanément les émissions du navire et les émissions de la pilotine fonctionnant au GTL. Le facteur d'émission de CH₄ ainsi calculé sous-estime les émissions de CH₄ de la pilotine car les concentrations sont rapportées aux concentrations totales de CO₂ émises par la pilotine et le navire (tirées principalement par celle du navire) mais à l'inverse surestime les EF du CH₄ du navire entrant ou sortant du port.
- L'hypothèse d'émissions océaniques diffuses de CH₄ a également été envisagée dans le cas des navires « en navigation », en raison de la faible profondeur des fonds au droit des sites de mesures (inférieur à 10 m (Pairaud et al., 2011)), de la température de l'eau et des conditions météorologiques en cette période de l'année. Des études spécifiques sur le méthane émis par les océans montrent que les émissions diffuses océaniques proches des côtes (< 2 000 m) contribuent au flux diffusif de méthane le plus important en raison de la sursaturation des eaux de surface (Vogt et al., 2023). Cette sursaturation à proximité des côtes est à la fois liée aux émissions du plancher océanique et à la méthanogenèse du cycle microbien des composés de la matière organique dissoute dans l'eau et notamment du diméthylsulfure (DMS) (Weber

et al., 2019). Le brassage de l'eau liée au passage d'un navire pourrait accroître ces émissions diffuses. Toutefois, l'absence de DMS dans les panaches présentant des niveaux de CH₄ plus élevés ne favorise pas cette hypothèse.

- **Composés Organiques Volatiles Non Méthanique (COV)**

Pour la majorité des COV, les moyennes, médianes et percentiles des EF des panaches étudiés, basées sur les mesures environnementales mises en œuvre, sont inférieurs aux limites de détection (DL) qui varient entre 5 et 200 mg/kg_{fuel} selon les composés (Tableau 18 de l'ANNEXE 5). Ces résultats corroborent les EF rapportés dans la littérature, où les EF, exclusivement dérivés de mesures directes à l'émission, sont généralement inférieurs à 30 mg/kg_{fuel} (Agrawal et al., 2008b, 2010; Huang et al., 2018; Timonen et al., 2022).

En revanche, pour certains composés tels que les aromatiques en C8 et le toluène, les percentiles 90 sont supérieurs aux limites de détection ce qui indique que ces composés peuvent dans certains cas être émis en plus grande quantité et ce qui induit une valeur moyenne principalement gouvernée par les maximas. Néanmoins, les limites de détection et les incertitudes de mesures de ces composés ne permettent pas de statuer de façon fiable sur les cas engendrant de plus grandes quantités. Il semblerait toutefois qu'au regard des paramètres examinés (vitesse de circulation, catégorie de navire, âge du panache...), la phase opérationnelle et par conséquent les moteurs et le combustible utilisés, exerce l'influence la plus marquée. En effet, l'examen des EF selon la phase opérationnelle, détaillé dans le Tableau 19 de l'ANNEXE 5, révèle que :

- Pour le toluène, les EF des navires en phase « manœuvre » sont supérieurs aux autres phases opérationnelles. Huang et al. (2018) et Timonen et al. (2022) ont également mis en évidence ce phénomène lors de l'étude des émissions de navires (Cargo et Ro-ro Ferry) au cours de leurs différentes phases de navigation. L'étude de Huang et al. (2018) a même permis de mettre en évidence que, en phase « manœuvre », la quantité de toluène émise était quatre fois plus élevée lors de l'utilisation de carburant à faible teneur en soufre (0,4 %) que pour des carburants à teneurs en soufre plus élevée (1,1%).
- Les aromatiques en C8 sont, quant à eux, émis en plus grande quantité lors des phases « à quai » et en « manœuvre » comme ont également pu le mettre en évidence Huang et al. (2018) et Timonen et al. (2022).

- **Ammoniac (NH₃)**

Les facteurs d'émission de l'ammoniac des panaches analysés sont systématiquement inférieurs à la limite de détection de 0,1 g/kg_{fuel} à l'exception de deux panaches dont les EF sont très proches de cette limite, avec des valeurs de 0,12 et 0,15 g/kg_{fuel}. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature, qui rapportent une moyenne de 0,07 ± 0,14 g/kg_{fuel} (tous types de carburants confondus).

Les facteurs d'émission des composés gazeux émis par les navires, tels que déterminés dans cette étude, sont cohérents avec les valeurs documentées dans la littérature et sont donc représentatifs des flottes étudiées à l'échelle internationale. Cependant, ils peuvent être jusqu'à cinq fois inférieurs à ceux utilisés dans les cadastres d'émissions, en particulier pour les oxydes d'azote (NO_x) et le dioxyde de soufre (SO₂).

La Figure 34 illustre la composition massique médiane de la phase gazeuse selon la phase opérationnelle des navires qui est le paramètre permettant le plus fréquemment d'expliquer les variations des EF des différents composés gazeux. Cette visualisation offre une vue d'ensemble du profil d'émission gazeux des navires (CO₂ exclu).

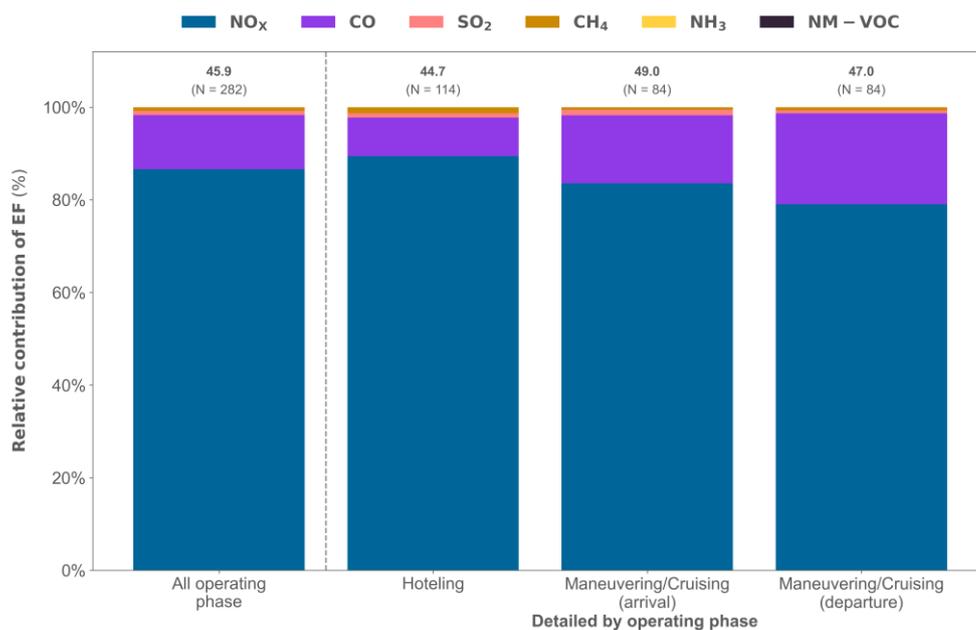
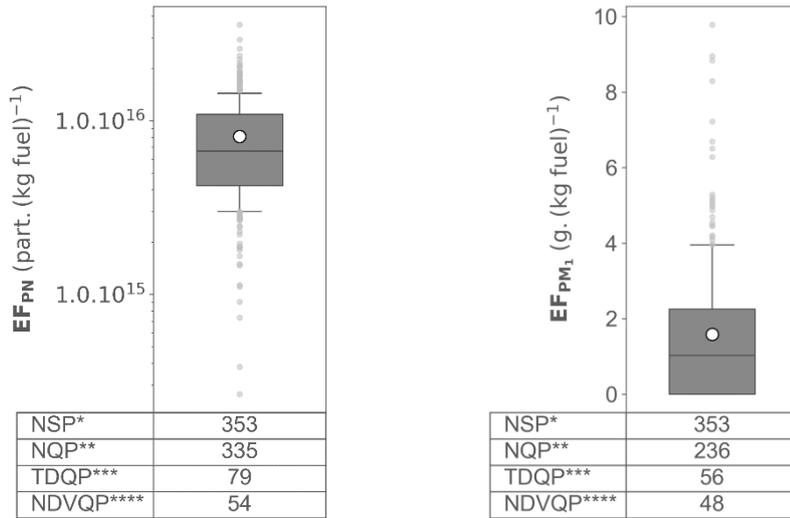


Figure 34. Contributions relatives des facteurs d'émission des composés caractérisant la phase gazeuse hors dioxyde de carbone en fonction de la phase opérationnelle des navires (navires de plaisance exclu car cette catégorie de navires n'est représentée que pour la phase gazeuse) pour toutes les opérations, les phases à quai (Hotelling), les phases de manœuvre et de croisière, arrivées et départs. Le chiffre en gras au-dessus de chaque diagramme en bâtons indique la valeur absolue du facteur d'émission total des composés étudiés en g/kg_{Fuel} pour la phase opérationnelle considérée et N indique le nombre de panaches considérés.

Les émissions gazeuses des navires sont majoritairement composées d'oxydes d'azote (NO_x : 86 %) et de monoxyde de carbone (CO : 12 %). Le dioxyde de soufre (SO₂) et le méthane (CH₄) constituent chacun environ 1 %. Les autres composés, comme les composés organiques volatiles non méthaniques (COVNM), représentent moins de 0,1% de la phase gazeuse, mais peuvent représenter jusqu'à 10 % dans certaines conditions opérationnelles.

3.2.1.2. Caractérisation de la phase particulaire

La phase particulaire des émissions des navires a été caractérisée à la fois en masse et en nombre de particules. Tout comme pour les composés caractéristiques de la phase gazeuse, les facteurs d'émissions (EF) du nombre de particules (PN) issus des mesures des compteurs de particules (CPC) et de la masse des particules obtenues à partir des mesures de la granulométrie des particules (SMPS) sont illustrés sous forme de diagramme en boîte en Figure 35 (pour les analyses statistiques détaillées, se référer au Tableau 18 de l'ANNEXE 5). La distribution des facteurs d'émission des panaches étudiés ne suit pas une loi normale, par conséquent les résultats sont systématiquement présentés sous forme de médiane [25^{ème} - 75^{ème} percentiles]. Les évaluations de significativité lors de la comparaison de groupes ont été réalisées à l'aide des tests statistiques de Kruskal-Wallis suivi de tests post-hoc Dunn avec correction de Bonferroni lorsque les différents groupes étudiés n'ont pas la même tendance centrale.



* Nombre de panaches étudiés - ** Nombre de panaches quantifiés - *** Durée totale des panaches quantifiés (heure) - **** Nombre de navires différents des panaches quantifiés

Figure 35. Distribution des facteurs d'émission (EF) des particules en nombre (PN) et en masse (PM₁), exprimés respectivement en part.(kg fuel)⁻¹ et en g.(kg fuel)⁻¹, de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ». Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

La médiane des facteurs d'émission du nombre de particules (EF_{PN}) des panaches étudiés (6,7 10¹⁵.part/kg_{fuel} [4,2-10,8]) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel avec des teneurs en soufre < 0,1% (moyenne de 8,1 ± 14,1 10¹⁵.part/kg_{fuel}).

Concernant les facteurs d'émission de la masse de particules (EF_{PM}), le choix de retenir l'analyseur SMPS pour les estimer est fondé sur les comparaisons réalisées entre les différents analyseurs permettant d'obtenir la masse des particules (voir ANNEXE 7). Ces inter-comparaisons ont montré que l'OPC pouvait sous-estimer les concentrations en PM₁ jusqu'à un facteur 3, particulièrement lorsque les sites de mesures étaient sous les vents de panaches de navires et ce en raison de son incapacité à mesurer les particules de diamètre inférieur à 250 nm. En conséquence, l'OPC n'a pas été jugé approprié pour déterminer les EF_{PM} des navires. Bien que le SMPS et le HR-ToF-AMS associé au MAAP aient montré une forte corrélation, seul le SMPS a été retenu, malgré son pas de temps relativement élevé (2 minutes), car le HR-ToF-AMS n'était déployé que sur le site PEB. Le calcul des EF_{PM1} et EF_{PM2.5} à partir de l'OPC a néanmoins permis de mettre en évidence que les PM_{2.5} émises par les navires sont principalement constituées de PM₁, contribuant en moyenne à plus 80% des PM_{2.5}. La médiane des facteurs d'émission de la masse de particules panaches étudiés ainsi obtenue (1,0 g/kg_{fuel} [<0,4-2,25]) est comparable à la gamme haute des valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel avec des teneurs en soufre < 0,1% (moyenne de 0,6 ± 0,2 g/kg_{fuel}). En tenant compte du ratio PM₁/PM_{2.5}, les EF estimés s'alignent également sur la valeur prise en compte dans les cadastres d'émission pour les PM_{2.5} (1,4 g/kg_{fuel}).

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les facteurs d'émission du nombre de particules (PN) et de la masse de particules (PM₁) (catégorie de navire, phase opérationnelle, puissance moteur, âge du panache...) révèle une dépendance statistiquement significative des émissions à la phase opérationnelle. En effet, comme l'illustre la Figure 36, les navires « à quai » génèrent plus de PN et moins de PM₁ que lorsqu'ils sont « en navigation » et/ou « en manœuvre » :

- La médiane des EF des PN est de $9,9 \cdot 10^{15} \text{ part./kg}_{\text{fuel}}^{-1}$ [7,9-12,1] « à quai » et de $5,2 \cdot 10^{15} \text{ part./kg}_{\text{fuel}}^{-1}$ [3,4-8,1] « en navigation » et/ou « en manœuvre » ;
- La médiane des EF des PM₁ est de $0,6 \text{ g./kg}_{\text{fuel}}^{-1}$ [$<0,4$ -0,9] « à quai » et de $1,7 \text{ g./kg}_{\text{fuel}}^{-1}$ [0,8-3,3] « en navigation » et/ou « en manœuvre ».

À noter qu'aucun biais systématique lié à l'âge (ou temps de résidence) des panaches n'est observé. La répartition des panaches dans les différentes classes d'âge de panaches est similaire pour les navires « à quai » et ceux « en navigation » et/ou « en manœuvre ».

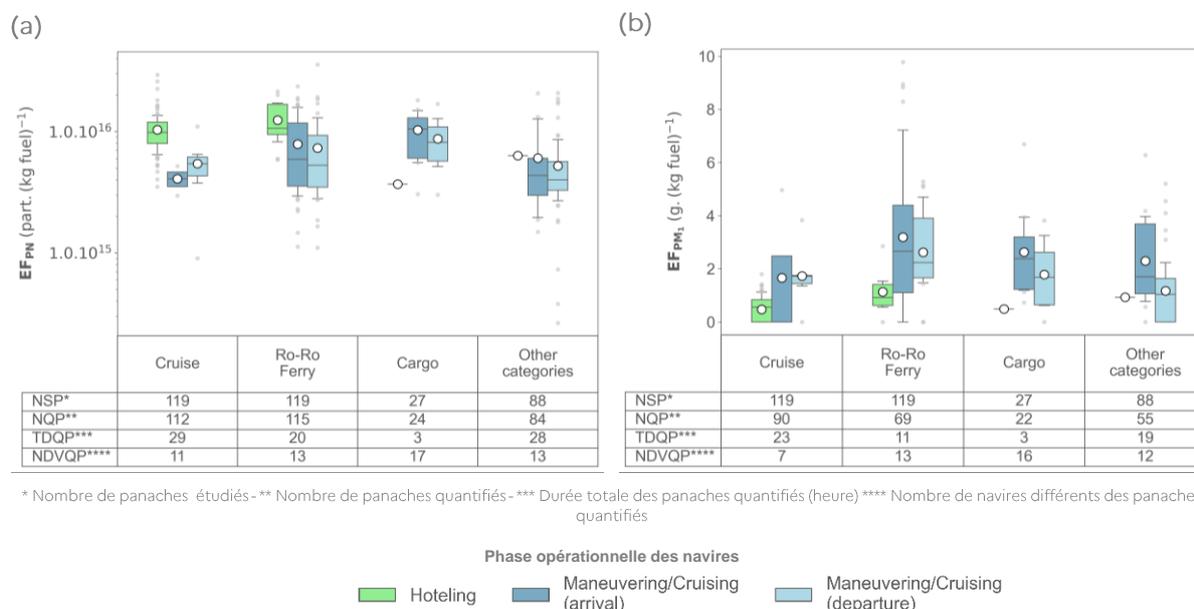


Figure 36. Distribution des facteurs d'émission (EF) (a) des PN et (b) des PM₁ en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema

Ces variations s'expliquent principalement par l'usage « à quai » des moteurs auxiliaires fonctionnant à un régime moteur stable et optimal avec un carburant distillé à faible teneur en soufre (< 0.1 %) tandis que les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » dans l'enceinte du port mobilisent leur moteur principal à une charge moteur plus faible (< 25 %) et moins stable. Ces observations indiquent que les émissions de PN et de PM₁ sont influencées par la charge moteur (Anderson et al., 2015b; Grigoriadis et al., 2021; Zetterdahl et al., 2016) et le régime moteur (Diesch et al., 2013).

L'évolution différenciée de la masse et du nombre de particules observée en Figure 36 entre les navires « à quai » et « en manœuvre/navigation » a également été mise en évidence par Anderson et al. (2015b) et Chu-Van et al. (2018). Cette évolution inhabituelle est attribuable à la distribution des tailles de particules (voir paragraphe 3.2.1.2.2) et non à la formation de particules. À quai, les particules sont principalement de diamètre inférieur à 50 nm, tandis qu'en navigation et/ou manœuvre un mode autour de 100 nm apparaît et peut même devenir prédominant, contribuant ainsi davantage à la masse totale de PM₁ que les particules plus fines.

De plus, comme pour le dioxyde de soufre, une différence est observée entre les émissions de PN et de PM₁ lors des arrivées et des départs, les arrivées présentant des émissions plus élevées (Figure 36). Cependant, pour les navires de croisière cette tendance ne se vérifie pas, mais le faible nombre de panaches identifiés pour cette catégorie durant ces phases opérationnelles rend ce résultat incertain. Dans l'analyse de l'évolution du SO₂ deux hypothèses avaient été envisagées pour expliquer les écarts entre arrivées et départs : la transition de carburant et l'arrêt de scrubbers à boucle ouverte. Le fait que

cette distinction entre les arrivées et les départs soit également marquée tant pour le nombre que pour la masse des particules suggère que la transition de carburant soit l'hypothèse la plus probable. En effet, les émissions de PM_{2,5} diminuent avec la teneur en soufre du carburant (Celik et al., 2020; Diesch et al., 2013; Grigoriadis et al., 2021) mais également avec l'amélioration de la qualité du carburant (passage de fuel résiduel à fuel distillé) (Gysel et al., 2017; McCaffery et al., 2021).

Enfin, la Figure 36 indique également que « en navigation » et/ou « en manœuvre », les ferries et les cargos équipés de moteur de plus 10 000 kWh émettraient davantage de particules en masse et en nombre que les autres navires disposant de moteurs de moins de 4 000 kWh. Il faut noter que le fonctionnement à faible charge des gros moteurs en phase de manœuvre n'est pas optimal et potentiellement plus émetteur. Concernant les navires de croisière, équipés de moteurs similaires à ceux des ferries et des cargos, il est difficile de conclure avec certitude au regard du faible nombre de panaches identifiés lors de ces phases opérationnelles, d'autant que « à quai » les facteurs d'émission des navires de croisière sont comparables à ceux de des ferries.

L'âge des panaches semble également avoir un impact sur le nombre et/ou la masse des particules comme l'illustre la Figure 37 :

- Concernant le nombre de particules (PN), les panaches les plus jeunes (de moins de 5 minutes pour les navires « à quai » et de moins de 2 minutes pour les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre »), présentent des facteurs d'émission plus élevés (respectivement d'un facteur 1,5 et 2 supérieurs) comparés à ceux des panaches plus âgées. Cette observation suggère l'apparition de processus d'accumulation et/ou de coagulation des particules, qui réduisent le nombre de particules mais augmentent leur taille moyenne (Celik et al., 2020; Lack et al., 2009).
- Pour la masse des particules (PM₁), une tendance à la hausse, est observée seulement pour les navires « à quai ». Les résultats des tests statistiques de Kruskal-Wallis indiquent toutefois que tous les groupes présentent une tendance centrale similaire, signifiant une stabilité de la masse de l'aérosol pour la gamme d'âge de panaches étudiés dans cette étude (< 30 min). Ainsi, les augmentations de masse totale d'aérosol dues au vieillissement photochimique, observées par plusieurs auteurs à l'aide de réacteurs simulant l'oxydation atmosphérique sur des périodes de 2 à 6 jours (Lanzafame et al., 2022; Timonen et al., 2022), ne sont pas perceptibles pour des panaches dont l'âge est au maximum de 30 minutes. La grande variabilité des facteurs d'émission des PM₁ dans les différentes classes d'âge ne permet cependant pas de conclure avec certitude de l'absence de vieillissement.

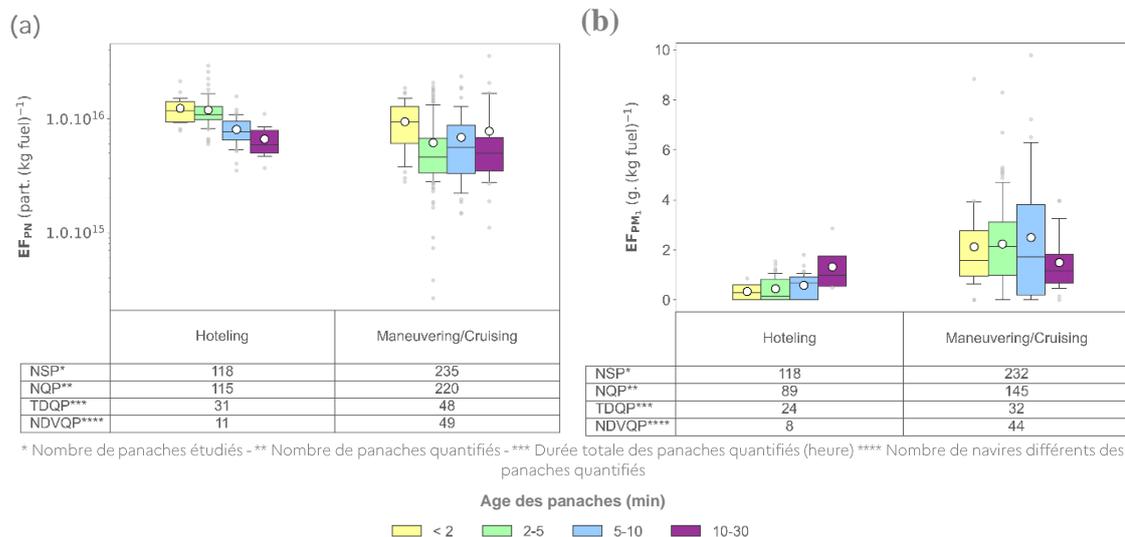
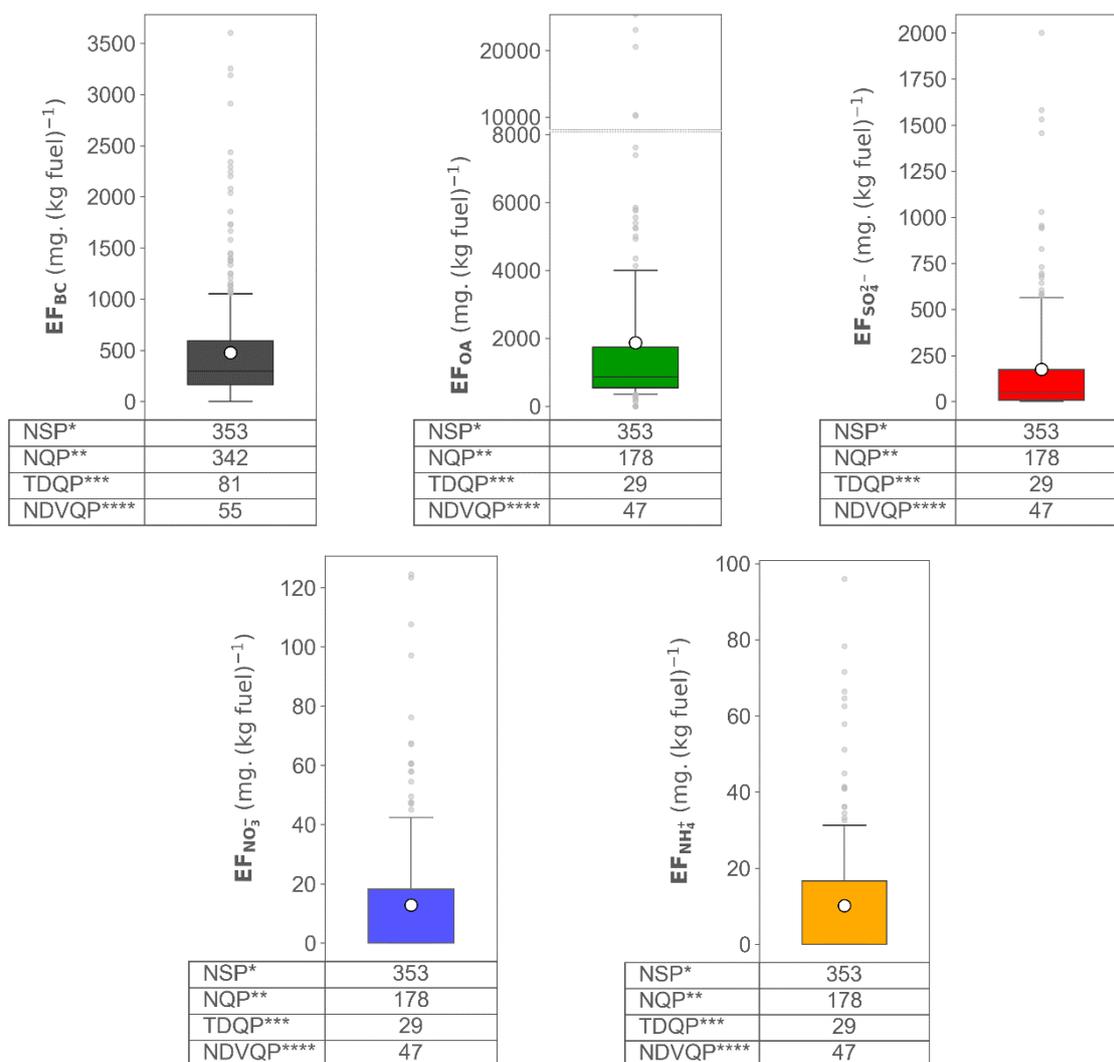


Figure 37. Distribution des facteurs d'émission (EF) (a) des PN et (b) des PM₁ en fonction de la phase opérationnelle et de l'âge des panaches. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema

3.2.1.2.1. Composition chimique massique de l'aérosol

Les facteurs d'émissions (EF) des composés caractéristiques de la phase particulaire des panaches de navires identifiés lors de la campagne sont illustrés sous forme de diagramme en boîte en Figure 38 (pour les analyses statistiques détaillées, se référer au Tableau 18 de l'ANNEXE 5). Le chlorure (Cl) n'est pas inclus dans ces diagrammes, car sa médiane et ses percentiles sont inférieures aux limites de détection. Il convient de souligner que le nombre de panaches pour lesquels les composés ont été quantifiés à l'aide de l'analyseur HR-ToF-AMS (aérosol organique, sulfates, nitrates, ammonium et chlorure) est près de 2 fois moins important que pour le Black Carbon, en raison du déploiement de cet analyseur exclusivement sur le site PEB.



* Nombre de panaches étudiés - ** Nombre de panaches quantifiés - *** Durée totale des panaches quantifiés (heure) **** Nombre de navires différents des panaches quantifiés

Figure 38. Distribution des facteurs d'émission (EF) des composés caractéristiques de la phase particulaire exprimés en $\text{mg. (kg fuel)}^{-1}$ de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ». Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

Pour le Black Carbon (BC), l'aérosol organique (OA) et les sulfates (SO_4^{2-}), les médianes des facteurs d'émission des panaches étudiés sont respectivement de $298 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$ [163-592], $863 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$ [543-1 742] et $50 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$ [<28 -174]. Ces valeurs sont comparables aux moyennes rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel avec des teneurs en soufre $<0,1\%$ (respectivement de $238 \pm 305 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$, $624 \pm 335 \text{ g/kg}_{\text{fuel}}$ et $120 \pm 50 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$ (Tableau 20 en ANNEXE 6)). Pour les nitrates (NO_3^-) et l'ammonium (NH_4^+), les médianes des facteurs d'émission des panaches étudiés sont inférieures aux limites de

quantification (respectivement de 5,4 mg/kg_{fuel} et 5,0 mg/kg_{fuel}) mais restent en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel avec des teneurs en soufre < 0,1 % (moyennes respectivement de 3 ± 6 mg/kg_{fuel} et 2 ± 3 mg/kg_{fuel} (Tableau 20 en ANNEXE 6)).

Les facteurs d'émission des composés particulaires émis par les navires, tels que déterminés dans cette étude, sont en général comparables avec les valeurs documentées dans la littérature.

Pour chaque composé, la distribution des facteurs d'émission est étudiée en fonction de la phase opérationnelle et des autres paramètres identifiés précédemment comme influençant les émissions en masse des particules notamment la catégorie des navires (Figure 39) et l'âge des panaches (Figure 40). Comme pour les composés gazeux, les évaluations de significativité lors de la comparaison de groupes ont été réalisées à l'aide des tests statistiques de Kruskal-Wallis suivi de tests post-hoc Dunn avec correction de Bonferroni.

- **Black Carbon (BC)**

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les émissions de BC révèle qu'elles dépendent principalement de la phase opérationnelle. Les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » génèrent plus de BC (médiane de 479 mg/kg_{fuel} [261-801]) que les navires « à quai » (médiane de 165 mg/kg_{fuel} [105-247]) (Figure 39-a). Ce phénomène est lié, comme pour de nombreux composés, à la faible charge moteur et à sa moindre stabilité lors de la navigation et des manœuvres ayant lieu dans l'enceinte du port (Sugrue et al., 2022; Zhao et al., 2020). Comme pour le dioxyde de soufre, pour ces phases opérationnelles, une distinction est également observée entre les arrivées et les départs, probablement en raison du changement de carburant requis lors de l'entrée au port, passage à un carburant plus raffiné en réponse aux réglementations (Grigoriadis et al., 2021; Huang et al., 2018; McCaffery et al., 2021).

De nombreuses études ont été menées sur la relation entre le BC et le CO, la plupart d'entre elles montrent des corrélations élevées entre ces deux composés (Guo et al., 2017; Taketani et al., 2022; Zhou et al., 2009) et la pente de la régression linéaire ($\Delta BC/\Delta CO$) est souvent utilisée pour identifier des sources telles que les véhicules essence/diesel ou la combustion de biomasse (Guo et al., 2017) mais aucune de ces études ne fait référence aux émissions des navires. La corrélation entre les EF_{BC} et EF_{CO} des panaches identifiés dans la présente étude est faible ($R^2 < 0,1$) indiquant que les émissions de ces composés évoluent de façon différenciée probablement en raison de l'usage de carburants différents. En effet, l'étude de Zhao et al. (2020) a mis en évidence une très forte corrélation entre les EF de deux composés pour un cargo et un carburant HFO ($R^2=0,91$) obtenus à différentes charges moteur mais l'analyse de la corrélation pour ce même navire avec un autre type de carburant (MDO) montre une moins bonne corrélation ($R^2=0,4$), si l'on introduit une multitude de navires avec des carburants différents (ensemble des EF compilés en ANNEXE 6 la corrélation est également faible ($R^2 < 0,1$)).

Enfin, pour ce composé, l'analyse des EF en fonction de l'âge des moteurs a permis de démontrer l'influence des réglementations Tier imposées par la convention MARPOL sur la production de BC (Tier 0 moteurs construits avant 2000, Tier I avant 2011, Tier II avant 2016 et Tier III après 2016). En effet, une diminution statistiquement significative est observée (Figure 68 en ANNEXE 8) entre les navires de classe Tier 0 et Tier I (catégories les plus représentées (90 % des panaches étudiés pour lesquels l'âge moteur était connu)). Bien que la diminution semble se poursuivre pour les classes Tier II et Tier III, le faible nombre de panaches dans ces catégories rend cette baisse non significative sur un plan statistique. Ce résultat corrobore les résultats de Sugrue et al. (2022) et suggère que ces réglementations influencent les émissions de carbone suie (BC) et ce même dans le cas de faibles charges moteurs. Il est important de noter que la répartition des 4 classes Tier est similaire dans les différentes phases opérationnelles et classe d'âge des panaches, éliminant ainsi tout biais systématique qui pourrait altérer les interprétations précédentes.

Les tests statistiques effectués sur les autres paramètres (catégorie de navires (Figure 39-a) et âge des panaches (Figure 40-a)) indiquent que tous les groupes présentent une tendance centrale similaire.

- **Aérosol Organique (OA) et Sulfates (SO_4^{2-})**

Les émissions d'aérosol organique et de sulfates dépendent également principalement de la phase opérationnelle. Les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » génèrent plus d'OA et de sulfates que les navires « à quai » :

- La médiane des EF de l'OA est de 611 mg/kg_{fuel} [470-800] « à quai » et de 1 603 mg/kg_{fuel} [1 095-3 382] « en navigation » et/ou « en manœuvre » (Figure 39-b) ;
- La médiane des EF des sulfates est de <28 mg/kg_{fuel} [<28-50] « à quai » et de 171 mg/kg_{fuel} [55-466] « en navigation » et/ou « en manœuvre » (Figure 39-c),

Ces variations s'expliquent principalement par l'usage « à quai » des moteurs auxiliaires fonctionnant à un régime moteur stable et optimal avec un carburant distillé à faible teneur en soufre (< 0.1 %) tandis que les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » dans l'enceinte du port mobilisent leur moteur principal à une charge moteur plus faible (< 25 %) et moins stable avec des carburants contenant potentiellement un peu plus de soufre.

Pour l'OA, comme pour le BC, une différence est observée entre les émissions à l'arrivée et au départ des navires, les arrivées présentant des émissions 1,3 fois plus élevées (Figure 39-b). Cette distinction résulte probablement du changement de carburant requis à l'entrée du port, avec un passage à un carburant plus raffiné (Gysel et al., 2017; McCaffery et al., 2021). Toutefois, ce phénomène n'est pas constaté pour les sulfates (Figure 39-c) ce qui pourrait être mis en relation avec les résultats de l'étude de Gysel et al. (2017) qui mettent en évidence que la diminution des émissions de sulfates due à la réduction de la teneur en soufre des carburants peut être minime notamment pour des carburants pour lesquels la teneur en soufre est déjà faible.

De plus, lorsqu'ils sont « en navigation » et/ou « en manœuvre », les ferries présentent :

- Des EF d'OA 2 fois plus élevés que les autres catégories : 664 mg/kg_{fuel} [425-1 059] contre 321 mg/kg_{fuel} [200-555]) (Figure 39-b) ;
- Des EF de sulfates 4 fois plus élevés que les autres catégories : 358 mg/kg_{fuel} [195-582] contre 86 mg/kg_{fuel} [<28-174]) (Figure 39-c).

Cette observation n'étant pas identique pour les navires de puissance moteur équivalente, l'hypothèse envisagée est que cette catégorie de navire emploierait un carburant et/ou un système d'épuration des fumées différent des autres catégories pendant la navigation et/ou les manœuvres.

Les tests statistiques effectués sur l'âge des panaches de l'OA et des sulfates (Figure 40-b,c) indiquent, quant à eux, que tous les groupes présentent une tendance centrale similaire.

- **Nitrates (NO_3^-) et Ammonium (NH_4^+)**

Les facteurs d'émission de ces composés sont souvent inférieurs aux limites de quantification (plus de 50% des mesures), et cela reste vrai même la nuit pour les nitrates. En conséquence, les analyses statistiques concernant l'influence des différents paramètres indiquent une tendance centrale similaire pour tous les groupes, indépendamment du paramètre analysé. Les faibles facteurs d'émission de nitrates et l'absence de variation significative de ces derniers en fonction de l'âge du panache (Figure 40-d) ne soutiennent pas l'hypothèse précédemment émise dans le rapport, qui postulait l'existence de puits de NO_x impliquant des réactions photochimiques susceptibles de conduire à la production d'aérosols nitrés. Toutefois, selon Celik et al. (2020), ce phénomène pourrait être attribuable aux températures ambiantes élevées observée lors de la campagne de mesures, qui ne favoriseraient pas la présence de cette espèce dans la phase particulaire.

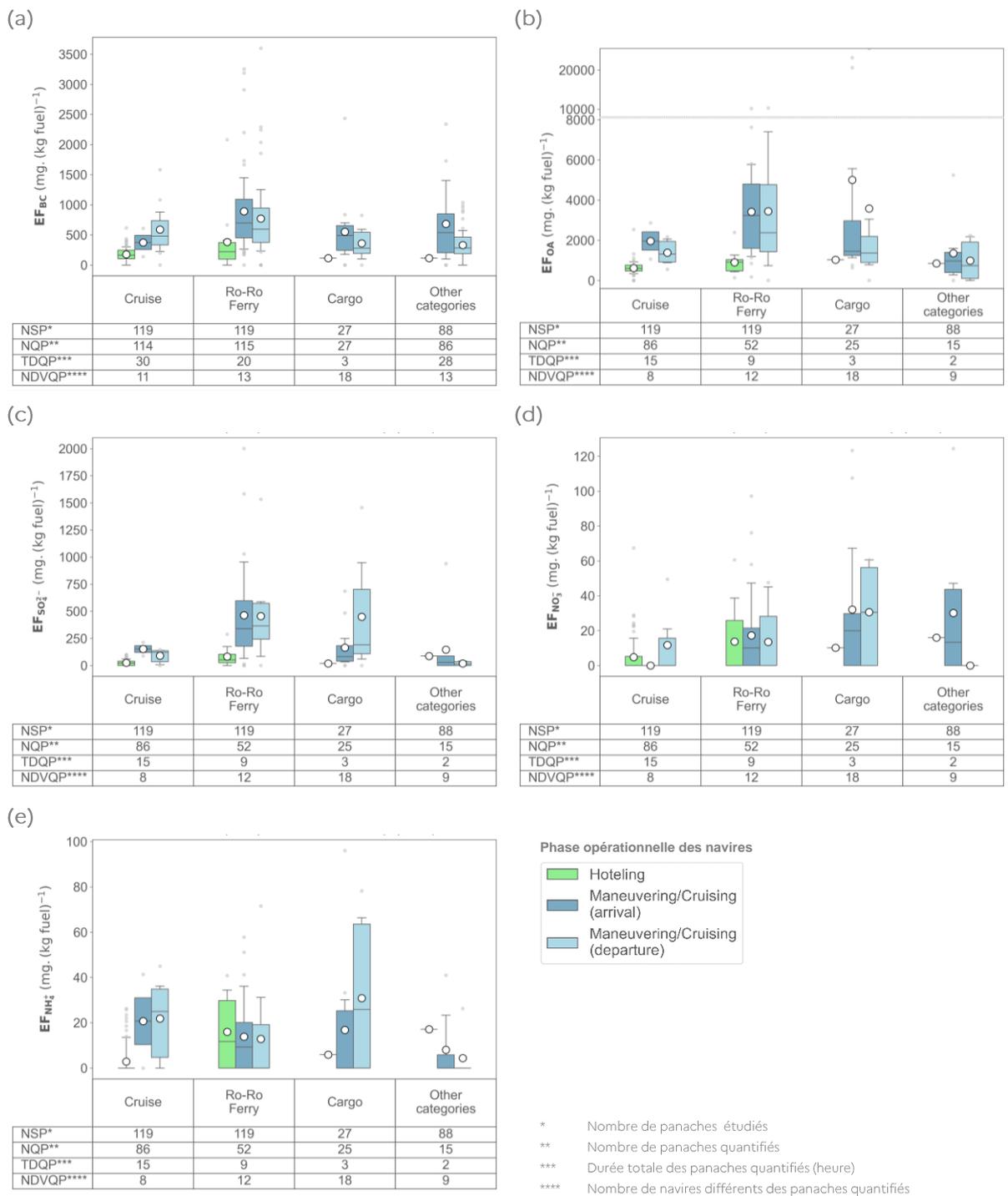


Figure 39. Distribution des facteurs d'émission (EF) en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

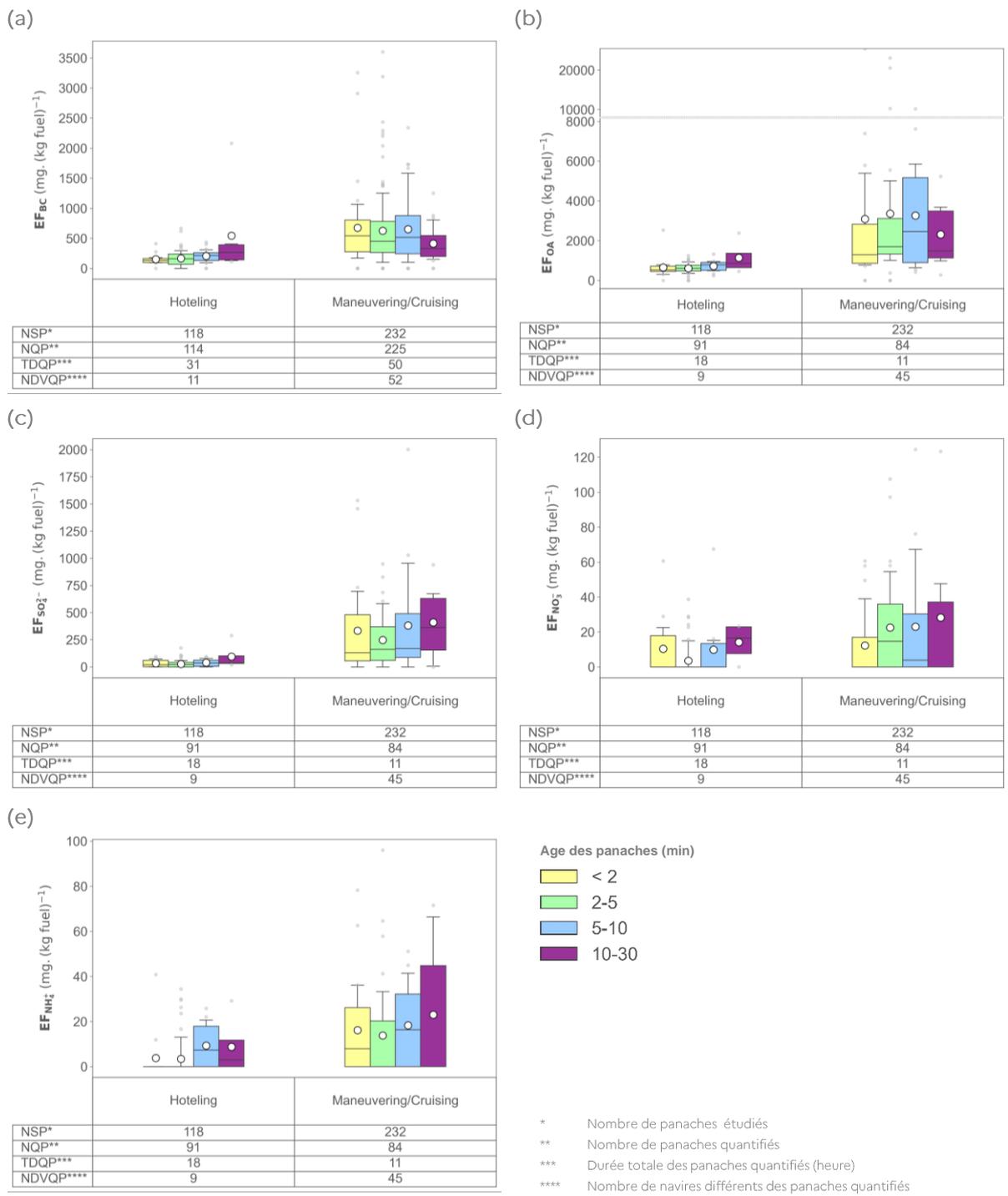


Figure 40. Distribution des facteurs d'émission (EF) en fonction de la phase opérationnelle et de l'âge des panaches pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

La Figure 41 synthétise la composition chimique massique des émissions particulaires des navires. Elle représente la composition massique médiane des émissions selon la phase opérationnelle des navires, paramètre permettant le plus fréquemment d'expliquer les variations des EF des différents composés particulaires.

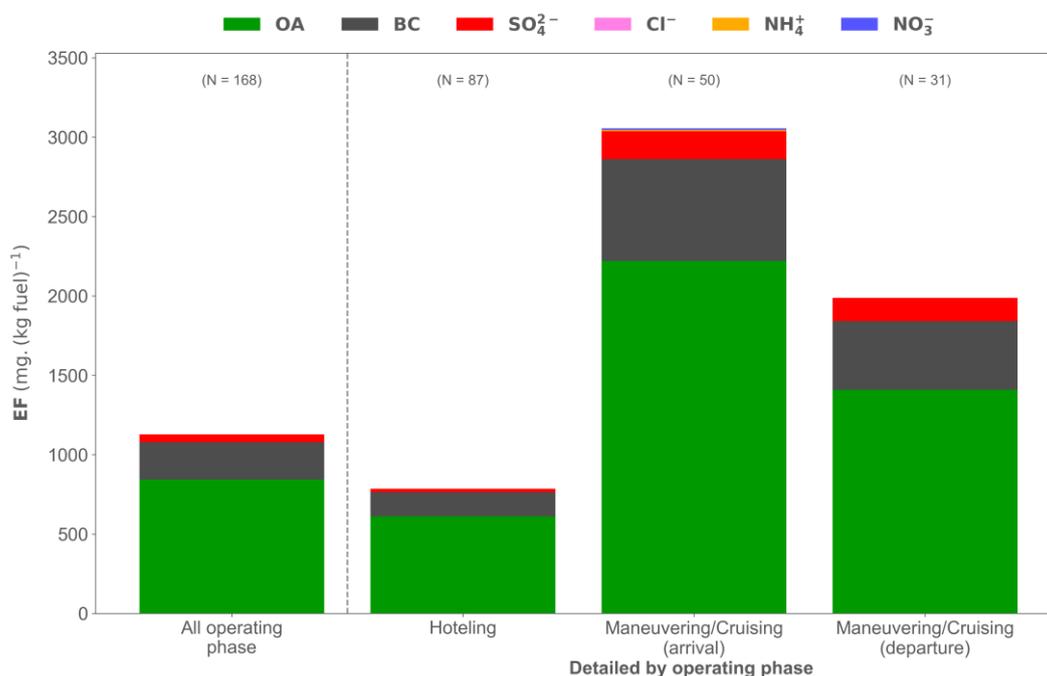


Figure 41. Facteurs d'émission médians des navires pour les composés caractérisant la phase particulière en fonction de la phase opérationnelle des navires. Le chiffre N indique le nombre de panaches considérés.

La quantité massique de particules émises par les navires peut varier d'un facteur 3 entre les différentes phases opérationnelles et présente une plus grande variabilité lors des phases de navigation et/ou de manœuvre que lorsque les navires sont à quai. Toutefois, les particules émises par les navires, toutes phases opérationnelles confondues, sont majoritairement composées de matière organique (OA : 75%), de black carbon (BC : 21%) et de sulfates (SO₄²⁻ : 4%). Cette composition peut cependant varier selon les phases opérationnelles. Lors des manœuvres, la proportion de carbone suie augmente à 34 %, tandis que la proportion de sulfates atteint 8 % en navigation et diminue à 2 % à quai.

La composition chimique des PM₁ observée suggère que les panaches identifiés proviennent principalement de navires n'employant pas de système de réduction sélective catalytique (SCR) ni de carburant de type HFO (Heavy Fuel Oil) combiné avec un système d'épuration, communément appelé scrubber, mais plutôt des carburants de type VLSFO (Very-Low Sulfur Fuel Oil), ULSFO (Ultra-Low Sulfur Fuel Oil) ou MGO (Marine Gaz Oil) pouvant néanmoins être combinés à des scrubbers. Fossum et al. (2024) ont récemment identifié 2 profils de composition de particules différents pour les émissions de navires à l'aide d'une PMF réalisée à partir de mesures effectuées dans le port de Dublin. Le profil dit O-Ship caractéristique des émissions de navires employant des carburants à basse teneur en soufre (ULSFO ou MGO), est majoritairement composé d'OA (OA : 77 % - BC : 9 % - SO₄²⁻ : 7 % - NO₃⁻ : 3 % NH₄⁺ : 3 %) tandis que le profil dit S-Ship, caractéristique des émissions de navires employant des carburants à haute teneur en soufre (HFO) mais équipés de système d'épuration, est majoritairement composé de sulfates (SO₄²⁻ : 57 % - OA : 35 % - BC : 6 % - NO₃⁻ : 1 % NH₄⁺ : < 1 %). Le profil chimique des particules observé à Marseille pendant la campagne est donc semblable au profil O-Ship identifié par Fossum et al. (2024).

La Figure 42 présente le ratio entre NH₄⁺_{mesuré} et NH₄⁺_{prédit}, ratio traceur de l'acidité des particules (Zhang et al., 2007), pour les panaches de navires « à quai » et ceux des navires « en navigation » et/ou « en manœuvre », ainsi que pour les périodes définissant le bruit de fond avant et après chaque panache :

- La pente proche de 1 pour les particules du bruit de fond atmosphérique (Figure 42-(a-i) et Figure 42-(b-i)) indique une neutralisation complète des anions. L'ammoniac en phase gazeuse provenant du trafic routier de la ville et des activités agricoles semble être en concentration suffisante (3 ppb [2.3-3.7] (Tableau 16-ANNEXE 3)) pour neutraliser ces espèces ;
- Pour les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » (Figure 42-(b-ii)), la pente proche de 0, similaire à celle observé par Fossum et al. (2024), suggère que le sulfate mesuré est principalement sous forme d'acide sulfurique. Les concentrations environnementales d'ammoniac sont insuffisantes pour neutraliser le sulfate émis par les navires. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque les émissions de sulfates sont élevées ($EF > 250 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$). En effet, lorsque les EF de sulfates sont inférieurs à ce seuil, une neutralisation partielle s'opère ;
- Pour les navires à « quai » (Figure 42-(a-ii)), la pente proche de l'ordre de 0,5 suggère comme pour les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » émettant peu de sulfates ($EF < 250 \text{ mg/kg}_{\text{fuel}}$) une neutralisation partielle des anions.

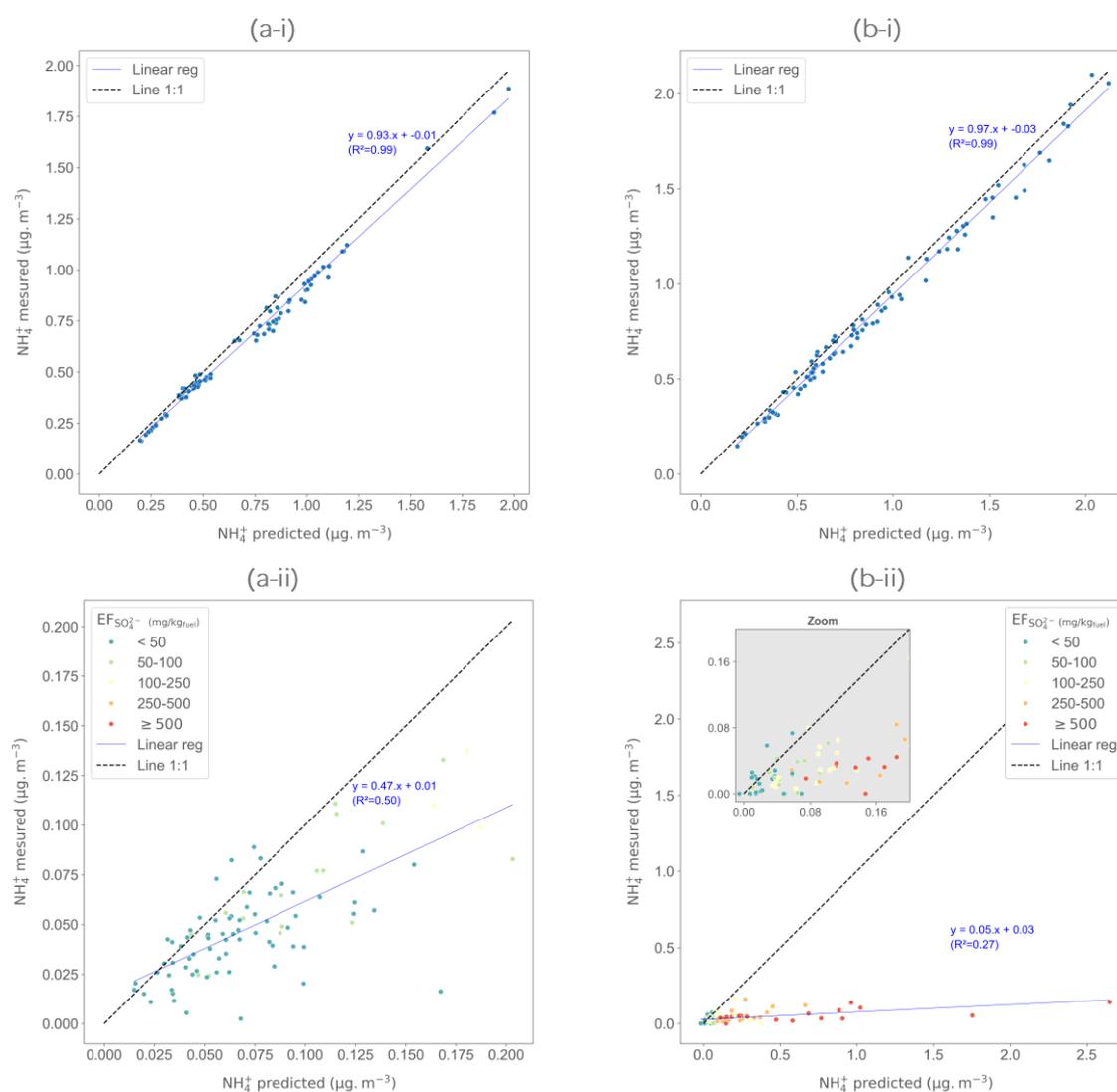


Figure 42. Corrélation entre NH_4 mesuré et NH_4 prédit permettant d'évaluer la balance ionique ou neutralisation de l'aérosol pour (a) les navires « à quai » et (b) les navires « en circulation » et/ou « en manœuvre » pendant (i) les périodes définissant le bruit de fond avant et après chaque panache et (ii) la durée des panaches (chaque point est coloré en fonction du facteur d'émission en sulfates du panache considéré).

3.2.1.2.2. Distribution granulométrique

De la même manière que pour les composés présentés précédemment, la distribution granulométrique moyenne des particules dans les panaches, ou leur répartition selon la taille, a été définie grâce au calcul

des facteurs d'émission pour les diverses classes de taille de l'analyseur SMPS, allant de 15 à 660 nm. Toutefois, étant donné la résolution temporelle de 2 minutes de l'analyseur SMPS (temps nécessaire pour scanner toutes les classes de particules étudiées), des précautions additionnelles ont été adoptées dans le calcul des facteurs d'émission :

- Contrairement aux autres composés, le début et la fin de chaque panache n'ont pas été identifiés à partir des points d'inflexion de la courbe des concentrations des différentes classes, mais à partir de ceux des concentrations obtenues avec l'analyseur CPC, qui compte le nombre total de particules indépendamment de leur taille, et offre une résolution temporelle plus précise (10 secondes) ;
- Étant donné que la durée d'un panache peut s'approcher du temps de balayage du SMPS, une vérification supplémentaire du facteur d'émission a été nécessaire. Pour chaque panache, le nombre total de particules mesuré par le SMPS et le CPC ont été comparés. Seuls les panaches affichant un coefficient de corrélation supérieur à 0,7 entre les mesures des deux analyseurs ont été retenus pour l'analyse de la distribution granulométrique ;

Pour assurer la comparabilité des distributions granulométriques entre les différents panaches, les facteurs d'émission pour chaque classe de particules ont été normalisés par rapport au facteur d'émission maximal observé dans chaque panache. Les variations significatives des EF entre les panaches nécessitent cette normalisation.

La Figure 43 illustre la distribution granulométrique de l'ensemble des 158 panaches retenus. Elle met en exergue une distribution bimodale avec (1) un mode prévalant, observé systématiquement et centré autour de 30 nm, et (2) un mode non systématique et/ou moins abondant (au regard des maxima et des écarts entre les moyennes et les médianes) centré autour de 110 nm.

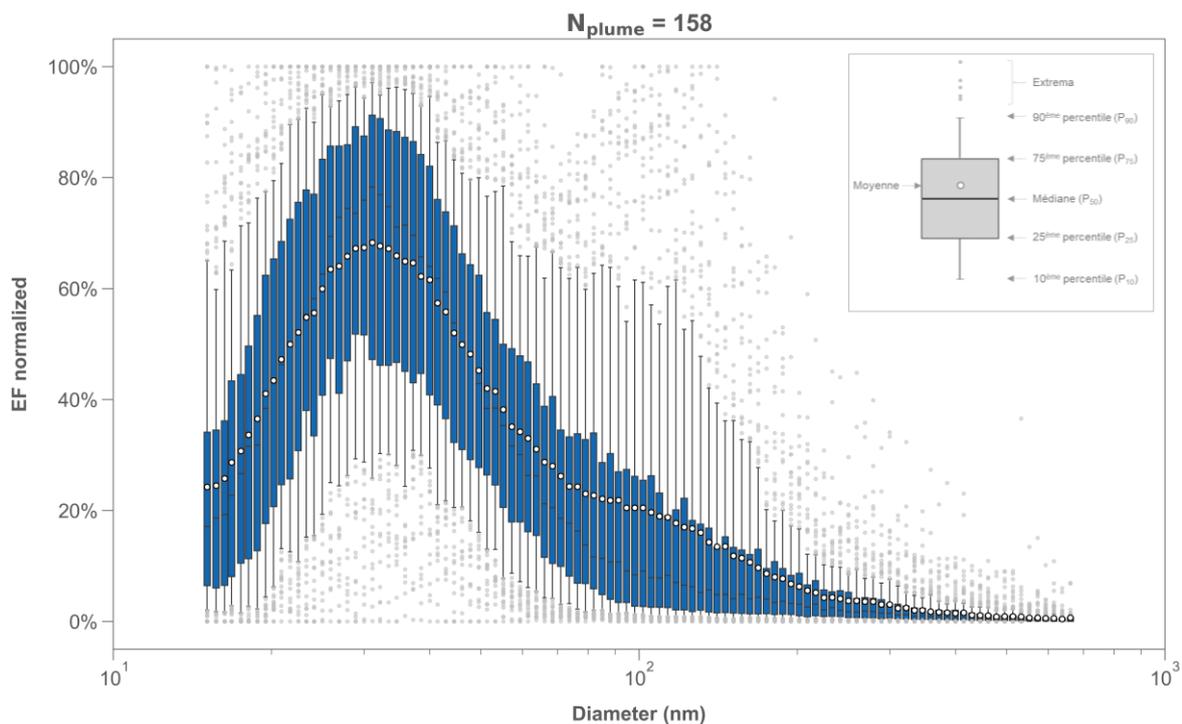


Figure 43. Distribution granulométrique de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ».

Parmi les paramètres de navires examinés (catégorie de navire, vitesse de circulation, puissance totale du moteur, âge du moteur...), la phase opérationnelle et par conséquent le combustible utilisé, exercent l'influence la plus marquée sur cette distribution (Figure 44).

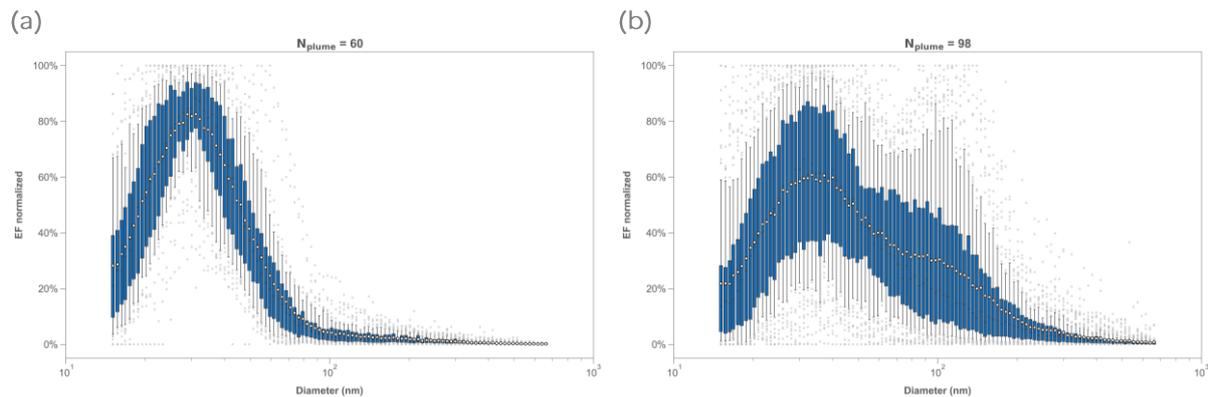


Figure 44. Distribution granulométrique des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la phase opérationnelle (a) « à quai » et (b) « en navigation » et/ou « en manœuvre ».

Cette distribution granulométrique des particules se présente sous forme :

- Unimodale (30 nm) pour les navires « à quai » qui utilisent principalement leurs moteurs auxiliaires avec un combustible distillé à faible teneur en soufre (< 0,1 %) ;
- Bimodale (35 nm – 100 nm) pour les navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » qui utilisent principalement leur moteur principal. Le mode 35 nm est généralement le plus abondant tandis que l'intensité du mode 100 nm varie selon les panaches. Il est important de noter que ce mode est particulièrement marqué pour les ferries, une catégorie de navires du port de Marseille, pour laquelle il est connu que certains sont équipés de scrubbers.

Ces observations sont cohérentes avec la littérature, bien que les causes exactes de la distribution (unimodale ou bimodale) puissent varier d'une étude à l'autre, la présence du mode 30 nm est unanime. Selon des analyses de morphologie des particules réalisées par microscope électronique à transmission (Aakko-Saksa et al., 2023; Alanen et al., 2020), les particules de 30 nm seraient sphériques et non volatiles et proviendraient de la combustion du carburant ainsi que des huiles lubrifiantes. Le mode centré sur 100 nm pourrait, quant à lui, être lié à :

- une combustion incomplète lors des phases de manœuvre favorisant la formation de suie et la coagulation des particules (Diesch et al., 2013) ;
- la présence d'un système de traitement de type scrubber lorsque le mode 100 nm est dominant (Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2021; Winnes et al., 2020) ;
- l'utilisation de combustible de type HFO (HFO, VLSFO, ULSFO) lorsque le mode 100 nm n'est pas dominant (Anderson et al., 2015b; Fossum et al., 2024).

Fossum et al. (2024) ont même montré que (1) les panaches des navires « à quai » qui employaient principalement un combustible de type MGO dans leur étude, présentaient une distribution granulométrique unimodale et centrée autour de 30 nm alors que (2) pour les panaches des navires « en navigation » et/ou « en manœuvre » dans le port qui utilisaient un combustible de type ULSFHO, la distribution était bimodale avec les deux modes retrouvés dans la présente étude. Le type de carburant et la présence ou non de système de traitement n'étant pas renseignées par le système AIS, ces hypothèses n'ont pas pu être vérifiées.

L'analyse de l'évolution du diamètre modal des particules avec le vieillissement des panaches, illustrée en Figure 45, met en évidence une augmentation marginale du diamètre qui suggère que, hormis la dilution naturelle qui réduit progressivement les concentrations de particules dans les panaches, aucun autre processus physico-chimique n'ait lieu sur les échelles de temps étudiées (moins de 30 minutes). Toutefois, bien que cette augmentation du diamètre modal ne soit pas statistiquement significative, sa corrélation avec la diminution statistiquement significative des EF_{PN} laisse supposer l'existence de phénomènes de condensation ou de coagulation, qui contribueraient à augmenter le diamètre modal des particules. Par ailleurs, les comparaisons entre les nombres de particules mesurés à l'aide de l'analyseur CPC (2.5 nm (PEB) ou 7 nm (MAJOR) – 2.5 μm) et de l'analyseur SMPS (15 nm – 660 nm) révèlent des coefficients directeurs supérieur 1,3 pour 30 % des panaches analysés. Ce constat suggère que pour ces panaches,

30% des particules avaient un diamètre inférieur à 15 nm principalement en lien avec l'âge du panache. Toutefois, une analyse plus approfondie de ces panaches a démontré que cette sous-estimation des particules de diamètre inférieur à 15 nm était due à l'étalement du mode à 30 nm plutôt qu'à la présence d'un mode inférieur à 15 nm que Lack et al. (2009) avaient pu observer pour des panaches âgés de moins de 4 minutes.

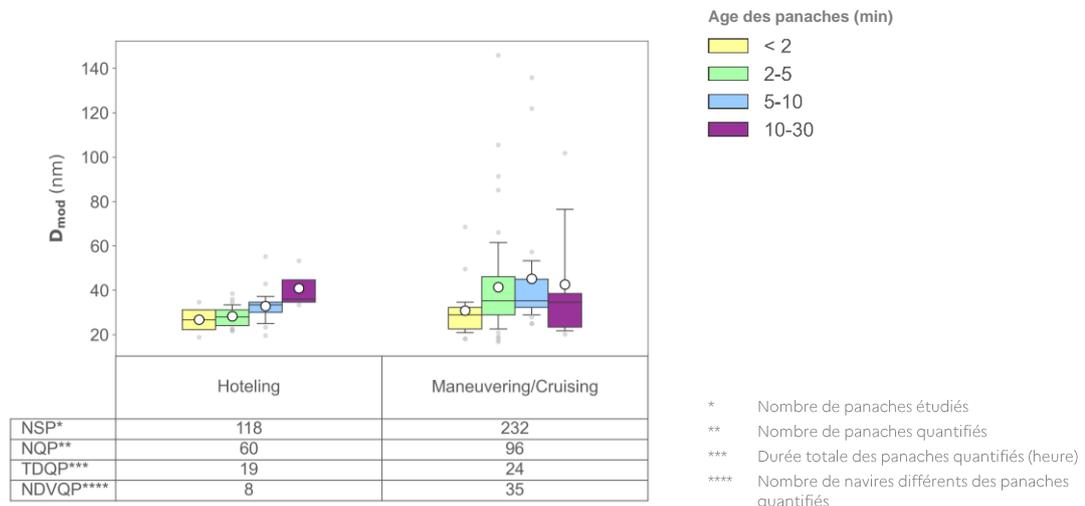


Figure 45. Distribution des diamètres modaux des particules en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema

L'analyse de la distribution granulométrique des particules émises par les navires souligne l'importance de surveiller spécifiquement la fraction PM₁ et notamment les particules de taille inférieure à 150 nm, gamme qui inclut les deux modes granulométriques susceptibles d'être retrouvés et potentiellement caractéristiques des carburants employés par les navires.

3.2.2. Modèles Positive Matrix Factorisation (PMF)

Comme évoqué précédemment la caractérisation du profil d'émission pour les ETM et les COV n'ayant pas été possible via la méthode des facteurs d'émission, des modèles sources-récepteur PMF ont été employés pour chacune de ces 2 familles selon la méthodologie décrite au paragraphe 2.3 sur le site PEB.

3.2.2.1. Profils de source identifiés pour les métaux

La Figure 46 présente les 3 profils d'émissions « navires » qui ont pu être identifiés pour les métaux :

- **Profil « navires en navigation »**
Principalement observé, le long des voies d'accès au port, ce profil se distingue par d'importantes concentrations en vanadium (V) et nickel (Ni) qui contribuent à plus de 90 % des concentrations totales de V et de Ni (la contribution relative est illustrée par les points noirs sur la Figure 46) avec un ratio V/Ni de l'ordre de 0,8. Alors que la masse de ce profil (représentée par les barres colorées) est dominée par le soufre (S : 30%) et dans une moindre mesure par le V, le Ni ainsi que certains métaux identifiés dans l'analyse descriptive préliminaire (Ca, Fe). Le ratio V/Ni retrouvé dans ce profil est en adéquation avec le ratio retrouvé par Fossum et al. (2024) dans le profil PMF O-ship caractéristique des émissions de navires employant des carburants à basse teneur en soufre (ULSFO ou MGO) et dans de récentes études environnementales étudiant l'impact de la mise en place des nouvelles réglementations sur le teneur en soufre (Tauchi et al., 2022; Yu et al., 2021).
- **Profil « spécifique à certaines catégories »**
Majoritairement détecté lorsque le site se trouvent sous le vent de certaines catégories de navires tels que les cargos ou les ferries qui arrivent au port à des heures définies, plutôt la nuit pour les

cargos et vers 10 heures pour les ferries. Ce profil est caractérisé par une prédominance de zinc (Zn) et de soufre (S), venant compléter le premier profil identifié.

- **Profil « moteurs auxiliaires »**

Ce profil émerge lorsque le site de mesures est sous les vents du port en général ou sous les vents de navires utilisant des combustibles plus raffinés ou leurs moteurs auxiliaires. Il présente des concentrations élevées en métaux typiques des moteurs essence ou diesel, tels que le fer (Fe), le manganèse (Mn), le plomb (Pb) et l'arsenic (As), avec une masse majoritairement constituée par le Fe et le S. Ce profil peut occasionnellement être confondu avec des sources d'émissions automobiles, du fait de ses caractéristiques métalliques similaires.

Les détails concernant les profils des autres sources identifiées sont présentés en ANNEXE 9. De plus, il est important de noter que des profils similaires ont été identifiés dans le cadre du projet SCIPPER durant lequel des mesures d'ETM ont été réalisées sur le site de la MAJOR en juillet 2021 (Le Berre, under review.).

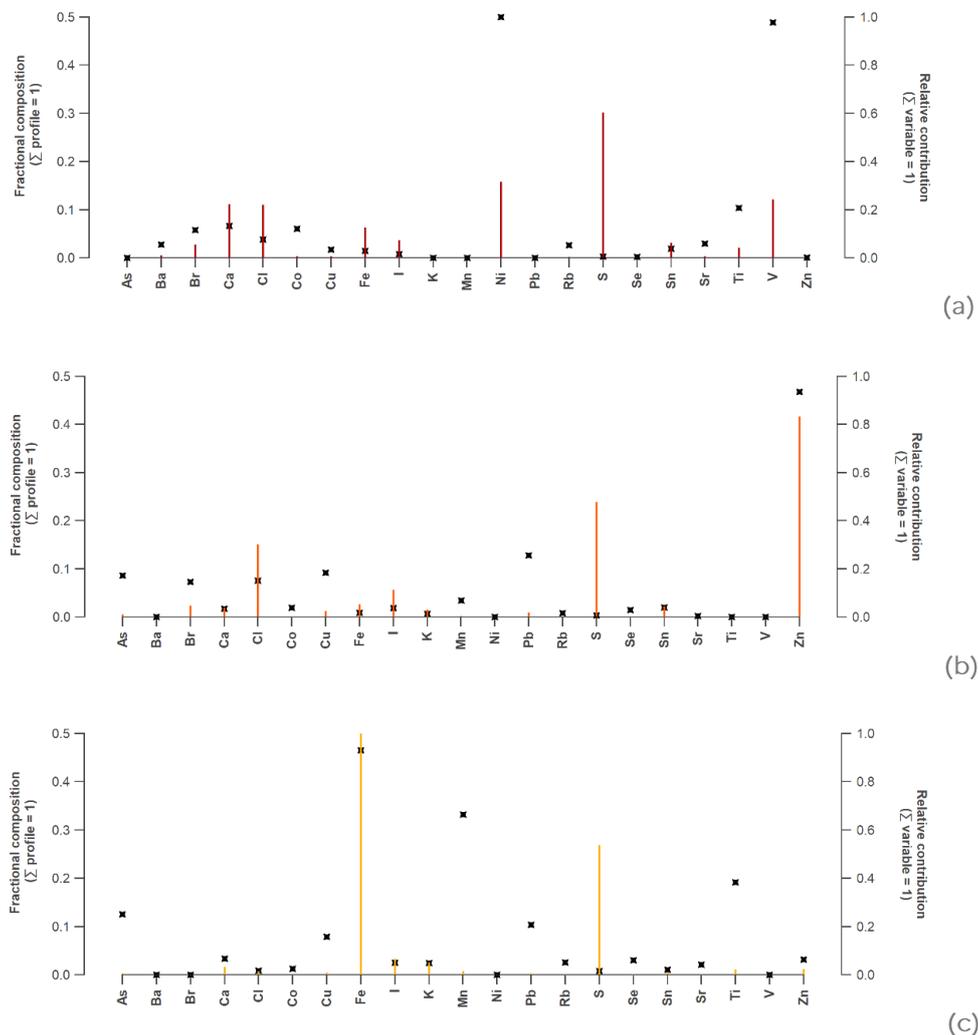


Figure 46. Profils d'émissions métaux de la source « navires » identifiés sur le site PEB lors de la campagne « PAREA 2021 » (a) Profil « navires en navigation » (b) Profil « spécifique à certaines catégories » et (c) Profil « moteurs auxiliaires ». Les barres colorées représentent la contribution massique relative de chaque métal dans le facteur considéré (axe des ordonnées gauche). Les points noirs indiquent la contribution relative de chaque métal à la concentration massique totale de tous les facteurs pour ce métal (axe des ordonnées droit).

3.2.2.2. Profils de source identifiés pour les COV

Le modèle source récepteur PMF a été appliqué sur les COV mesurés sur les sites PEB et MRS-LCP. Sur PEB et MRS-LCP l'analyse s'est effectuée sur une gamme étendue de COV (53 espèces différentes sur MRS-LCP et 23 sur PEB) avec une résolution temporelle de 1h pour MRS-LCP et 2 minutes pour PEB. La base de données de MRS-LCP contient uniquement des données GC-FID tandis que la base de données de PEB contient uniquement des données PTR-ToF-MS. La base de données de PEB est suffisamment fine pour être en cohérence avec la durée moyenne d'influence des panaches estimée de 2 à 14 minutes.

3.2.2.2.1. Cas de PEB

La Figure 47 représente les roses de pollution et la Figure 48 les profils chimiques liées aux activités portuaires. Au total, cinq sources ont été identifiées sur PEB :

- Une source de combustion liée aux activités portuaires avec des contributions plus élevées lors de vents de nord-ouest et caractérisée par une forte contribution en toluène ;
- Une source de C8 aromatiques liée aux activités portuaires avec des contributions plus élevées lors de vents de nord-ouest. Cette source contribue en partie aux concentrations mesurées en benzène tout comme la source de combustion liée aux activités portuaires ;
- Deux sources liées aux activités anthropiques urbaines. Ces sources expliquent la quasi-totalité des concentrations mesurées en méthanol. La première source est principalement caractérisée par des acides carboxyliques tandis que la seconde est principalement caractérisée par des alcools ;
- Une source liée aux émissions diffuses de la mer (*dite* « Emissions marines »), expliquant en grande partie les concentrations en acide formique et en DMS. En effet, la contribution de ce facteur est renforcée en journée, en période de brise de mer. Il faut considérer que cette source peut également être favorisée avec les remous provoqués par le trafic maritime, en particulier lors des phases de manœuvre.

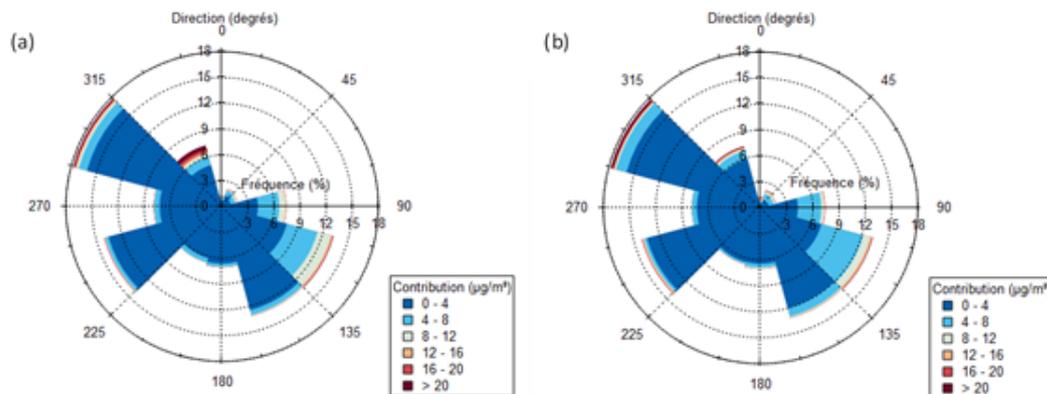


Figure 47. Roses de pollution des facteurs liés à (a) de la combustion et (b) de l'évaporation liées aux activités portuaires

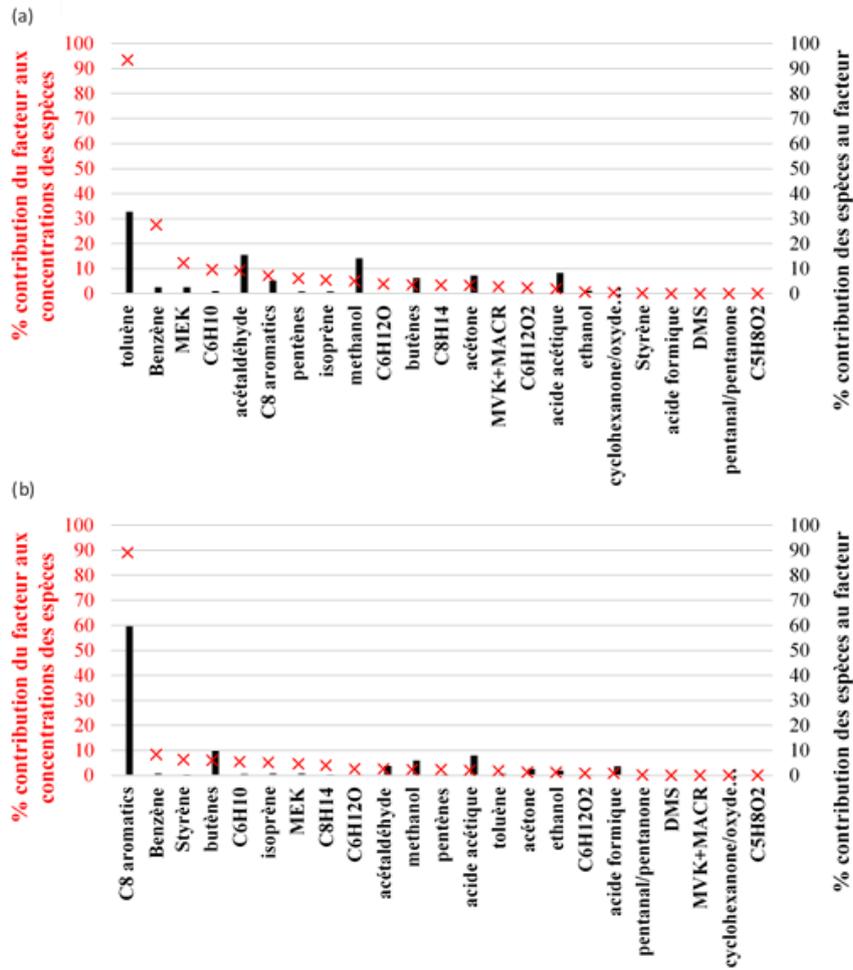


Figure 48. Empreinte chimique (a) de la source de combustion et (b) de la source des C8 aromatiques liées aux activités portuaires.

Dans le but d'identifier une source de COV liée spécifiquement aux panaches des navires, l'analyse PMF a été contrainte à l'aide de l'évolution temporelle des concentrations en NO, un polluant émis en grande quantité par les navires. Le choix de NO est motivé par la forte réactivité de ce polluant (durée de vie de quelques secondes seulement), l'hypothèse étant que les pics de NO détectés proviennent de sources proches. Du fait de la localisation du site PEB, et en combinant avec l'analyse de la direction des vents et des données AIS des navires, ces pics peuvent être attribués à des panaches de navires. Avec cette contrainte, le PMF permet d'identifier 6 signatures de sources à savoir les cinq précitées (Figure 72, ANNEXE 11) et une source dont la contribution varie en fonction des pics de NO (Figure 49). Cette nouvelle source présente une faible contribution en toluène et explique environ 70% des concentrations mesurées en diméthylsulfure (DMS). L'hypothèse est que le remous des eaux associées au passage des navires passant près de la station de mesure participe à la libération de DMS présent dans l'eau.

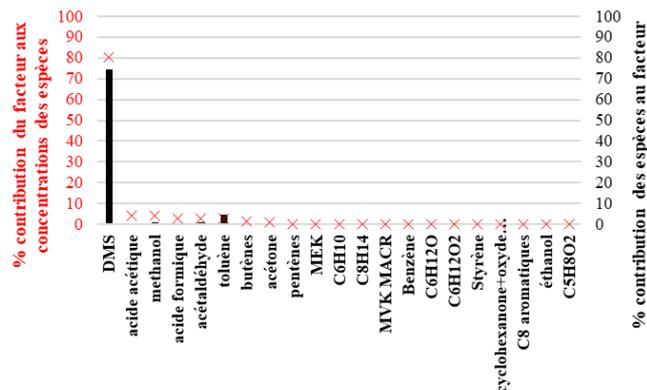


Figure 49. Empreinte chimique de la source émission lié au trafic maritime déterminée avec le PMF contraint par la série temporelle du NO.

Plusieurs panaches affectant le site de mesure ainsi que leurs périodes d'impact ont pu être isolés. Cette liste, non exhaustive, permet d'étudier la variation des contributions des différentes sources identifiées. La Figure 50 présente l'évolution temporelle des différents facteurs sur une période de quatre jours entre le 04 juin et le 08 juin où de nombreux panaches influençant la station de mesure ont été identifiés et sont représentés sous fond gris. La contribution de la source obtenue par contrainte PMF par rapport au NO présente de nombreux pics sur des périodes où la station PEB est sous l'influence de panaches identifiés. Il est à noter que les sources de combustion et de C8 aromatiques qui ont précédemment été indiquées comme liées aux activités portuaires, présentent des contributions plus élevées sur les périodes où plusieurs panaches sont identifiés. Cette observation est aussi vraie pour la source appelée « émissions anthropiques urbaines 1 ». Aussi, la source contrainte par le NO présente des pics à des périodes sans panache identifié.

Deux possibilités peuvent expliquer ce phénomène :

- 1) Nous avons en réalité un mélange de plusieurs sources qui ne sont pas toutes liées aux panaches des navires ;
- 2) Des panaches, non identifiés mais affectant le site de mesure, influencent la contribution de cette source. Du fait de la localisation du site de mesure et du temps de vie du NO, cette deuxième hypothèse est privilégiée.

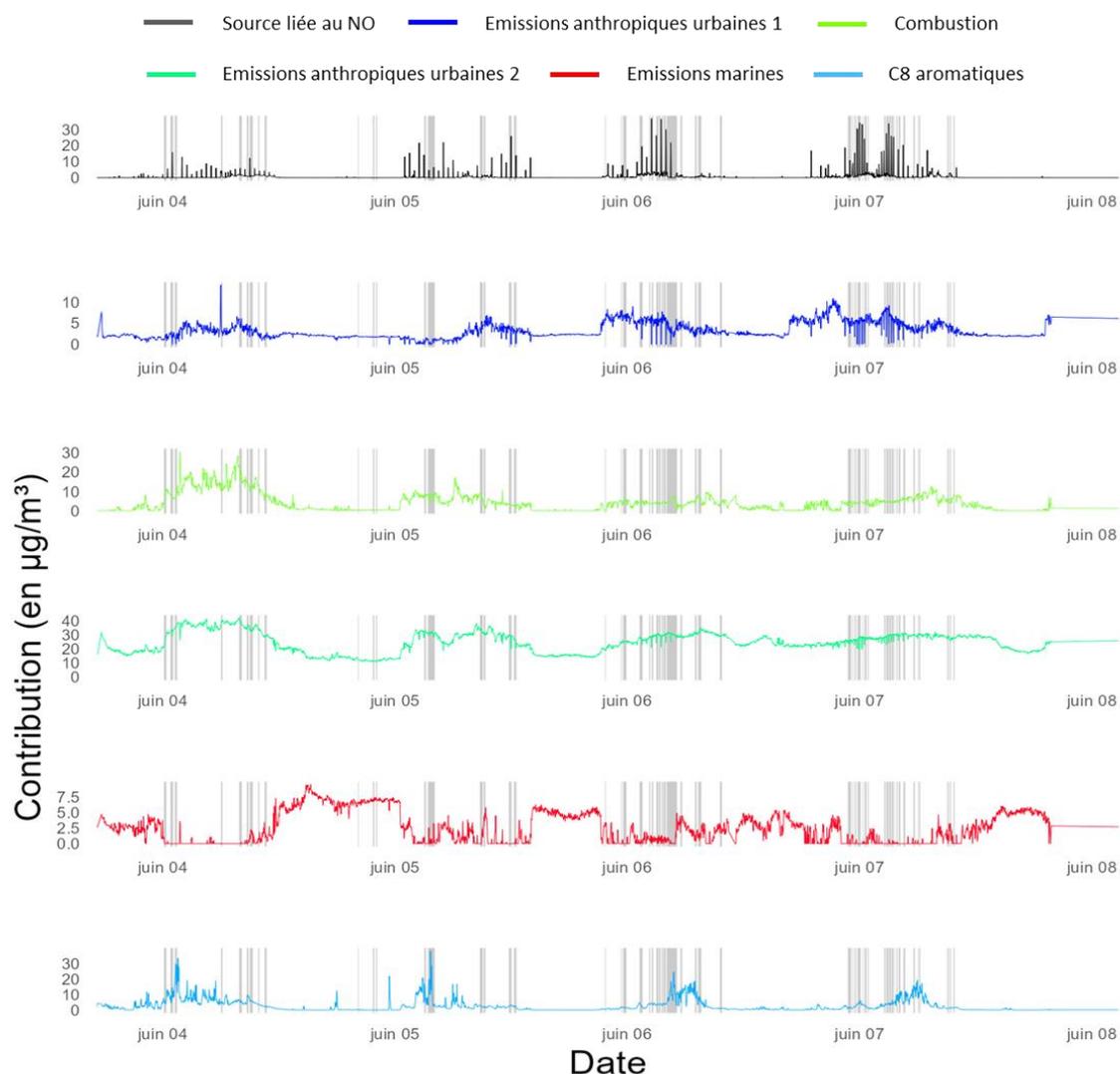


Figure 50. Évolution temporelle des différentes sources PMF obtenues à partir de la base de données fine sur PEB après contrainte par NO. Les zones grises représentent les périodes pour lesquelles des panaches influençant PEB ont été identifiés

3.2.2.2.2. Cas de MRS-LCP

Sur MRS-LCP 5 sources ont été identifiées. Entre parenthèses, sont indiquées les incertitudes rotationnelles et statistiques qui leurs sont associées. Ces incertitudes ont été déterminée à partir de 139 runs PMF :

- Le trafic routier (14,3 % - 18,1 %) ;
- L'évaporation de carburant (11,0 % - 11,6 %) ;
- Les émissions biogéniques (5,4 % - 5,8 %) ;
- Une source industrielle (13,4 % - 12,5 %) ;
- Un niveau de fond urbain qui comprend à la fois des espèces à longue durée de vie ayant une origine potentiellement lointaine et des espèces émises par une multitudes de sources locales non spécifiques et non identifiées (2,5 % - 5,3 %).

Aucune source liée au trafic maritime n'a été détectée via l'analyse PMF non contraint des COV sur MRS-LCP. Sur PEB, trois sources liées aux activités portuaires ont été identifiées dont une présentant un profil très spécifique expliquant la majorité des concentrations en C8 aromatiques mais peu le toluène. Différents tests ont été effectués pour contraindre l'analyse PMF sur MRS-LCP à l'aide de :

- 1) L'empreinte chimique de la source des C8 aromatiques obtenue sur PEB ;
- 2) L'évolution temporelle du ratio entre les concentrations mesurées en m,p-xylène et celles mesurées en toluène sur MRS-LCP.

Si dans le premier cas la contrainte n'a pas permis d'isoler une source de C8 aromatiques, la contrainte via l'évolution temporelle du ratio permet d'isoler cette source (Figure 51). Cette source, caractérisé par des C8 et C9 aromatiques, a une empreinte chimique très similaire à celle obtenue sur PEB ce qui confirme qu'il est possible de détecter une influence des activités portuaires sur les concentrations mesurées à MRS-LCP. Cependant, le niveau de fond de cette nouvelle source est important et de nombreuses espèces sont expliquées à plus de 20 % par cette nouvelle source ce qui indique une mauvaise déconvolution de cette source qui contient aussi une part du niveau de fond urbain.

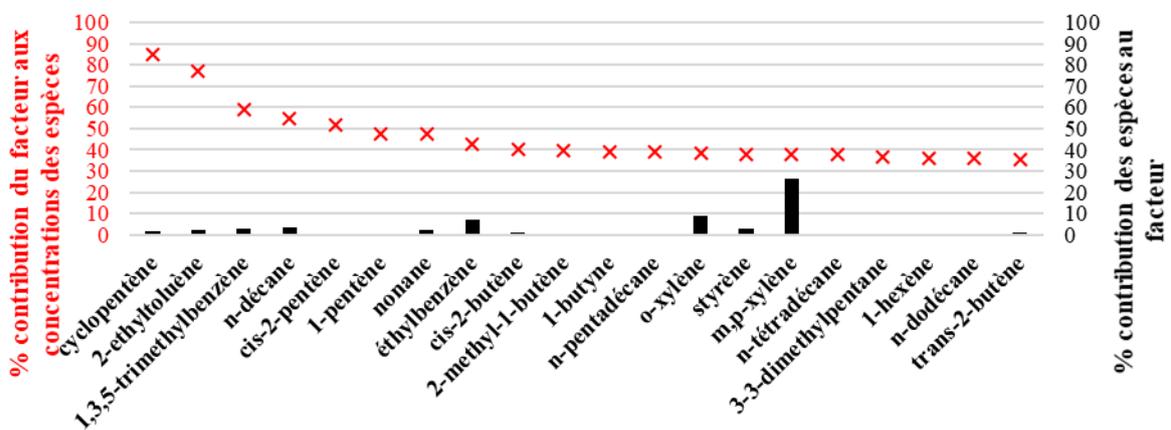


Figure 51. Empreinte chimique de la source des C8 aromatiques liée aux activités portuaires avec une part de niveau de fond urbain sur MRS-LCP après contrainte du PMF via l'évolution temporelle du ratio entre le m,p-xylène et le toluène. La figure présente les 20 espèces les plus expliquées par la source

La grande variabilité des émissions des navires, en termes de quantité, observée dans cette étude concorde avec celle identifiée dans la littérature, comme en témoignent les références compilées en ANNEXE 6.

L'analyse de la composition physique et chimique des émissions des navires a révélé que, bien que les oxydes d'azote et les particules ne soient pas des indicateurs spécifiques aux émissions des navires, ils demeurent des composants essentiels du profil chimique. Pour les particules ultra-fines PM_{10} , il s'avère particulièrement pertinent d'examiner leur granulométrie, la contribution relative de la fraction organique, du sulfate, du carbone suie (ou en anglais black carbon), ainsi que le ratio des métaux vanadium/nickel. L'ensemble de ces éléments combinés permet d'identifier les différents types de carburants utilisés et les systèmes d'épuration des fumées employés.

L'analyse descriptive montre l'impact des activités portuaires sur des COV en particulier les aromatiques (toluène, xylènes). Ces espèces ayant des sources potentielles très diverses, une analyse PMF a été réalisée pour déconvoluer deux profils chimiques issus des mesures à PEB et associés aux activités portuaires. De même l'analyse PMF conduite pour les observations à MRS, permet d'associer partiellement un profil chimique aux activités portuaires.

3.3. Modélisation du champ proche au champ lointain

3.3.1. Modélisation des concentrations

La Figure 52 montre les concentrations moyennes de $PM_{2.5}$ et de NO_2 modélisées sur la période de la campagne. Les concentrations (fond et bouffées gaussiennes projetées sur la grille eulérienne) sont présentées au premier niveau vertical (entre 0 et 30 m). La carte de concentration de NO_2 illustre des concentrations marquées le long des routes maritimes et terrestres tandis que la carte de $PM_{2.5}$ montre principalement l'impact des émissions résidentielles et industrielles.

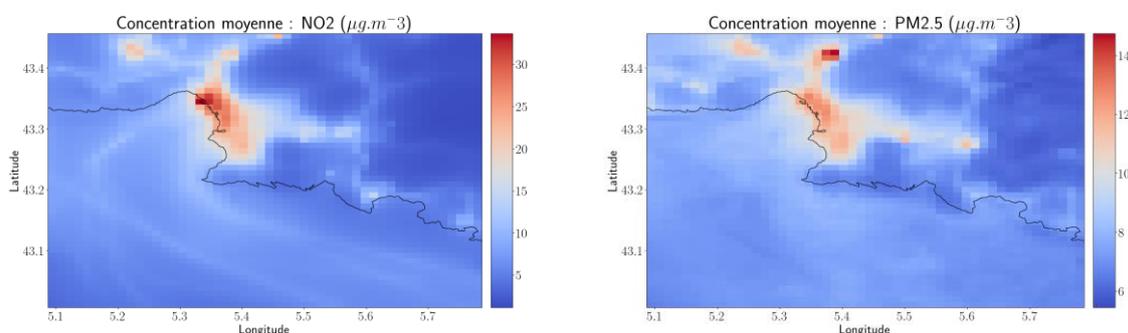


Figure 52. Concentrations moyennes modélisées de NO_2 (à gauche) et de $PM_{2.5}$ (à droite) au sol (en $\mu g/m^3$).

3.3.2. Dépassement des seuils réglementaires pour la qualité de l'air

Les résultats de modélisations de concentrations de $PM_{2.5}$ brutes moyennées pour chaque jour du mois de juin, nous a permis de cartographier le nombre de jours de dépassement du seuil OMS journalier de $15 \mu g/m^3$ (Figure 53). L'OMS recommande que ce seuil ne soit pas dépassé plus de trois jours par an.

Un dépassement de ce seuil a été relevé le 20 juin 2021 à la station de Marseille Longchamp et explique que l'ensemble du domaine dépasse *a minima* une fois ce seuil sur le mois de juin. Ce sont seulement les zones en vert et en jaune qui témoignent de dépassements du seuil liés à l'activité maritime. Ce cas de figure est circonscrit en majorité à l'enceinte du port.

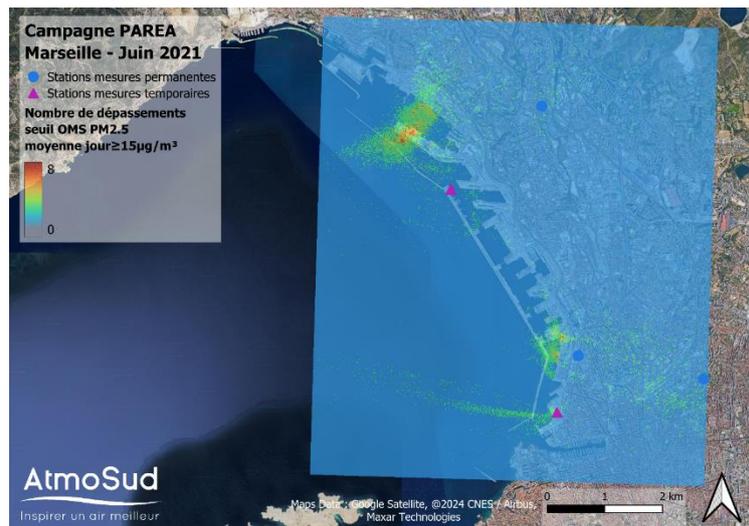


Figure 53. Cartographie modélisée du nombre de dépassements de la limite OMS pour les PM_{2.5}

Nous avons fait le même exercice avec un seuil plus représentatif de l'aspect aigu associé aux panaches de navires. Nous avons ainsi cartographié le nombre de dépassements du seuil horaire de 50 µg/m³ (Figure 54) et pu mettre en valeur les secteurs les plus impactés par les panaches.

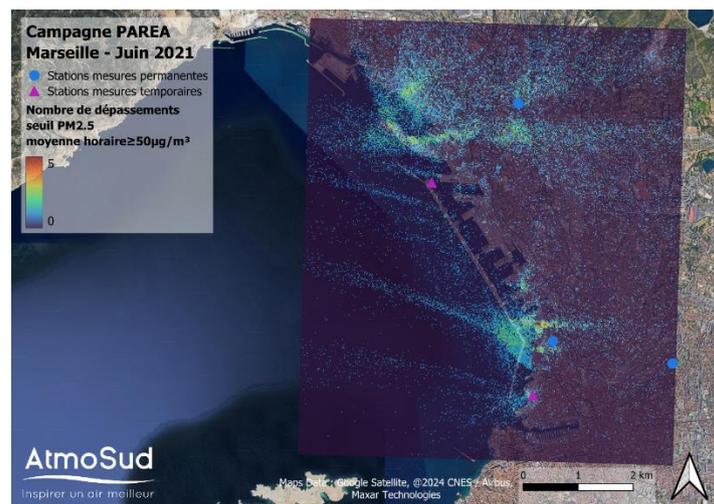


Figure 54. Cartographie modélisée du nombre de dépassements de la limite de 50 µg/m³ des concentrations horaires en juin 2021

Contrairement à la cartographie de dépassements des seuils OMS, on peut identifier les zones qui ne sont pas forcément impactées fréquemment mais de manière importante sur un court laps de temps. On peut ainsi voir que les concentrations liées aux émissions maritimes peuvent localement et sur une courte durée, même loin du port, impacter de manière importante les concentrations de PM_{2.5}.

Ce constat est en cohérence avec celui révélé par les observations selon lequel l'impact chronique des navires est peu important sur la ville. En revanche, les panaches et leur courte durée, peuvent avoir localement un impact important même à plusieurs centaines de mètres de son lieu d'émissions. Cet impact furtif, additionné à la pollution urbaine de fond, peut dépasser les 50 µg/m³ en concentration horaires de PM_{2.5} et ainsi poser des questions sur les effets aigus d'exposition à ces concentrations.

3.3.3. Évolution chimique des panaches en champs proche et lointain

Pour analyser l'évolution chimique des particules dans les panaches avec le modèle Polair3D-SSH PinG, des simulations journalières sont utilisées avec un pas de temps plus fin, réduit à 20 secondes, dans le modèle gaussien. Cela permet ainsi de suivre les panaches individuellement et suivre la dynamique de leurs concentrations jusqu'à ce qu'ils aient atteint une taille caractéristique permettant leur transfert au modèle eulérien. Les journées du 4 et 21 juin ont été choisies sur la base de l'analyse des pics réalisée et présentée au paragraphe 2.2.1 afin de comparer des périodes de pics de concentrations mesurées en station.

La Figure 55 présente plusieurs compositions chimiques de panaches de navires en manœuvre pendant la journée du 4 juin. L'identifiant de chaque navire est écrit en noir. Le calcul des compositions chimiques somme les concentrations de particules sur les trois premières classes de taille du modèle, c'est-à-dire que l'on ne prend en compte que les particules allant de 0,01 à 1 μm . Les instruments ont permis de mesurer la concentration des particules de taille inférieure à 1 μm pour les carbones suies et à 0,6 μm pour les autres composés et le groupe des organiques. Ces différences dans la représentation des classes de tailles tendent à surestimer les particules (sauf les carbones suies) dans la composition des panaches modélisés. Cependant, l'amplitude de cette erreur reste malgré tout assez faible du point de vue du modèle, la proportion de la masse présente entre 0,6 et 1 μm dans le modèle étant limitée.

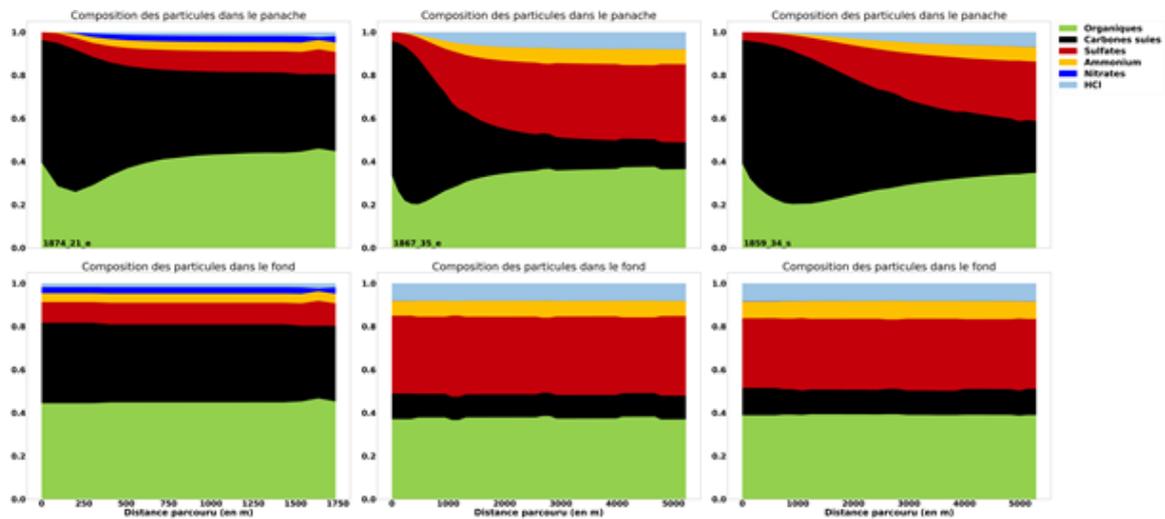


Figure 55. Composition chimique de plusieurs panaches de navires simulés (en haut) et composition chimique du fond associé à ces panaches.

La Figure 55 montre plusieurs variations sur les caractéristiques des panaches :

- La composition chimique : la variation de composition est expliquée par la différence des compositions de fond avec lequel le panache se mélange et converge, mais également par la composition initiale, liée aux facteurs d'émissions utilisés par chaque type de navires ;
- La vitesse de convergence avec le fond est également une caractéristique : cette vitesse est dépendante de la turbulence décrite par le modèle de dispersion à partir des champs météorologiques. On observe par exemple que la composition du panache « 1867_35_e » converge rapidement vers le fond, tandis que le panache « 1859_34_s » n'est toujours pas homogène avec le fond lors de sa dilution dans le modèle eulérien ;
- La distance parcourue varie également fortement entre les panaches, de 1 km à environ 5 km pour les plus stables. Cette stabilité dépend des conditions météorologiques et de la stabilité de l'atmosphère lors de la dispersion du panache.

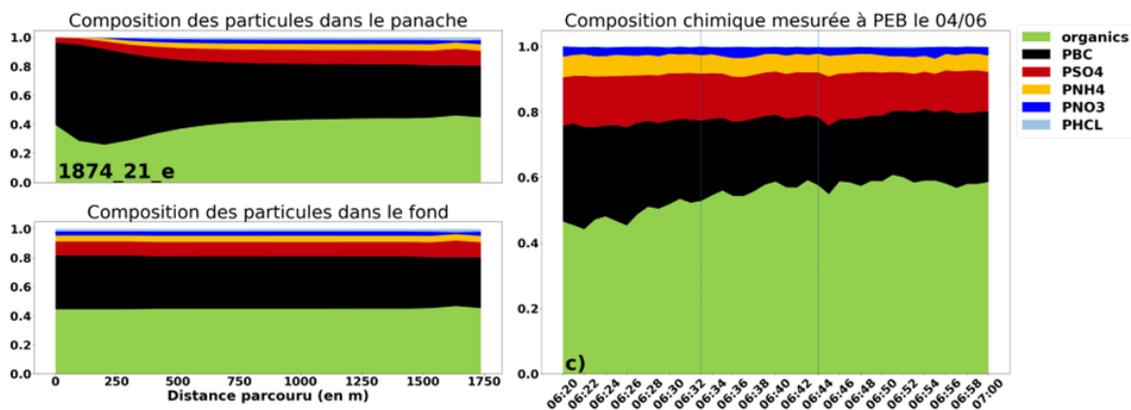


Figure 56. Comparaison des compositions chimiques du panache « 1874_21_e » modélisé (gauche) et des relevés à PEB le 04/06 entre 6:20 et 7:00, durant le passage du panache « 1874_21_e », indiqué par les traits pointillés bleus (droite).

La Figure 56 montre l'évolution de la composition chimique du panache pour le navire « 1874_21_e » (et le fond associé à ce panache) à gauche et l'évolution temporelle de la composition mesurée à PEB lors de l'identification de ce panache. Bien que les deux courbes ne représentent pas les mêmes évolutions (une évolution spatiale dans le cas du panache modélisé et une évolution temporelle pour les mesures à PEB), les compositions chimiques apparaissent représentées de manière satisfaisante par le modèle. On remarque une sous-estimation de la proportion de sulfates au profit des particules organiques qui semble liée à une sous-estimation du niveau du fond pour les sulfates mais également de la composition initiale du panache.

On peut estimer la distance d'impact des panaches dans la modélisation. Pour ce faire, on calcule à quel pas de temps le rapport entre la concentration d'une espèce dans le panache et le niveau de concentration de fond de cette espèce dépasse un certain seuil. On fixe ce seuil à 1,2, soit une augmentation de 20% par rapport au fond. Cette estimation de l'impact des panaches dépend évidemment du seuil que l'on s'est fixé, mais également de l'espèce que l'on considère, les valeurs par espèces sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11. Distance moyenne estimée de l'impact des panaches modélisés en fonctions des espèces considérées

Particules	Carbones suies	Sulfates	Ammonium	Nitrates	Organiques
Distance d'impact (en m)	2114	1337	1384	144	1816

On remarque que la distance d'impact des espèces faiblement émises par les navires est très courte, le mélange avec le fond étant réalisé très rapidement. Pour les autres espèces, on estime l'impact du panache de 1,3km jusqu'à 2,1km pour les carbones suies, qui représentent plus de 50% des émissions maritimes.

3.4. Contribution de la source « navires » à la dégradation de la qualité de l'air

La contribution de la source « navires » à la dégradation de la qualité de l'air a pu être évaluée dans le cadre de cette étude à l'aide des différents outils :

- Les modélisations de dispersion qui permettent d'évaluer la contribution des navires en champs proche et en champs lointain en tout point d'un domaine pour une sélection de polluants (NO_x, PM_{2,5}, BC, OA, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ Cl) ;
- Les modèles sources-récepteur PMF qui permettent d'obtenir des contributions localisées au niveau des sites de mesures (site PEB pour le champ proche et site MRS-LCP pour le champ lointain) pour les familles de polluants COV et ETM.

3.4.1. Modélisation de dispersion

La modélisation lagrangienne des panaches a été réalisée en intégrant uniquement dans le modèle, les émissions maritimes calculées dans l'enceinte du GPMM. Ainsi, du 1^{er} au 30 juin 2021, les sorties brutes du modèle PMSS, moyennées sur le mois de juin, indiquent un maximum de contribution de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en dehors de l'enceinte portuaire (Figure 57). Dans le port, cette contribution au cœur des panaches peut atteindre 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pour des soucis de contraste, le maximum de l'échelle de la carte a été fixée à 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'effet de la prise en compte du bâti dans les résultats de la modélisation est largement visible, particulièrement au sud, où des zones de surconcentrations se créent entre les bâtiments.

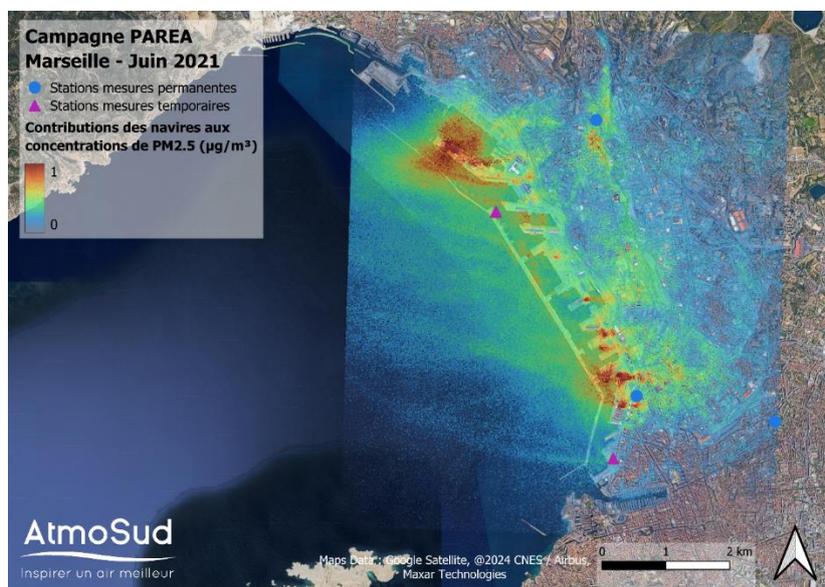


Figure 57. Cartographie modélisée de la contribution moyenne des navires (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) aux concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ en juin 2021

Certaines zones de surconcentrations sont plus importantes à 1 kilomètre du port qu'à plusieurs centaines de mètres. Ce phénomène peut s'expliquer par plusieurs facteurs :

- L'augmentation progressive de l'altitude du sol, permettant aux panaches en hauteur, d'intercepter le sol à plusieurs centaines de mètres ;
- La position et l'orientation des bâtiments dans ces zones qui permettent de créer des zones de recirculation où les polluants sont piégés.

Ces cas de figure ont déjà pu être étudiés, notamment à Marseille avec l'utilisation d'un modèle CFD à haute résolution. Ce dernier avait pu modéliser que des zones de surconcentrations pouvaient se former à plus d'un kilomètre de la cheminée de navire (Boikos et al., 2024).

À l'endroit des sites de PEB et de la Major, cette contribution moyenne mensuelle aux concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ atteint respectivement 0,45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 0,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Une contribution plus élevée est modélisée aux stations de mesure d'AtmoSud, 0,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Marseille/Verneuil et 0,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Marseille/Saint-Louis. À la station de fond urbain MRS-LCP, située à un peu plus de 2 km du port, la contribution est de 0,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'ensemble des résultats de contribution est répertorié au Tableau 12.

Tableau 12. Contribution des activités maritimes aux concentrations mensuelles de $\text{PM}_{2,5}$ modélisées avec PMSS au point des sites de mesures en juin 2021

	Phares et Balises	La Major	Marseille Verneuil	Marseille Saint-Louis	Marseille Longchamp
En $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.45	0.29	0.51	0.40	0.16
En %	3.58	3.00	5.79	4.26	1.94

Ces contributions du mois de juin peuvent être sous-estimées au regard des performances du modèle détaillées à la section 2.4.5.1.

Pour évaluer l'impact des sources maritimes avec le modèle Polair3D-SSH PinG, on s'appuie sur une simulation supplémentaire réalisée sans source ponctuelle dans le modèle gaussien. Cette simulation s'affranchit des émissions maritimes à quai et en manœuvre proche du port mais prend en compte les émissions en phase croisière. L'impact des sources maritimes est alors évalué comme la différence entre les deux simulations. Pour quantifier cette différence nous utilisons Le biais absolu : $B_A = \langle C_A \rangle - \langle C_B \rangle$ exprimé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et le biais fractionnel des concentrations moyennes calculé comme : $B_F = 200 \times \frac{\langle C_A \rangle - \langle C_B \rangle}{\langle C_A \rangle + \langle C_B \rangle}$ exprimé en pourcentage. Avec $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$ les concentrations moyennées sur la période du 20/05 au 14/06 respectivement avec et sans navires.

Les cartographies régionales de biais (Figure 58) montrent que l'impact moyen des navires sur la concentration de NO_2 atteint $7,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans la zone du port de Marseille (environ 23% en biais fractionnel). On observe également que la contribution relative aux concentrations de NO_2 s'avère plus importante sur la partie Est du domaine, jusqu'à 80%, du fait d'un niveau de concentration de fond plus faible dans cette zone.

Pour les $\text{PM}_{2,5}$, l'impact est bien plus faible dans le port avec un impact qui atteint $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (environ 3%). Le détail des contributions par espèce chimique ou famille d'espèce chimique (ANNEXE 6) montre que les organiques participent à hauteur de 53% à l'impact des particules dans la zone du port, les nitrates à hauteur de 27% puis les carbones suies, à environ 11%.

L'impact du sulfate est très faiblement positif (moyenne maximum à $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à proximité des sources car faiblement émis par les navires. Plus loin du port, dans la direction du vent (sud et sud-est), la diminution des concentrations de NO_x permet une plus grande concentrations d'oxydant (O_3 et OH) et donc une meilleure oxydation du SO_2 . Il en découle une plus grande concentration de sulfates dans les zones éloignées du port, ainsi qu'une diminution de la concentration de SO_2 . Cet effet de l'oxydation plus loin du port est également présent pour les nitrates et les organiques. Dans le cas des nitrates, la diminution est largement gommée par les fortes émissions dans le port, tandis que pour les organiques, les deux effets se cumulent et on voit un impact positif sous forme de traînée dans l'axe Nord-Ouest/Sud-Est, et un impact négatif autour, dû à la formation de composés organiques secondaires en phase particulaire par oxydation des COV et condensation.

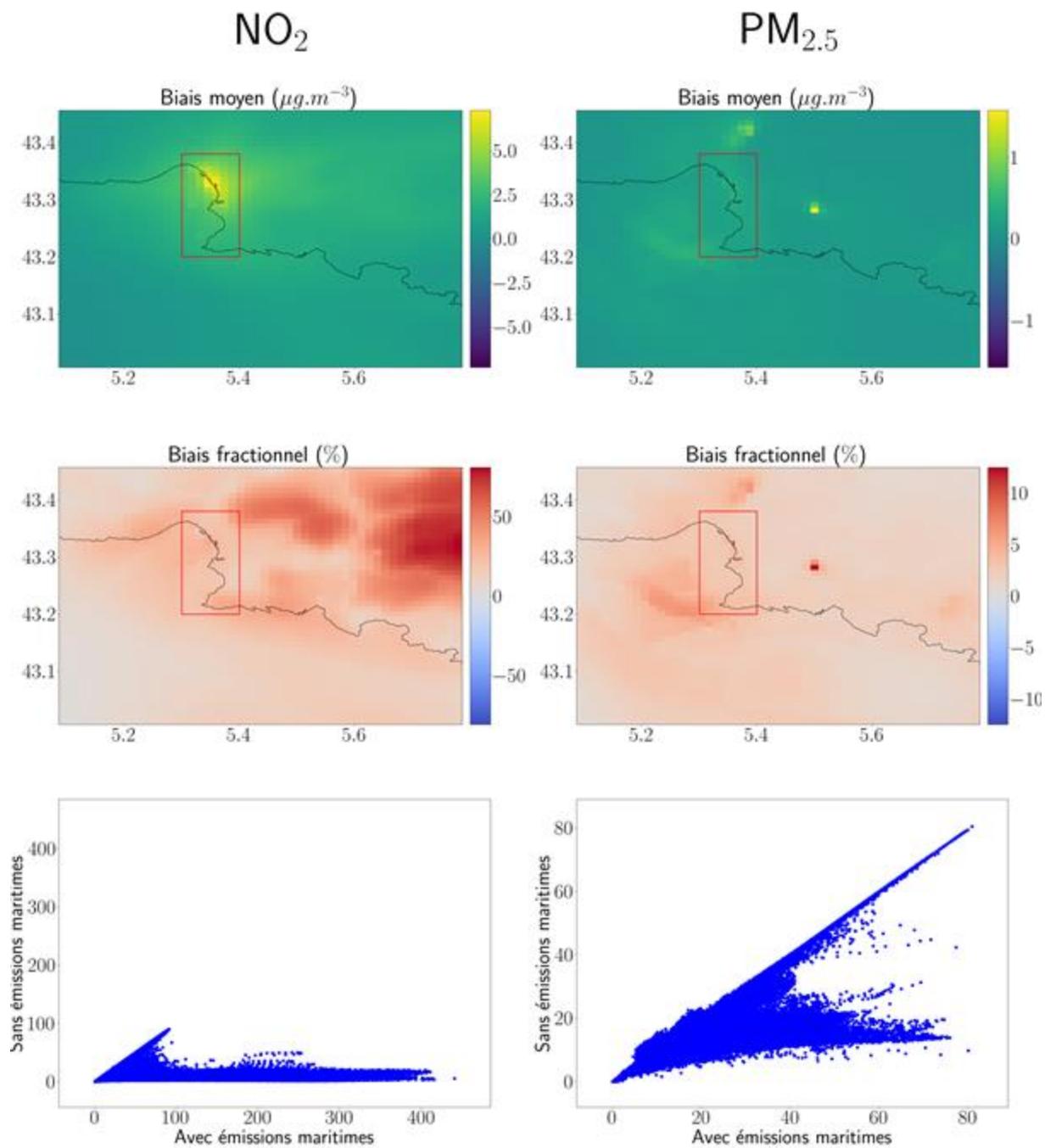


Figure 58. Biais moyen et fractionnel des concentrations moyennes sur la période du 20/05 au 14/06 entre la simulation avec émission maritime et sans.

3.4.2. Modèles sources-récepteur PMF

3.4.2.1. Métaux

La Figure 59 présente la contribution moyenne de la source « navires » concernant les concentrations en ETM en champ proche, site PEB, et en champ lointain, site MRS-LCP. En champ proche, la somme des 3 profils d'émissions des navires représente environ 9 % de la masse totale des métaux mesurés. En champ lointain, le profil d'émission des navires regroupant les trois profils identifiés en champs proche représente 4 % de la masse totale des métaux mesurés.

Il est important de souligner que bien que les navires ne représentent que 4 à 9 % de la masse totale des métaux, ils contribuent néanmoins de manière significative, à hauteur de plus de 80 %, aux concentrations en nickel (Ni) et en vanadium (V), métaux reconnus pour leurs effets néfastes sur la santé des populations, notamment en ce qui concerne les maladies cardio-pulmonaires (Rojas-Lemus et al., 2021; Zhang et al., 2009).

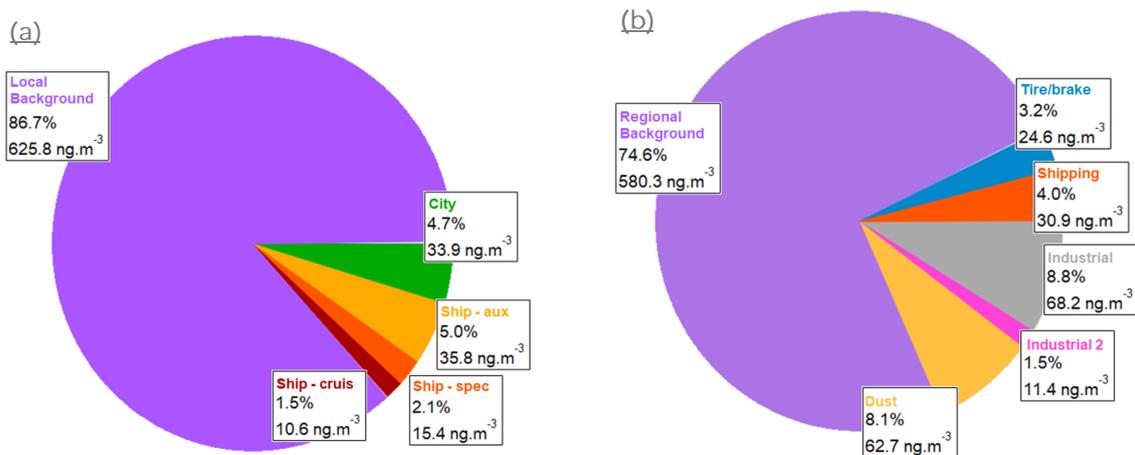


Figure 59. Contribution moyenne de la source « navires » relative aux ETM (a) en juin 2021 sur le site PEB (champs proche) et (b) durant l'été 2021 (juin à septembre) sur le site MRS-LCP (champs lointain)

3.4.2.2. COV

3.4.2.2.1. Cas de PEB

Afin de considérer une situation la plus représentative possible des concentrations moyennes en COV mesurées sur le site, l'analyse PMF d'une base de données globale comprenant les mesures par GC-FID et par PTR-ToF-MS a été effectuée. Une source liée à de l'évaporation de carburant qui n'a pas pu être observée via uniquement les données PTR-ToF-MS (constituée exclusivement d'alcane, non détectables par cette méthode) a été identifiée. À contrario, en raison de la plage temporelle trop élevée (une heure) la contrainte permettant de déterminer une source liée aux panaches des navires n'a pas pu être identifiée. Les contributions moyennes, médianes, 5% minimales et 5% maximales sont disponibles Tableau 13 pour chaque source déterminée sur PEB à l'aide des deux bases de données (globale et fine). Hormis pour la source liée aux émissions marines, les médianes mesurées sont de 15 % à près de trois fois plus faibles que les moyennes. Cette observation indique que des pics de contribution importants sont observés pour toutes les sources déterminées à l'exception de celle liée aux émissions marines. Les trois sources liées aux activités portuaires à PEB (combustion, évaporation de carburant et C8 aromatiques) représentent respectivement 4,9 %, 5,8 % et 6,8 % des concentrations moyennes en COV mesurées sur PEB selon l'analyse PMF depuis la base de données globale, soit une contribution totale de 17,7 % des activités portuaires sur les concentrations mesurées (Figure 60).

Tableau 13. Contribution moyennes, médianes, Percentiles 5 et 95 des facteurs identifiés sur PEB (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Base de données globale				Base de données fine			
	Moy.	Méd.	P5	P95	Moy.	Méd.	P5	P95
Activités portuaires : Combustion	5,16	3,70	0,42	14,91	6,85	2,82	0,00	30,87
Activités portuaires : Evaporation de carburant	6,16	3,88	0,23	17,77	nd	nd	nd	nd
Activités portuaires : C8 aromatiques	7,18	4,22	0,18	23,59	2,39	1,27	0,03	7,99
Emissions anthropiques urbaines 1	19,40	9,61	1,55	75,74	7,27	4,24	1,44	20,68
Emissions anthropiques urbaines 2	17,45	6,25	0,00	67,05	15,53	14,16	1,18	33,02
Emissions marines	51,00	52,34	17,86	78,20	18,00	18,47	0,00	41,06
Source contrainte par NO	nd	nd	nd	nd	0,34	0,03	0,00	1,63

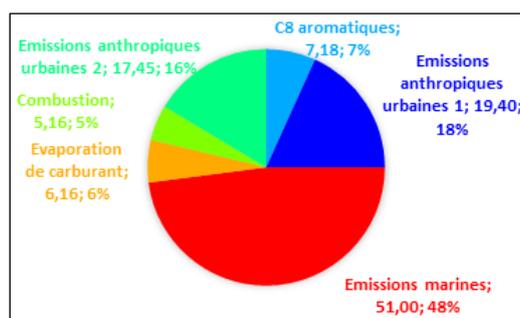


Figure 60. Contribution moyenne absolues (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et relatives des différentes sources sur les concentrations en COV mesurées à PEB en juin 2021

3.4.2.3. Cas de MRS-LCP

La Figure 61 présente la contribution moyenne des différentes sources identifiées à MRS-LCP au cours de la campagne de mesure. L'évaporation de carburant est la principale source de COV et plus précisément d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) à MRS-LCP suivie du trafic routier. L'évaporation de carburant est principalement liée au trafic routier et présente une bonne corrélation avec le trafic mais est également influencée par des sources ponctuelles. Les émissions liées au trafic (trafic routier + évaporation de carburant) sont la principale source des HCNM mesurés sur le site de MRS-LCP représentant à elles seules plus de la moitié des concentrations en HCNM mesurées.

La source industrielle est principalement caractérisée par des pics de benzène et cyclohexane. L'origine de cette source est une entreprise de production plastique à l'est de MRS-LCP (Dufresne, 2022; Troussier et al., 2005). Cette dernière représente 6% des concentrations en HCNM mesurées sur MRS-LCP et influence le site de mesure lors des brises de terre.

Les émissions biogéniques représentent près de 10% des concentrations en COV mesurées sur MRS-LCP. Cette source est même majoritaire en milieu de journée lorsque les émissions biogéniques sont les plus élevées. L'importance de cette source biogénique s'explique par la localisation de la station de mesure à proximité du parc Longchamp avec la présence de nombreux arbres.

Enfin, la contribution de la source liée aux activités portuaires est de 11% à MRS-LCP. Ainsi, cette source a un impact non négligeable sur les concentrations mesurées en COV. Cependant, le fait que cette source n'ait pas été identifiée sans contrainte appliquée au PMF montre que sa déconvolution est difficile et il est donc possible que la contribution de cette source soit légèrement surévaluée par la présence d'une part non expliquée des concentrations mesurées en COV.

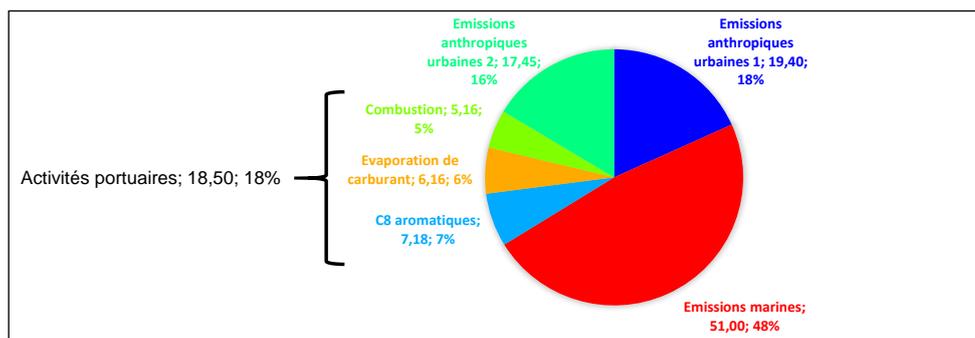


Figure 61. Contribution moyenne des différentes sources de COV identifiées (en µg/m³) en juin 2021 à MRS-LCP après contrainte du PMF

L'analyse de la composition physique et chimique des émissions des navires a donc permis de mettre en évidence que même si les oxydes d'azote et les particules ne sont pas des traceurs spécifiques aux émissions des navires, il reste néanmoins des composés clé du profil chimique. Pour les particules, il peut être notamment intéressant d'étudier leur granulométrie et la contribution relative de la fraction organique, du sulfate et du carbone suie (en anglais black carbon) qui reste constante quel que soit la catégorie de navires. Les métaux, tel que le V et le Ni avec un ratio de 0,5 ou encore le Ca, le Fe et le Zn, sont également caractéristiques des émissions des navires.

En ce qui concerne les COV, la résolution temporelle nécessaire pour mesurer les COV influencés par les panaches limite les appareils pouvant être utilisés. En cas d'utilisation d'appareil à résolution temporelle très fine tel que le PTR-MS, il est intéressant d'étudier les concentrations en C8 aromatiques.

4. Recommandations

Les résultats obtenus à partir des méthodologies développées dans ces travaux permettent de ressortir quelques recommandations.

Sur le plan méthodologie de ce type d'étude :

- L'obtention des facteurs d'émissions doit pouvoir s'appuyer sur des **méthodes à haute résolution temporelle** (fréquence idéalement de 1Hz). Les panaches de navire sont très furtifs. C'est un enjeu important lorsqu'il s'agit de fournir des informations spécifiquement sur les émissions liées au trafic maritime. La recommandation est de déployer pour l'observation des outils à très hautes résolution et de très grande sensibilité pour la composition chimique des phases gazeuses et particulaire.
- L'identification des sources et de leur impact sur la pollution atmosphérique nécessitent de disposer **d'information sur un panel d'espèces chimiques clés présentent à l'état de traces**. Il s'agit de pouvoir mesurer en continue (à haute résolution temporelle) de manière sélective un grand nombre de composés traceurs. Des outils à haute résolution chimique sont indispensables pour ce type d'étude.
- À la suite de la réglementation sur les teneurs en soufre des carburant, les niveaux de concentration ambiante en SO₂ ont significativement diminué. Par conséquent, Il est maintenant nécessaire de disposer **d'instruments plus performants** pour suivre l'évolution des **concentrations en SO₂**.
- L'analyse de la distribution granulométrique des particules émises par les navires souligne l'importance de **surveiller spécifiquement la fraction PM₁** et notamment les particules de taille inférieure à 150nm, gamme qui inclut les deux modes granulométriques susceptibles d'être retrouvés et potentiellement caractéristiques des carburants employés par les navires.
- C'est un ensemble d'informations combinées à haute résolution, propriétés physiques (granulométrie des particules) et chimiques (composition des gaz et des particules), qui permettront d'identifier avec discernement les différents types de carburants utilisés et les systèmes d'épuration des fumées employés.

Sur le plan de la réglementation et des outils de surveillance :

- La divergence significative entre les facteurs d'émission déterminés dans cette étude et ceux utilisés dans les cadastres d'émissions pour les NO_x et le SO₂ souligne la **nécessité de réviser les estimations utilisées dans les inventaires d'émissions officiels** afin de refléter plus fidèlement les émissions réelles des navires, contribuant ainsi à une meilleure précision dans les modélisations de la qualité de l'air et les stratégies de réduction des polluants atmosphériques.
- Les informations que les navires doivent transmettre via le système AIS (Système d'Identification Automatique) sont régies par la Convention SOLAS (Safety of Life at Sea). Ces informations peuvent potentiellement permettre de mieux surveiller et gérer l'impact environnemental du transport maritime. La présence ou non des scrubbers peut être consultée sur la base de données du CEREMA accessible à ce lien <http://fairplay.cetmef.developpement-durable.gouv.fr/>.
- La réglementation sur les teneurs en SO₂ se montre factuellement efficace pour baisser les niveaux ambiants et l'impact des composés soufrés. L'évolution de la composition des carburants, des technologies de motorisation et de traitement des fumées doit indéniablement se poursuivre ou encore les systèmes d'électrification à quai doivent se poursuivre afin de limiter voire baisser l'impact sur la qualité de l'air du trafic maritime toujours croissant.

5. Conclusion / Perspectives

Ce projet PAREA a pour but d'améliorer les connaissances sur les émissions de particules fines et de leurs précurseurs par le transport maritime. En particulier il s'agissait de caractériser les particules fines émises par le trafic maritime en termes de tailles et de composition chimique, de caractériser les précurseurs de particules secondaires émis par le trafic maritime et de documenter l'évolution de ces caractéristiques en champs proches de la zone portuaire.

La caractérisation des particules et de leurs précurseurs est basée sur une approche orientée récepteur à savoir sur des observations à haute résolution temporelle depuis des sites implantés autour de la zone portuaire. Les paramètres qui ont été mesurés pendant une campagne intensive d'un mois (Juin 2021) à Marseille, sont la physique (distribution granulométrique) et la chimie de l'aérosol (inorganiques, organiques métaux) ainsi que la composition chimique de la phase gazeuse (SO_2 , CO_2 , NO_x , CH_4 et COV). Au total, près de 145 composés ont été mesurés incluant 45 Eléments Traces Métalliques (ETM ou métaux) et 80 Composés Organiques Volatiles (COV) constituant ainsi une base de données uniques.

La comparaison des concentrations mesurées sur le site de fond urbain (MRS-LCP) et sur les sites implantés au cœur de la zone portuaire (PEB et MAJOR) ainsi que l'étude de leur évolution temporelle montrent clairement une influence des activités portuaires sur les niveaux de concentrations et notamment les maxima avec des événements de pollution courts mais intenses. C'est le cas des $\text{PM}_{2,5}$, des PM_{10} et des NO_x influencées par la proximité au port avec des concentrations 1,5 à 2 fois plus élevées comparativement au cœur de Marseille. Certains COV comme les xylènes enregistrent des pics de concentrations significativement plus élevées proche du port. Les concentrations maximales du SO_2 et de certains métaux (As, Cd, Co, Fe, Ni, Sb, Se, Sn, V, Zn et Zr) sont 2 à 10 fois plus élevées à proximité du port que dans le centre-ville de Marseille. Toutefois la réduction des teneurs en soufre dans les carburants mise en place ces dernières années (teneur de 0,1% pour les navires à quai depuis 2015) amène des émissions de soufre par les navires plus faibles avec pour conséquence des niveaux de concentrations en soufre observés en air ambiant significativement plus faibles.

Plus de 350 panaches de navires ont été identifiés pour déterminer des facteurs d'émissions. Ces facteurs d'émissions (EF) constituent des données précieuses, issues de mesures en champs proches et donc représentatives d'un ensemble de navires sur la zone portuaire de Marseille. **D'une manière générale, les facteurs d'émission déterminés dans cette étude sont cohérents avec les valeurs documentées dans la littérature.** En revanche, ils peuvent être jusqu'à cinq fois inférieurs à ceux utilisés dans les cadastres d'émissions, en particulier pour les NO_x et le SO_2 . En termes de composition chimique, les émissions gazeuses des navires sont majoritairement composées de NO_x (86 %) et CO (12 %). Le dioxyde de soufre (SO_2) et le méthane (CH_4) représentent chacun environ 1 %. Les autres composés, comme les composés organiques volatils (COV) représentent moins de 0,1 % de la phase gazeuse, mais peuvent représenter jusqu'à 10 % dans certaines conditions opérationnelles sachant que l'impact de ces espèces sur la pollution secondaire peut être significatif.

Concernant la phase particulaire, les quantités de particules émises par les navires peuvent varier d'un facteur 3 entre les différentes phases opérationnelles avec davantage d'émissions lors des phases de navigation et/ou de manœuvre comparativement aux phases de stationnement à quai. Les particules émises par les navires, toutes phases opérationnelles confondues, sont majoritairement composées d'OA (75 %), de BC (21 %) et de SO_4^{2-} (4 %). La proportion de BC et de sulfates augmente respectivement à 34 % et 8 % lors des phases de navigation. L'étude montre que la combinaison de la granulométrie et de la composition chimique des particules (fraction organique, sulfate, black carbon, ratio vanadium/nickel) permet d'identifier les différents types de carburants utilisés ainsi que l'emploi de systèmes d'épuration des fumées.

L'analyse PMF sur les mesures de métaux a mis en évidence trois profils d'émission liés aux navires qui représentent environ 9 % de la masse totale des métaux mesurés en champs proche (PEB). En champ lointain, ces profils d'émission des navires représentent 4 % de la masse totale des métaux mesurés. Même si ces niveaux de contributions restent faibles relativement à l'ensemble des métaux mesurés, il faut noter toutefois que ces émissions contribuent spécifiquement à plus de 80 % des concentrations en nickel (Ni) et en vanadium (V), métaux reconnus pour leurs effets néfastes sur la santé des populations.

L'analyse PMF sur les COV mesurés en champs proche identifie trois sources liées aux activités portuaires à PEB (combustion, évaporation de carburant et C8 aromatiques) représentant une contribution totale de 18 % des concentrations mesurées. Un seul profil associé aux émissions des activités portuaires a été

identifié à MRS-LCP avec une contribution évaluée à 11% des COV mesurés. A noter que les sources de COV sont nombreuses et qu'il reste difficile de déconvoluer les émissions spécifiquement liées aux navires.

En deuxième approche, la modélisation déterministe a été mise en œuvre pour cartographier l'impact des activités maritimes à Marseille pendant la campagne PAREA. Un travail de comparaison des pics mesurés de navires, avec les résultats bruts du modèle PMSS, nous a permis d'évaluer que le modèle reproduisait environ la moitié des pics liés aux navires (57% d'entre eux) avec un taux s'élevant respectivement à 72% et 90% pour les pics liés aux navires à quai ou en manœuvre dans le port. Ces émissions à quai et en manœuvre sont bien représentées dans l'inventaire des émissions maritimes d'AtmoSud puisque ce dernier fournit la position exacte des émissions dans le port avec les horaires relevés par le GPMM.

Pour le modèle Polair3D-SSH-PinG, la comparaison aux observations montre une bonne représentation des concentrations moyennes de NO_x, d'O₃ et de particules (PM_{2,5} et PM₁₀). Cependant, la surestimation des suies couplée à la sous-estimation des particules organiques tend à montrer que la spéciation des émissions de particules utilisée n'est pas bien représentative de la réalité. Pour ce modèle, les incertitudes sur la météorologie, sur la position des navires et le manque d'information sur la typologie des navires rendent difficile la mise en lien entre les pics identifiés par les mesures et les concentrations modélisés.

Pour la contribution de la source trafic maritime, le constat est en cohérence avec celui des observations selon lequel l'impact chronique des navires est peu important sur la ville. En revanche, les panaches et leur courte durée, peuvent avoir localement un impact important même à plusieurs centaines de mètres de son lieu d'émissions. Cet impact furtif, additionné à la pollution urbaine de fond, peut dépasser les 50 µg/m³ en concentration horaires de PM_{2,5} et ainsi poser des questions sur les effets aigus d'exposition à ces concentrations.

La modélisation lagrangienne des panaches a été réalisée en intégrant uniquement dans le modèle, les émissions maritimes calculées dans l'enceinte du GPMM. Ainsi, les sorties brutes du modèle PMSS, moyennées sur le mois de juin, indiquent un maximum de contribution de 1 µg/m³ en dehors de l'enceinte portuaire (Figure 57). Dans le port, cette contribution au cœur des panaches peut atteindre 3 µg/m³. À l'endroit des sites de PEB et de la Major, cette contribution moyenne mensuelle aux concentrations de PM_{2,5} atteint respectivement 0,45 µg/m³ et 0,29 µg/m³. Une contribution plus élevée est modélisée aux stations de mesure d'AtmoSud, 0,51 µg/m³ à Marseille/Verneuil et 0,40 µg/m³ à Marseille/Saint-Louis avec des zones de surconcentration liées à la topographie et l'implantation immobilière. À la station de fond urbain MRS-LCP, située à un peu plus de 2km du port, la contribution est de 0,16 µg/m³.

Le détail des contributions par famille d'espèces chimiques montre que les organiques participent à hauteur de 53% à l'impact des particules dans la zone du port, les nitrates à hauteur de 27% puis les carbonés suies, à environ 11%. Ces émissions peuvent avoir un impact en zone éloignée. Par exemple les niveaux de sulfate sont plus importants en zone éloignée en raison de conditions d'oxydation plus favorables. Ces conditions d'oxydation plus loin du port impactent également les nitrates et les espèces organiques favorisant la formation d'aérosols secondaires.

Pour finir, cette étude basée sur l'observation et la modélisation a permis de mettre en place des méthodologies d'accès à des données élaborées et cruciales pour l'évaluation de la caractérisation physico-chimiques des polluants atmosphériques gazeux et particulaires liés au trafic maritime. Elle a montré toute la difficulté pour l'obtention d'une bonne représentation des émissions de la sources trafic maritime et de leurs impacts. Ces données d'émissions restent néanmoins essentielles pour envisager des scénarios de réduction ou évaluer des actions de remédiation. L'amélioration des inventaires d'émissions constituent l'élément clé en particulier en termes de spéciation chimique et d'évolution temporelle des émissions. Des projets font suite à cette étude en proposant une extension à d'autres zones portuaires afin d'améliorer la représentativité des facteurs d'émissions en considérant différents contextes portuaires (type et densité de navires), environnementaux et climatologiques. En outre, de nouvelles méthodologies pourront être testées pour mieux documenter l'évolution temporelles des émissions sur la base de l'identification de la position et de la typologie des navires. Ces nouvelles informations en temps quasi-réel constitueront des apports nouveaux pour améliorer les méthodologies déployées dans cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aakko-Saksa, P., Murtonen, timo, Vesala, H., Koponen, P., Nyyssönen, S., Puustinen, H., Lehtoranta, K., Timonen, H., Teinilä, K., Hillamo, R., Karjalainen, P., Kuittinen, N., Simonen, P., Rönkkö, T., Keskinen, J., Saukko, E., Tutuiany, M., Fischerleitner, R., Pirjola, L., Brunila, O.-P., Hämäläinen, E., 2016. Black carbon measurements using different marine fuels: 28th CIMAC World Congress. CIMAC Technical Paper Database.
- Aakko-Saksa, P.T., Lehtoranta, K., Kuittinen, N., Järvinen, A., Jalkanen, J.-P., Johnson, K., Jung, H., Ntziachristos, L., Gagné, S., Takahashi, C., Karjalainen, P., Rönkkö, T., Timonen, H., 2023. Reduction in greenhouse gas and other emissions from ship engines: Current trends and future options. *Progress in Energy and Combustion Science* 94, 101055. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101055>
- Aakko-Saksa, P.T., Westerholm, M., Pettinen, R., Söderström, C., Roslund, P., Piimäkorpi, P., Koponen, P., Murtonen, T., Niinistö, M., Tunér, M., Ellis, J., 2019. Renewable Methanol with Ignition Improver Additive for Diesel Engines. *Energy Fuels* 34, 379–388. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02654>
- Adotey, E.K., Burkutova, L., Tastanova, L., Bekeshev, A., Balanay, M.P., Sabanov, S., Rule, A.M., Hopke, P.K., Amouei Torkmahalleh, M., 2022. Quantification and the sources identification of total and insoluble hexavalent chromium in ambient PM: A case study of Aktobe, Kazakhstan. *Chemosphere* 307, 136057. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136057>
- Agrawal, H., Malloy, Q.G.J., Welch, W.A., Wayne Miller, J., Cocker, D.R., 2008a. In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel. *Atmospheric Environment* 42, 5504–5510. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.053>
- Agrawal, H., Welch, W.A., Henningsen, S., Miller, J.W., Cocker III, D.R., 2010. Emissions from main propulsion engine on container ship at sea. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115. <https://doi.org/10.1029/2009JD013346>
- Agrawal, H., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker, D.R., 2008b. Emission Measurements from a Crude Oil Tanker at Sea. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7098–7103. <https://doi.org/10.1021/es703102y>
- AirPaca, 2017. Impact des émissions du transport maritime sur la qualité de l'air des zones portuaires.
- Alanen, J., Isotalo, M., Kuittinen, N., Simonen, P., Martikainen, S., Kuuluvainen, H., Honkanen, M., Lehtoranta, K., Nyyssönen, S., Vesala, H., Timonen, H., Aurela, M., Keskinen, J., Rönkkö, T., 2020. Physical Characteristics of Particle Emissions from a Medium Speed Ship Engine Fueled with Natural Gas and Low-Sulfur Liquid Fuels. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06460>
- Amato, F., Hopke, P.K., 2012. Source apportionment of the ambient PM_{2.5} across St. Louis using constrained positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 46, 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.062>
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF₂. *Atmospheric Environment* 43, 2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>
- Anderson, M., Salo, K., Fridell, E., 2015a. Particle- and Gaseous Emissions from an LNG Powered Ship. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12568–12575. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02678>
- Anderson, M., Salo, K., Hallquist, Å.M., Fridell, E., 2015b. Characterization of particles from a marine engine operating at low loads. *Atmospheric Environment* 101, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.009>
- AtmoSud, 2023. Emission factor for maritime transport considered in 2021 in Marseille by the Regional Network for Air Quality Monitoring of Provence-Alpes-Côte-d'Azur. Personal exchange.
- Ausmeel, S., Eriksson, A., Ahlberg, E., Kristensson, A., 2019. Methods for identifying aged ship plumes and estimating contribution to aerosol exposure downwind of shipping lanes. *Atmospheric Measurement Techniques* 12, 4479–4493. <https://doi.org/10.5194/amt-12-4479-2019>
- Bai, C., Li, Y., Liu, B., Zhang, Z., Wu, P., 2020. Gaseous Emissions from a Seagoing Ship under Different Operating Conditions in the Coastal Region of China. *Atmosphere* 11, 305. <https://doi.org/10.3390/atmos11030305>
- Belis, C.A., Favez, O., Mircea, M., Diapouli, E., Manousakas, M.-I., Vratolis, S., Gilardoni, S., Paglione, M., Decesari, S., Mocnik, G., Mooibroek, D., Salvador, P., Takahama, S., Vecchi, R., Paatero, P., European Commission, Joint Research Centre, 2019. European guide on air pollution source apportionment with receptor models: revised version 2019.
- Boikos, C., Rapkos, N., Ioannidis, G., Oppo, S., Armengaud, A., Siamidis, P., Tsegas, G., Ntziachristos, L., 2024. Factors affecting pedestrian-level ship pollution in port areas: CFD in the service of policy-making. *Building and Environment* 258, 111594. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2024.111594>
- Cames, M., Graichen, J., Siemons, A., Cook, V., 2015. Emission Reduction Targets for International Aviation and Shipping | Policy Commons (No. IP/A/ENVI/2015-11).
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J.G., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment:

- ME-2 application to aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric Measurement Techniques* 6, 3649–3661. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>
- Canonaco, F., Tobler, A., Chen, G., Sosedova, Y., Slowik, J.G., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., El Haddad, I., Crippa, M., Huang, R.-J., Furger, M., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2021. A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: application to 1 year of organic aerosol data. *Atmospheric Measurement Techniques* 14, 923–943. <https://doi.org/10.5194/amt-14-923-2021>
- Celik, S., Drewnick, F., Fachinger, F., Brooks, J., Darbyshire, E., Coe, H., Paris, J.-D., Eger, P.G., Schuladen, J., Tadic, I., Friedrich, N., Dienhart, D., Hottmann, B., Fischer, H., Crowley, J.N., Harder, H., Borrmann, S., 2020. Influence of vessel characteristics and atmospheric processes on the gas and particle phase of ship emission plumes: in situ measurements in the Mediterranean Sea and around the Arabian Peninsula. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 4713–4734. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4713-2020>
- Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., McCurdy, M., 2015. Chemical Characterization of Exhaust Emissions from Selected Canadian Marine Vessels: The Case of Trace Metals and Lanthanoids. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5220–5226. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00127>
- Chazeau, B., 2021. Phénoménologie, sources et dynamique de la pollution atmosphérique par les particules fines: observatoire de Marseille (These de doctorat). Aix-Marseille.
- Chazeau, B., El Haddad, I., Canonaco, F., Temime-Roussel, B., D’Anna, B., Gille, G., Mesbah, B., Prévôt, A.S.H., Wortham, H., Marchand, N., 2022. Organic aerosol source apportionment by using rolling positive matrix factorization: Application to a Mediterranean coastal city. *Atmospheric Environment: X* 14, 100176. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100176>
- Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Gille, G., Mesbah, B., D’Anna, B., Wortham, H., Marchand, N., 2021. Measurement report: Fourteen months of real-time characterisation of the submicronic aerosol and its atmospheric dynamics at the Marseille–Longchamp supersite. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 7293–7319. <https://doi.org/10.5194/acp-21-7293-2021>
- Chrit, M., Sartelet, K., Sciare, J., Pey, J., Nicolas, J.B., Marchand, N., Freney, E., Sellegri, K., Beekmann, M., Dulac, F., 2018. Aerosol sources in the western Mediterranean during summertime: a model-based approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 9631–9659. <https://doi.org/10.5194/acp-18-9631-2018>
- Chu-Van, T., Ristovski, Z., Pourkhesalian, A.M., Rainey, T., Garaniya, V., Abbassi, R., Jahangiri, S., Enshaei, H., Kam, U.-S., Kimball, R., Yang, L., Zare, A., Bartlett, H., Brown, R.J., 2018. On-board measurements of particle and gaseous emissions from a large cargo vessel at different operating conditions. *Environmental Pollution* 237, 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.008>
- Comer, B., Olmer, N., Mao, X., Roy, B., Rutherford, D., 2017. Black Carbon Emissions and Fuel Use in Global Shipping 2015.
- Contini, D., Gambaro, A., Donato, A., Cescon, P., Cesari, D., Merico, E., Belosi, F., Citron, M., 2015. Inter-annual trend of the primary contribution of ship emissions to PM_{2.5} concentrations in Venice (Italy): Efficiency of emissions mitigation strategies. *Atmospheric Environment* 102, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.065>
- Cooper, D.A., 2001. Exhaust emissions from high speed passenger ferries. *Atmospheric Environment* 35, 4189–4200. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00192-3)
- Cooper, D.A., Peterson, K., Simpson, D., 1996. Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak-Kattegat-Öresund region. *Atmospheric Environment* 30, 2463–2473. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00494-7](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00494-7)
- Corbett, J.J., Winebrake, J.J., Green, E.H., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A., 2007. Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. *Environmental Science & Technology* 41, 8512–8518. <https://doi.org/10.1021/es071686z>
- Corbin, J.C., Peng, W., Yang, J., Sommer, D.E., Trivanovic, U., Kirchen, P., Miller, J.W., Rogak, S., Cocker, D.R., Smallwood, G.J., Lobo, P., Gagné, S., 2020. Characterization of particulate matter emitted by a marine engine operated with liquefied natural gas and diesel fuels. *Atmospheric Environment* 220, 117030. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117030>
- Dalsøren, S.B., Eide, M.S., Endresen, Ø., Mjelde, A., Gravir, G., Isaksen, I.S.A., 2009. Update on emissions and environmental impacts from the international fleet of ships: the contribution from major ship types and ports. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2171–2194. <https://doi.org/10.5194/acp-9-2171-2009>
- De Meyer, P., Maes, F., Volckaert, A., 2008. Emissions from international shipping in the Belgian part of the North Sea and the Belgian seaports. *Atmospheric Environment* 42, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.06.059>
- Diesch, J.-M., Drewnick, F., Klimach, T., Borrmann, S., 2013. Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 3603–3618. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3603-2013>
- Dufresne, M., 2022a. Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille (phdthesis). Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai.
- Dufresne, M., 2022b. Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille (PhD Thesis).

- Eger, P., Mathes, T., Zavarsky, A., Duester, L., 2023. Measurement report: Inland ship emissions and their contribution to NO_x and ultrafine particle concentrations at the Rhine. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23, 8769–8788. <https://doi.org/10.5194/acp-23-8769-2023>
- Fossum, K.N., Lin, C., O'Sullivan, N., Lei, L., Hellebust, S., Ceburnis, D., Afzal, A., Tremper, A., Green, D., Jain, S., Byčenkienė, S., O'Dowd, C., Wenger, J., Ovadnevaite, J., 2024. Two distinct ship emission profiles for organic-sulfate source apportionment of PM in sulfur emission control areas. *EGU sphere* 1–26. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-1262>
- Fridell, E., Salo, K., 2016. Measurements of abatement of particles and exhaust gases in a marine gas scrubber. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment* 230, 154–162. <https://doi.org/10.1177/1475090214543716>
- Fridell, E., Steen, E., Peterson, K., 2008. Primary particles in ship emissions. *Atmospheric Environment* 42, 1160–1168. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.042>
- González, Y., Rodríguez, S., Guerra García, J.C., Trujillo, J.L., García, R., 2011. Ultrafine particles pollution in urban coastal air due to ship emissions. *Atmospheric Environment* 45, 4907–4914. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.002>
- Grigoriadis, A., Mamarikas, S., Ioannidis, I., Majamäki, E., Jalkanen, J.-P., Ntziachristos, L., 2021. Development of exhaust emission factors for vessels: A review and meta-analysis of available data. *Atmospheric Environment: X* 12, 100142. <https://doi.org/10.1016/j.aeoa.2021.100142>
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>
- Guo, Q., Hu, M., Guo, S., Wu, Z., Peng, J., Wu, Y., 2017. The variability in the relationship between black carbon and carbon monoxide over the eastern coast of China: BC aging during transport. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 10395–10403. <https://doi.org/10.5194/acp-17-10395-2017>
- Gysel, N.R., Welch, W.A., Johnson, K., Miller, W., Cocker, D.R.I., 2017. Detailed Analysis of Criteria and Particle Emissions from a Very Large Crude Carrier Using a Novel ECA Fuel. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1868–1875. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02577>
- Healy, R.M., O'Connor, I.P., Hellebust, S., Allan, A., Sodeau, J.R., Wenger, J.C., 2009. Characterisation of single particles from in-port ship emissions. *Atmospheric Environment* 43, 6408–6414. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.039>
- Hu, Y., Li, Z., Wang, L., Zhu, H., Chen, L., Guo, X., An, C., Jiang, Y., Liu, A., 2019. Emission Factors of NO_x, SO₂, PM and VOCs in Pharmaceuticals, Brick and Food Industries in Shanxi, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 19, 1784–1797. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.06.0304>
- Huang, C., Hu, Q., Wang, Hanyu, Qiao, L., Jing, S., Wang, Hongli, Zhou, M., Zhu, S., Ma, Y., Lou, S., Li, L., Tao, S., Li, Y., Lou, D., 2018. Emission factors of particulate and gaseous compounds from a large cargo vessel operated under real-world conditions. *Environmental Pollution* 242, 667–674. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.036>
- IMO, 2020. Fourth IMO Greenhouse Gas Study. IMO.
- Jaeglé, L., Quinn, P.K., Bates, T.S., Alexander, B., Lin, J.-T., 2011. Global distribution of sea salt aerosols: new constraints from in situ and remote sensing observations. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3137–3157. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3137-2011>
- Jeong, S., Bendl, J., Saraji-Bozorgzad, M., Käfer, U., Etzien, U., Schade, J., Bauer, M., Jakobi, G., Orasche, J., Fisch, K., Cwierz, P.P., Rüger, C.P., Czech, H., Karg, E., Heyen, G., Krausnick, M., Geissler, A., Geipel, C., Streibel, T., Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Schulz-Bull, D.E., Buchholz, B., Adam, T., Zimmermann, R., 2023. Aerosol emissions from a marine diesel engine running on different fuels and effects of exhaust gas cleaning measures. *Environmental Pollution* 316, 120526. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120526>
- Ježek, I., Drinovec, L., Ferrero, L., Carrero, M., Močnik, G., 2015. Determination of car on-road black carbon and particle number emission factors and comparison between mobile and stationary measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 43–55. <https://doi.org/10.5194/amt-8-43-2015>
- Jiang, H., Peng, D., Wang, Y., Fu, M., 2021. Comparison of Inland Ship Emission Results from a Real-World Test and an AIS-Based Model. *Atmosphere* 12, 1611. <https://doi.org/10.3390/atmos12121611>
- Karl, M., Pirjola, L., Karppinen, A., Jalkanen, J.-P., Ramacher, M.O.P., Kukkonen, J., 2020. Modeling of the Concentrations of Ultrafine Particles in the Plumes of Ships in the Vicinity of Major Harbors. *IJERPH* 17, 777. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030777>
- Karl, M., Ramacher, M.O.P., Oppo, S., Lanzi, L., Majamäki, E., Jalkanen, J.-P., Lanzafame, G.M., Temime-Roussel, B., Le Berre, L., D'Anna, B., 2023. Measurement and Modeling of Ship-Related Ultrafine Particles and Secondary Organic Aerosols in a Mediterranean Port City. *Toxics* 11, 771. <https://doi.org/10.3390/toxics11090771>
- Knudsen, B., Lallana, A.L., Ledermann, L., 2022. NO_x emission from ships in Danish waters: assessment of current emission levels and potential enforcement models. Danish Environmental Protection Agency.
- Krause, K., Wittrock, F., Richter, A., Busch, D., Bergen, A., Burrows, J.P., Freitag, S., Halbherr, O., 2023. Determination of NO_x emission rates of inland ships from onshore measurements. *Atmospheric Measurement Techniques* 16, 1767–1787. <https://doi.org/10.5194/amt-16-1767-2023>

- Kuittinen, N., Jalkanen, J.-P., Alanen, J., Ntziachristos, L., Hannuniemi, H., Johansson, L., Karjalainen, P., Saukko, E., Isotalo, M., Aakko-Saksa, P., Lehtoranta, K., Keskinen, J., Simonen, P., Saarikoski, S., Asmi, E., Laurila, T., Hillamo, R., Mylläri, F., Lihavainen, H., Timonen, H., Rönkkö, T., 2021. Shipping Remains a Globally Significant Source of Anthropogenic PN Emissions Even after 2020 Sulfur Regulation. *Environ. Sci. Technol.* 55, 129–138. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03627>
- Lack, D.A., Corbett, J.J., 2012. Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 3985–4000. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3985-2012>
- Lack, D.A., Corbett, J.J., Onasch, T., Lerner, B., Massoli, P., Quinn, P.K., Bates, T.S., Covert, D.S., Coffman, D., Sierau, B., Herndon, S., Allan, J., Baynard, T., Lovejoy, E., Ravishankara, A.R., Williams, E., 2009. Particulate emissions from commercial shipping: Chemical, physical, and optical properties. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JD011300>
- Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M.N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., Prevot, A.S.H., 2008. Source Attribution of Submicron Organic Aerosols during Wintertime Inversions by Advanced Factor Analysis of Aerosol Mass Spectra. *Environ. Sci. Technol.* 42, 214–220. <https://doi.org/10.1021/es0707207>
- Lanzafame, G.M., Le Berre, L., Temime-Roussel, B., D'Anna, B., Pauli Simonen, M., Miiikka Dal Maso, Åsa M. Hallquist, Johan Mellqvist, 2022. SCIPPER PROJECT D3.4 – Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations (No. SCIPPER Project D3.4). Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece.
- Latarche, M. (Ed.), 2021. *Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines (Tenth Edition)*. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102748-6.00008-6>
- Lauenburg, M., Karl, M., Matthias, V., Quante, M., Ramacher, M., 2021. City Scale Modeling of Ultrafine Particles in Urban Areas with Special Focus on Passenger Ferryboat Emission Impact. *Toxics* 10, 3. <https://doi.org/10.3390/toxics10010003>
- Le Berre, L., 2022. Evolution physique et chimique des particules fines produites par le trafic maritime en zone portuaire et en champs proche (No. Rapport d'avancement 3). ADEME - LCE, Marseille.
- Le Berre, L., In prep. Caractérisation physique et chimique des émissions générées par le trafic maritime en zone portuaire et en champ proche.
- Le Berre, L., Brice Temime-Roussel, Grazia Maria Lanzafame, Barbara D'Anna, Nicolas Marchand, Stéphane Sauvage, Liselotte Tinel, Thierry Leonardis, Joel Ferreira de Brito, Alexandre Armengaud, Grégory Gille, Ludovic Lanzi, Romain Bourjot, Henri Wortham, In prep. Physical and chemical composition of ship emissions since fuel sulphur content reduction: in situ measurements in a Mediterranean Port City.
- Lehtoranta, K., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Vesala, H., Kuittinen, N., Rönkkö, T., Ntziachristos, L., Karjalainen, P., Timonen, H., Teinilä, K., 2019. Particle and Gaseous Emissions from Marine Engines Utilizing Various Fuels and Aftertreatment Systems: 29th CIMAC World Congress on Combustion Engine. CIMAC Technical Paper Database.
- Lin, Z., Fan, X., Chen, G., Hong, Y., Li, M., Xu, L., Hu, B., Yang, C., Chen, Y., Shao, Z., Chen, J., 2024. Sources appointment and health risks of PM_{2.5}-bound trace elements in a coastal city of southeastern China. *Journal of Environmental Sciences* 138, 561–571. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.03.009>
- Manousakas, M., Furger, M., Daellenbach, K.R., Canonaco, F., Chen, G., Tobler, A., Rai, P., Qi, L., Tremper, A.H., Green, D., Hueglin, C., Slowik, J.G., El Haddad, I., Prevot, A.S.H., 2022. Source identification of the elemental fraction of particulate matter using size segregated, highly time-resolved data and an optimized source apportionment approach. *Atmospheric Environment: X* 14, 100165. <https://doi.org/10.1016/j.aeao.2022.100165>
- MarineTraffic, 2021. MarineTraffic [WWW Document]. MarineTraffic: Global Ship Tracking Intelligence | AIS Marine Traffic. URL <https://www.marinetraffic.com/en/ais/home/centerx:-12.0/centery:25.0/zoom:4> (accessed 12.31.21).
- Marques, B., Kostenidou, E., Valiente, A.M., Vansevenant, B., Sarica, T., Fine, L., Temime-Roussel, B., Tassel, P., Perret, P., Liu, Y., Sartelet, K., Ferronato, C., D'Anna, B., 2022. Detailed Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds in Exhaust Emissions from Diesel and Gasoline Euro 5 Vehicles Using Online and Offline Measurements. *Toxics* 10, 184. <https://doi.org/10.3390/toxics10040184>
- Marseille Fos Port, 2023. Annual report 2022. Marseille Fos Port, Marseille.
- Marseille Fos Port, 2022. GPMM ship calls dataset: 2018-2021.
- McCaffery, C., Zhu, H., Karavalakis, G., Durbin, T.D., Miller, J.W., Johnson, K.C., 2021. Sources of air pollutants from a Tier 2 ocean-going container vessel: Main engine, auxiliary engine, and auxiliary boiler. *Atmospheric Environment* 245, 118023. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118023>
- MED Maritime Integrated projets, 2015. CAIMANs - Air quality impact and green house gases assessment for cruise ans passengers ships. MED Maritime integrated projects.
- MED Maritime Integrated projets, 2012a. APICE - Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions - Source Contribution Analysis (No. WP 4.4). MED Maritime integrated projects.

- MED Maritime Integrated projets, 2012b. APICE - Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions - Intercomparison campaign (No. WP 3.4). MED Maritime integrated projects.
- MED Maritime Integrated projets, 2012c. APICE - Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions - Assessment of air emissions sources in the Port of Marseille and future scenario (No. WP 5.2). MED Maritime integrated projects.
- MED Maritime Integrated projets, 2012d. APICE - Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions - Air Quality Status in Barcelona, Marseille, Genoa, Venice and Thessaloniki (No. WP 3.2). MED Maritime integrated projects.
- Merico, E., Conte, M., Grasso, F.M., Cesari, D., Gambaro, A., Morabito, E., Gregoris, E., Orlando, S., Alebić-Juretić, A., Zubak, V., Mifka, B., Contini, D., 2020. Comparison of the impact of ships to size-segregated particle concentrations in two harbour cities of northern Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 266, 115175. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115175>
- Moldanová, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska, A., Tishkova, V., Demirdjian, B., Joulie, S., Bladt, H., Ivleva, N.P., Niessner, R., 2013. Physical and chemical characterisation of PM emissions from two ships operating in European Emission Control Areas. *Atmospheric Measurement Techniques* 6, 3577–3596. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3577-2013>
- Murphy, S.M., Agrawal, H., Sorooshian, A., Padró, L.T., Gates, H., Hersey, S., Welch, W.A., Jung, H., Miller, J.W., Cocker, D.R.I., Nenes, A., Jonsson, H.H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2009. Comprehensive Simultaneous Shipboard and Airborne Characterization of Exhaust from a Modern Container Ship at Sea. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4626–4640. <https://doi.org/10.1021/es802413j>
- Norris, G.A., Vedantham, R., Duvall, R., 2007. EPA Unmix 6.0 Fundamentals & User Guide (User guide No. EPA/600/R-07/089). US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Oeder, S., Kanashova, T., Sippula, O., Sapcariu, S.C., Streibel, T., Arteaga-Salas, J.M., Passig, J., Dilger, M., Paur, H.-R., Schlager, C., Mülhopt, S., Diabaté, S., Weiss, C., Stengel, B., Rabe, R., Harndorf, H., Torvela, T., Jokiniemi, J.K., Hirvonen, M.-R., Schmidt-Weber, C., Traidl-Hoffmann, C., Bérubé, K.A., Włodarczyk, A.J., Prytherch, Z., Michalke, B., Krebs, T., Prévôt, A.S.H., Kelbg, M., Tiggesbäumker, J., Karg, E., Jakobi, G., Scholtes, S., Schnelle-Kreis, J., Lintelmann, J., Matuschek, G., Sklorz, M., Klingbeil, S., Orasche, J., Richthammer, P., Müller, L., Elsasser, M., Reda, A., Gröger, T., Weggler, B., Schwemer, T., Czech, H., Rüger, C.P., Abbaszade, G., Radischat, C., Hiller, K., Buters, J.T.M., Dittmar, G., Zimmermann, R., 2015. Particulate Matter from Both Heavy Fuel Oil and Diesel Fuel Shipping Emissions Show Strong Biological Effects on Human Lung Cells at Realistic and Comparable In Vitro Exposure Conditions. *PLOS ONE* 10, e0126536. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0126536>
- Paatero, P., 1999. The Multilinear Engine: A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. *Journal of Computational and Graphical Statistics* 8, 854–888. <https://doi.org/10.2307/1390831>
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23–35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5)
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2009. Rotational tools for factor analytic models. *Journal of Chemometrics* 23, 91–100. <https://doi.org/10.1002/cem.1197>
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta, Papers presented at the 8th International Conference on Chemometrics and Analytical Chemistry* 490, 277–289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4)
- Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.-H., Ramadan, Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Fourth International Conference on Environ metrics and Chemometrics held in Las Vegas, NV, USA, 18-20 September 2000* 60, 253–264. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00200-3)
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Pairaud, I.L., Gatti, J., Bensoussan, N., Verney, R., Garreau, P., 2011. Hydrology and circulation in a coastal area off Marseille: Validation of a nested 3D model with observations. *Journal of Marine Systems*, 41st International Liege Colloquium on Ocean Dynamics"Science based management of the coastal waters 88, 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.02.010>
- Peng, W., Yang, J., Corbin, J., Trivanovic, U., Lobo, P., Kirchen, P., Rogak, S., Gagné, S., Miller, J.W., Cocker, D., 2020. Comprehensive analysis of the air quality impacts of switching a marine vessel from diesel fuel to natural gas. *Environmental Pollution* 266, 115404. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115404>
- Petzold, A., Lauer, P., Fritsche, U., Hasselbach, J., Lichtenstern, M., Schlager, H., Fleischer, F., 2011. Operation of Marine Diesel Engines on Biogenic Fuels: Modification of Emissions and Resulting Climate Effects. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10394–10400. <https://doi.org/10.1021/es2021439>
- Pham, C.-T., Ly, B.-T., Nghiem, T.-D., Pham, T.H.-P., Minh, N.-T., Tang, N., Hayakawa, K., Toriba, A., 2021. Emission factors of selected air pollutants from rice straw burning in Hanoi, Vietnam. *Air Qual Atmos Health* 14, 1757–1771. <https://doi.org/10.1007/s11869-021-01050-6>

- Phillips-Smith, C., Jeong, C.-H., Healy, R.M., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., Brook, J.R., Evans, G., 2017. Sources of particulate matter components in the Athabasca oil sands region: investigation through a comparison of trace element measurement methodologies. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 9435–9449. <https://doi.org/10.5194/acp-17-9435-2017>
- Pirjola, L., Pajunoja, A., Walden, J., Jalkanen, J.-P., Rönkkö, T., Kousa, A., Koskentalo, T., 2014. Mobile measurements of ship emissions in two harbour areas in Finland. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 149–161. <https://doi.org/10.5194/amt-7-149-2014>
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103, 19045–19057. <https://doi.org/10.1029/98JD01212>
- Rai, P., Furger, M., El Haddad, I., Kumar, V., Wang, L., Singh, A., Dixit, K., Bhattu, D., Petit, J.-E., Ganguly, D., Rastogi, N., Baltensperger, U., Tripathi, S.N., Slowik, J.G., Prévôt, A.S.H., 2020a. Real-time measurement and source apportionment of elements in Delhi's atmosphere. *Science of The Total Environment* 742, 140332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140332>
- Rai, P., Furger, M., Slowik, J.G., Canonaco, F., Fröhlich, R., Hüglin, C., Minguillón, M.C., Petterson, K., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2020b. Source apportionment of highly time-resolved elements during a firework episode from a rural freeway site in Switzerland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 1657–1674. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1657-2020>
- Rai, P., Furger, M., Slowik, J.G., Zhong, H., Tong, Y., Wang, L., Duan, J., Gu, Y., Qi, L., Huang, R.-J., Cao, J., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2021. Characteristics and sources of hourly elements in PM10 and PM2.5 during wintertime in Beijing. *Environmental Pollution* 278, 116865. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116865>
- Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V., 2007. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. *Journal of the Air & Waste Management Association* 57, 146–154. <https://doi.org/10.1080/10473289.2007.10465319>
- Rojas-Lemus, M., López-Valdez, N., Bizarro-Nevarés, P., González-Villalva, A., Ustarroz-Cano, M., Zepeda-Rodríguez, A., Pasos-Nájera, F., García-Peláez, I., Rivera-Fernández, N., Fortoul, T.I., 2021. Toxic Effects of Inhaled Vanadium Attached to Particulate Matter: A Literature Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18, 8457. <https://doi.org/10.3390/ijerph18168457>
- Ryder, O.S., DeWinter, J.L., Brown, S.G., Hoffman, K., Frey, B., Mirzakhilili, A., 2020. Assessment of particulate toxic metals at an Environmental Justice community. *Atmospheric Environment: X* 6, 100070. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2020.100070>
- Sinha, P., Hobbs, P.V., Yokelson, R.J., Christian, T.J., Kirchstetter, T.W., Bruintjes, R., 2003. Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 37, 2139–2148. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00080-3)
- Sofiev, M., Winebrake, J.J., Johansson, L., Carr, E.W., Prank, M., Soares, J., Vira, J., Kouznetsov, R., Jalkanen, J.-P., Corbett, J.J., 2018. Cleaner fuels for ships provide public health benefits with climate tradeoffs. *Nature Communications* 9, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02774-9>
- Su, C.-P., Peng, X., Huang, X.-F., Zeng, L.-W., Cao, L.-M., Tang, M.-X., Chen, Y., Zhu, B., Wang, Y., He, L.-Y., 2020. Development and application of a mass closure PM_{2.5} composition online monitoring system. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 1–24. <https://doi.org/10.5194/amt-2020-77>
- Sugrue, R.A., Preble, C.V., Tarplin, A.G., Kirchstetter, T.W., 2022. In-Use Passenger Vessel Emission Rates of Black Carbon and Nitrogen Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 56, 7679–7686. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00435>
- Taketani, F., Miyakawa, T., Takigawa, M., Yamaguchi, M., Komazaki, Y., Mordovskoi, P., Takashima, H., Zhu, C., Nishino, S., Tohjima, Y., Kanaya, Y., 2022. Characteristics of atmospheric black carbon and other aerosol particles over the Arctic Ocean in early autumn 2016: Influence from biomass burning as assessed with observed microphysical properties and model simulations. *Science of The Total Environment* 848, 157671. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157671>
- Tauchi, M., Yamaji, K., Nakatsubo, R., Oshita, Y., Kawamoto, K., Itano, Y., Hayashi, M., Hiraki, T., Takaishi, Y., Futamura, A., 2022. Evaluation of the effect of Global Sulfur Cap 2020 on a Japanese inland sea area. *Case Studies on Transport Policy* 10, 785–794. <https://doi.org/10.1016/j.cstp.2022.02.006>
- Teinilä, K., Aakko-Saksa, P., Jalkanen, J.-P., Karjalainen, P., Bloss, M., Laakia, J., Saarikoski, S., Vesala, H., Pettinen, R., Koponen, P., Kuittinen, N., Piimäkorpi, P., Timonen, H., 2018. Effect of aftertreatment on ship particulate and gaseous components at ship exhaust. VTT Technical Research Centre of Finland.
- Tian, L., Ho, K., Louie, P.K.K., Qiu, H., Pun, V.C., Kan, H., Yu, I.T.S., Wong, T.W., 2013. Shipping emissions associated with increased cardiovascular hospitalizations. *Atmospheric Environment* 74, 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.014>
- Timonen, H., Aakko-Saksa, P., Kuittinen, N., Karjalainen, P., Murtonen, T., Lehtoranta, K., Vesala, H., Bloss, M., Saarikoski, S., Koponen, P., Piimäkorpi, P., Rönkkö, T., 2017. Black carbon measurement validation onboard (SEAEFFECTS BC WP2), VTT Research Report. VTT Technical Research Centre of Finland.

- Timonen, H., Kimmo Teinilä, Luis M. F. Barreira, Sanna Saarikoski, Pauli Simonen, Miikka Dal Maso, Jorma Keskinen, Joni Kalliokoski, Jana Moldonova, Håkan Salberg, Luca Merelli, Barbara D'Anna, Brice Temime-Roussel, Grazia Maria Lanzafame, Johan Mellqvist, Jorma Keskinen, Jonathan Weisheit, Erik Fridell, 2022. SCIPPER PROJECT D3.3 – Ship on-board emissions characterisation (No. SCIPPER Project D3.3). Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece.
- Toscano, D., Murena, F., Quaranta, F., Mocerino, L., 2022. Impact of ship emissions at a high receptor point in the port of Naples. *Atmospheric Environment* 286, 119253. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119253>
- Troussier, F., Locoge, N., Galloo, J.C., 2005. SOURCE APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN 3 FRENCH SITES BY DESCRIPTIVE ANALYSES AND RECEPTOR MODELLING. Presented at the Third International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, Istanbul, Turkey, p. 10.
- UNCTAD, 2022. Review of maritime transport 2021. United Nations, Geneva.
- Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D.C., 2014. Conditional bivariate probability function for source identification. *Environmental Modelling & Software* 59, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>
- Van Roy, W., Van Nieuwenhove, A., Scheldeman, K., Van Roozendaal, B., Schallier, R., Mellqvist, J., Maes, F., 2022. Measurement of Sulfur-Dioxide Emissions from Ocean-Going Vessels in Belgium Using Novel Techniques. *Atmosphere* 13, 1756. <https://doi.org/10.3390/atmos13111756>
- Viana, M., Rizza, V., Tobias, A., Carr, E., Corbett, J., Sofiev, M., Karanasiou, A., Buonanno, G., Fann, N., 2020. Estimated health impacts from maritime transport in the Mediterranean region and benefits from the use of cleaner fuels. *Environment International* 138, 105670. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105670>
- Visser, S., Slowik, J.G., Furger, M., Zotter, P., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Flechsig, U., Appel, K., Green, D.C., Tremper, A.H., Young, D.E., Williams, P.I., Allan, J.D., Coe, H., Williams, L.R., Mohr, C., Xu, L., Ng, N.L., Nemitz, E., Barlow, J.F., Halios, C.H., Fleming, Z.L., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during winter. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 11291–11309. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11291-2015>
- Vogt, J., Risk, D., Bourlon, E., Azetsu-Scott, K., Edinger, E.N., Sherwood, O.A., 2023. Sea-air methane flux estimates derived from marine surface observations and instantaneous atmospheric measurements in the northern Labrador Sea and Baffin Bay. *Biogeosciences* 20, 1773–1787. <https://doi.org/10.5194/bg-20-1773-2023>
- Vouitsis, I., Portugal, J., Kontses, A., Karlsson, H.L., Faria, M., Elihn, K., Juárez-Facio, A.T., Amato, F., Piña, B., Samaras, Z., 2023. Transport-related airborne nanoparticles: Sources, different aerosol modes, and their toxicity. *Atmospheric Environment* 301, 119698. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119698>
- Wang, Q., Qiao, L., Zhou, M., Zhu, S., Griffith, S., Li, L., Yu, J.Z., 2018. Source Apportionment of PM_{2.5} Using Hourly Measurements of Elemental Tracers and Major Constituents in an Urban Environment: Investigation of Time-Resolution Influence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 123, 5284–5300. <https://doi.org/10.1029/2017JD027877>
- Weber, T., Wiseman, N.A., Kock, A., 2019. Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters. *Nat Commun* 10, 4584. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7>
- Winnes, H., Fridell, E., Moldanová, J., 2020. Effects of Marine Exhaust Gas Scrubbers on Gas and Particle Emissions. *Journal of Marine Science and Engineering* 8, 299. <https://doi.org/10.3390/jmse8040299>
- Wu, Z., Zhang, Y., He, J., Chen, H., Huang, X., Wang, Y., Yu, X., Yang, W., Zhang, R., Zhu, M., Li, S., Fang, H., Zhang, Z., Wang, X., 2020. Dramatic increase in reactive volatile organic compound (VOC) emissions from ships at berth after implementing the fuel switch policy in the Pearl River Delta Emission Control Area. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 1887–1900. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1887-2020>
- Yu, G., Zhang, Y., Yang, F., He, B., Zhang, C., Zou, Z., Yang, X., Li, N., Chen, J., 2021. Dynamic Ni/V Ratio in the Ship-Emitted Particles Driven by Multiphase Fuel Oil Regulations in Coastal China. *Environ. Sci. Technol.* 55, 15031–15039. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02612>
- Zetterdahl, M., Moldanová, J., Pei, X., Pathak, R.K., Demirdjian, B., 2016. Impact of the 0.1% fuel sulfur content limit in SECA on particle and gaseous emissions from marine vessels. *Atmospheric Environment* 145, 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.022>
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Canagaratna, M., 2007. A Case Study of Urban Particle Acidity and Its Influence on Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3213–3219. <https://doi.org/10.1021/es061812j>
- Zhang, Z., Chau, P.Y.K., Lai, H.K., Wong, C.M., 2009. A review of effects of particulate matter-associated nickel and vanadium species on cardiovascular and respiratory systems. *International Journal of Environmental Health Research* 19, 175–185. <https://doi.org/10.1080/09603120802460392>
- Zhao, J., Zhang, Y., Yang, Z., Liu, Y., Peng, S., Hong, N., Hu, J., Wang, T., Mao, H., 2020. A comprehensive study of particulate and gaseous emissions characterization from an ocean-going cargo vessel under different operating conditions. *Atmospheric Environment* 223, 117286. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117286>

Zhou, X., Gao, J., Wang, T., Wu, W., Wang, W., 2009. Measurement of black carbon aerosols near two Chinese megacities and the implications for improving emission inventories. *Atmospheric Environment* 43, 3918–3924. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.062>

INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES

TABLEAUX

Tableau 1. Caractéristiques des domaines de simulations utilisé pour le modèle Polair3D-SSH.....	24
Tableau 2. Caractéristiques du domaine de modélisation PMSS.	25
Tableau 3: Moyenne des hauteurs de cheminées par type de navire pour les navires transitant en région Provence-Alpes-Côte d'Azur (Source : IHS Markit).....	26
Tableau 4. Caractéristiques des domaines utilisés dans le modèle météorologique WRF.	29
Tableau 5. : Score des modélisations des concentrations de PM _{2,5} à l'endroit de la station Phare et Balise (PEB) et Major et coefficients de correction testé. MSE Mean Squared Error: , RMSE: Root Mean Squared Error, NRMSE : Normalized Root Mean Squared Error, R ² : Correlation modélisation-mesure.....	31
Tableau 6. Fréquence de dépassement du 15 µg/m ³ des concentrations journalières de PM _{2,5} estimées par la mesure et la modélisation par 5 stations de mesure.	31
Tableau 7. Score des modélisations des concentrations de NO _x à l'endroit de la station Phares et Balises (PEB) et Major.....	32
Tableau 8. Taux de réussite de la modélisation PMSS des pics mesurés lors de la campagne PAREA, aux sites de Phares et Balises et la Major.....	35
Tableau 9. Scores statistiques des modélisations des concentrations avec Polair3D-SSH PinG. Observation (moyenne sur la période), Simulation (idem) et RMSE (Root Mean Square Error) sont exprimées en µg/m ³ . La MNBE (Mean Normalized Bias Error) et la corrélation (temporelle) sont exprimées en %	36
Tableau 10. Probabilité des 3 sites de mesures d'être sous le vent des principales zones d'émissions des navires lors de la campagne de mesures intensives 2021.....	38
Tableau 11. Distance moyenne estimée de l'impact des panaches modélisés en fonctions des espèces considérées.....	80
Tableau 12. Contribution des activités maritimes aux concentrations mensuelles de PM _{2,5} modélisées avec PMSS au point des sites de mesures en juin 2021	81
Tableau 13. Contribution moyennes, médianes, Percentiles 5 et 95 des facteurs identifiés sur PEB (en µg/m ³).....	85
Tableau 14. Instrumentation déployée lors de la campagne estivale « PAREA 2021 ».....	107
Tableau 15. Classification des catégories de navires selon leur importance.....	114
Tableau 16. Synthèse statistique des concentrations des 145 composés mesurés lors de la campagne « PAREA 2021 ».....	115
Tableau 17. Regroupement des catégories de navires pour l'étude des panaches identifiés.	121
Tableau 18. Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ».....	124
Tableau 19. Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) des panaches de navires identifiés selon la phase opérationnelle lors de la campagne « PAREA 2021 ».	125
Tableau 20. Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) de navires retrouvés dans la littérature en fonction du type de carburant employé. Les valeurs indiquées sont : moyenne ± l'écart-type (nombre de EF pris en compte).....	129
Tableau 21. Eléments de littérature pris en compte dans le Tableau 19 selon les composés.	131
Tableau 22. Synthèse des facteurs d'émission (EF) employés dans les modélisations de dispersion des panaches de navires du chapitre 3.3 ou dans les modélisations réalisées, par l'Association agréée de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur, pour cartographier la pollution moyenne annuelle sur l'ensemble de son territoire (AtmoSud, 2023).	132

FIGURES

Figure 1.	Localisation des points de mesures de la campagne intensive « PAREA 2021 ».....	11
Figure 2.	Photographies de l’environnement des sites « Phares et Balises » (a), « Major » (b) et « Marseille – Longchamp » (c) lors de la campagne de mesures intensives 2021 (Le Berre, 2022).....	12
Figure 3.	Implantation des groupes de micro-capteurs (PM ₁₀ , PM _{2,5} , O ₃ , NO ₂) autour de la zone portuaire pendant la campagne intensive PAREA de juin 2021.	13
Figure 4.	Photos des implantations de capteurs autour de la zone portuaire de Marseille.	13
Figure 5.	Illustration des étapes de sélection des pics de pollution susceptibles d’être associés à un navire sur la base des concentrations des cinq principaux polluants associés aux émissions de navires – illustration basée sur les mesures réalisées le 04/06/2021 entre 03h30 et 05h30 sur le site PEB.	15
Figure 6.	Représentation schématique de la méthodologie employée pour sélectionner les panaches pouvant être attribués positivement à un seul navire ou à une seule catégorie de navires.....	16
Figure 7.	Illustration des étapes de sélection des panaches pouvant être positivement attribués à un seul navire ou à une seule catégorie de navires sur le site PEB.	16
Figure 8.	Illustration de l’outil développé pour le calcul des facteurs d’émission. (a) Illustration de l’interface (b) Illustration de la méthodologie employée pour quantifier les concentrations excédentaires de NO d’un panache identifié le 19/06/2024 entre 04:30 et 04:45 sur le site PEB.....	18
Figure 9.	Domaine de simulation utilisé pour le modèle Polair3D-SSH.....	24
Figure 10.	Domaine de modélisation PMSS représenté dans le cadre jaune et bâtiments considérés dans PMSS représentés en blanc.....	24
Figure 11.	Représentation des différentes phases de navigation.....	27
Figure 12.	Cartographie de la position des stations météorologiques dont les données ont été interpolées dans le modèle PMSS.....	28
Figure 13.	Cartographie des emprises spatiales des domaines utilisés dans le modèle météorologique WRF.....	29
Figure 14.	Représentation graphique des mesures de concentrations horaires de PM _{2,5} (à gauche) à la station Phare et Balise (PEB) et (à droite) à la station de MAJOR en fonction des concentrations horaires modélisées (en violet modélisation brute, en bleu modélisation corrigée) par PMSS au même point.	31
Figure 15.	Représentation graphique des mesures de concentrations horaires de NO _x (à gauche) à la station Phares et Balises (PEB) et (à droite) à la station de MAJOR en fonction des concentrations horaires modélisées (en violet modélisation brute, en bleu modélisation corrigée) par PMSS au même point.	32
Figure 16.	Concentrations de PM _{2,5} modélisées au site de Phare et Balise (haut) et à la Major (bas) en fonction des mesures de PM _{2,5} pendant des pics liés aux navires.	34
Figure 17.	Distribution des concentrations horaires (en µg/m ³) mesurées (à gauche pour chaque panneau) et simulées pour différents polluants en phase particulaire (suies, sulfate, ammonium, nitrate et composés organiques). Les limites horizontales des boîtes correspondent aux percentiles 10, 25, 50, 75 et 90.	37
Figure 18.	Distribution des concentrations horaires (en µg/m ³) mesurées (à gauche pour chaque panneau) et simulées pour différents polluants en phase gazeuse. Les limites horizontales des boîtes correspondent aux percentiles 10, 25, 50, 75 et 90.....	37
Figure 19.	Nombre cumulé de départs et d’arrivées de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de leur catégorie (à l’exclusion des pilotines, des navires de plaisance et des navettes de passagers) (Marine Traffic, 2021).	39
Figure 20.	Nombre cumulé d’arrivées (a) et de départs (b) de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de leur catégorie (à l’exclusion des pilotines, des navires de plaisance et des navettes de passagers) et de l’heure de la journée (Marine Traffic, 2021).....	40
Figure 21.	Evolution temporelle des principaux polluants lors de la campagne « PAREA 2021 » sur les sites de mesures implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c))....	42
Figure 22.	Evolution temporelle de la distribution granulométrique des particules lors de la campagne « PAREA 2021 » sur les sites de mesures implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)). L’axe des y correspond au diamètre des particules D _p en nm et la barre de couleur indique la concentration dN/dlogD _p (part.cm ⁻³).	43

Figure 23. Profils journaliers du monoxyde d'azote (NO), du Black Carbon (BC), des particules ultrafines et de leur diamètre moyen, du vanadium (V), du nickel (Ni), du dioxyde de soufre (SO ₂), des sulfate (SO ₄ ²⁻) et de l'aérosol organique (OA) lors de la campagne « PAREA 2021 » sur le site PEB.....	44
Figure 24. Graphiques de fonctions de probabilité conditionnelle bivariée (CBPF) mettant en évidence la localisation des sources générant les concentrations les plus élevées pour (a) le NO, (b) les PN, (c) le BC, (d) le V, (e) le Ni, (f) le SO ₂ , (g) le S042 – et (h) l'OA lors de la campagne « PAREA 2021 » sur les sites de PEB et MAJOR. L'axe radial indique la vitesse du vent en m/s, et la barre de couleur indique la probabilité qu'une espèce soit supérieure au 80 ^{ème} percentile du composé.....	45
Figure 25 : Concentrations en COV totaux (rouge), Hydrocarbonés non méthaniques (HCNM) totaux (bleu) et NO (noir) mesurés sur le site PEB lors de la campagne « PAREA 2021 ».....	46
Figure 26 : Concentration moyenne (en µg/m ³) et parts relatives des différentes familles de COV mesurées à PEB lors de la campagne « PAREA 2021 ».....	47
Figure 27 : Concentrations en COV (bleu) et en NO (noir) mesurées sur MRS-LCP lors de la campagne « PAREA 2021 ».....	47
Figure 28. Panache de navire détecté le 11/06/2021 sur le site PEB lors de la campagne « PAREA 2021 ». Evolution temporelle (a) des concentrations principaux polluants (b) de la distribution granulométrique des particules, (c) des concentrations d'une sélection de métaux et (d) des concentrations d'une sélection de COVNM mesurés à l'aide du PTR-ToF-MS.....	49
Figure 29. Distribution des facteurs d'émission (EF) des composés caractéristiques de la phase gazeuse exprimés en g.(kg fuel) ⁻¹ de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ». Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	51
Figure 30. Distribution (a) des ratios NO/NO _x et (b) des facteurs d'émission (EF) de NO _x en fonction de l'âge du panache exprimé en minute. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	53
Figure 31. Distribution des facteurs d'émission (EF) de NO _x en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	54
Figure 32. Distribution des facteurs d'émission (EF) de SO ₂ en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	55
Figure 33. Distribution des facteurs d'émission (EF) de CO en fonction de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.....	55
Figure 34. Contributions relatives des facteurs d'émission des composés caractérisant la phase gazeuse hors dioxyde de carbone en fonction de la phase opérationnelle des navires (navires de plaisance exclu car cette catégorie de navires n'est représentée que pour la phase gazeuse). Le chiffre en gras au-dessus de chaque diagramme en bâtons indique la valeur absolue du facteur d'émission total des composés étudiés en g/kg _{fuel} pour la phase opérationnelle considérée et N indique le nombre de panaches considérés.....	58
Figure 35. Distribution des facteurs d'émission (EF) des particules en nombre (PN) et en masse (PM ₁), exprimés respectivement en part.(kg fuel) ⁻¹ et en g.(kg fuel) ⁻¹ , de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ». Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème}	

	percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.....	59
Figure 36.	Distribution des facteurs d'émission (EF) (a) des PN et (b) des PM ₁ en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.....	60
Figure 37.	Distribution des facteurs d'émission (EF) (a) des PN et (b) des PM ₁ en fonction de la phase opérationnelle et de l'âge des panaches. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema	61
Figure 38.	Distribution des facteurs d'émission (EF) des composés caractéristiques de la phase particulaire exprimés en mg.(kg fuel) ⁻¹ de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ». Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	62
Figure 39.	Distribution des facteurs d'émission (EF) en fonction de la catégorie et de la phase opérationnelle des navires pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	65
Figure 40.	Distribution des facteurs d'émission (EF) en fonction de la phase opérationnelle et de l'âge des panaches pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	66
Figure 41.	Facteurs d'émission médians des navires pour les composés caractérisant la phase particulaire en fonction de la phase opérationnelle des navires. Le chiffre N indique le nombre de panaches considérés.....	67
Figure 42.	Corrélation entre NH ₄ mesuré et NH ₄ prédit permettant d'évaluer la balance ionique ou neutralisation de l'aérosol pour (a) les navires « à quai » et (b) les navires « en circulation » et/ou « en manœuvre » pendant (i) les périodes définissant le bruit de fond avant et après chaque panache et (ii) la durée des panaches (chaque point est coloré en fonction du facteur d'émission en sulfates du panache considéré).....	68
Figure 43.	Distribution granulométrique de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ».....	69
Figure 44.	Distribution granulométrique des panaches identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la phase opérationnelle (a) « à quai » et (b) « en navigation » et/ou « en manœuvre ».....	70
Figure 45.	Distribution des diamètres modaux des particules en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.....	71
Figure 46.	Profils d'émissions métaux de la source « navires » identifiés sur le site PEB lors de la campagne « PAREA 2021 » (a) Profil « navires en navigation » (b) Profil « spécifique à certaines catégories » et (c) Profil « moteurs auxiliaires ». Les barres colorées représentent la contribution massique relative de chaque métal dans le facteur considéré (axe des ordonnées gauche). Les points noirs indiquent la contribution	

	relative de chaque métal à la concentration massique totale de tous les facteurs pour ce métal (axe des ordonnées droit).....	72
Figure 47.	Roses de pollution des facteurs liés à (a) de la combustion et (b) de l'évaporation liées aux activités portuaires.....	73
Figure 48.	Empreinte chimique (a) de la source de combustion et (b) de la source des C8 aromatiques liées aux activités portuaires.....	74
Figure 49.	Empreinte chimique de la source émission lié au trafic maritime déterminée avec le PMF contraint par la série temporelle du NO.....	75
Figure 50.	Évolution temporelle des différentes sources PMF obtenues à partir de la base de données fine sur PEB après contrainte par NO. Les zones grises représentent les périodes pour lesquelles des panaches influençant PEB ont été identifiés.....	75
Figure 51.	Empreinte chimique de la source des C8 aromatiques liée aux activités portuaires avec une part de niveau de fond urbain sur MRS-LCP après contrainte du PMF via l'évolution temporelle du ratio entre le m,p-xylène et le toluène. La figure présente les 20 espèces les plus expliquée par la source.....	76
Figure 52.	Concentrations moyennes modélisées de NO ₂ (à gauche) et de PM _{2.5} (à droite) au sol (en µg/m ³).....	77
Figure 53.	Cartographie modélisée du nombre de dépassements de la limite OMS pour les PM _{2.5}	78
Figure 54.	Cartographie modélisée du nombre de dépassements de la limite de 50 µg/m ³ des concentrations horaires en juin 2021.....	78
Figure 55.	Composition chimique de plusieurs panaches de bateaux simulés (en haut) et composition chimique du fond associé à ces panaches.....	79
Figure 56.	Comparaison des compositions chimiques du panache « 1874_21_e » modélisé (gauche) et des relevés à PEB le 04/06 entre 6:20 et 7:00, durant le passage du panache « 1874_21_e », indiqué par les traits pointillé bleu (droite).....	80
Figure 57.	Cartographie modélisée de la contribution moyenne des navires (en µg/m ³) aux concentrations de PM _{2.5} en juin 2021.....	81
Figure 58.	Biais moyen et fractionnel des concentrations moyennes sur la période du 20/05 au 14/06 entre la simulation avec émission maritime et sans.....	83
Figure 59.	Contribution moyenne de la source « navires » relative aux ETM (a) en juin 2021 sur le site PEB (champs proche) et (b) durant l'été 2021 (juin à septembre) sur le site MRS-LCP (champs lointain).....	84
Figure 60.	Contribution moyenne absolues (en µg/m ³) et relatives des différentes sources sur les concentrations en COV mesurées à PEB en juin 2021.....	85
Figure 61.	Contribution moyenne des différentes sources de COV identifiées (en µg/m ³) en juin 2021 à MRS-LCP après contrainte du PMF.....	86
Figure 62.	Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.....	122
Figure 63.	Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire et des phases opérationnelles. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.....	122
Figure 64.	Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire et de la vitesse des navires (en nœuds). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.....	123
Figure 65.	Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire et de l'âge du panache (en minutes). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.....	123
Figure 66.	Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir les concentrations massiques de particules. (a) SMPS vs HR-ToF-AMS + MAAP sur le site PEB. (b) SMPS vs OPC sur le site PEB. (c) SMPS vs OPC sur le site MAJOR.....	134
Figure 67.	Profils journaliers du dioxyde de soufre (SO ₂) sur le site PEB (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (campagne exploratoire – septembre 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (campagne PAREA – juin 2021).....	135
Figure 68.	Distribution des facteurs d'émission (EF) de BC en fonction des réglementations Tier imposé par la convention MARPOL. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25 ^{ème} percentile (P25) et le 75 ^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10 ^{ème} percentile (P10) et le 90 ^{ème}	

	percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.	136
Figure 69.	Empreinte chimique (a) des navires en navigation, (b) spécifique à certaines catégories de navires (moteurs anciens), (c) des navires employant des combustibles plus raffinés ou leurs moteurs auxiliaires, (d) des activités anthropiques urbaines et (e) du niveau de fond local. Les barres colorées représentent la contribution massique relative de chaque métal dans le facteur considéré (axe des ordonnées gauche). Les points noirs indiquent la contribution relative de chaque métal à la concentration massique totale de tous les facteurs pour ce métal (axe des ordonnées droit).	137
Figure 70.	Empreinte chimique des sources (a) « navires », (b) « industries », (c) « industries 2 », (d) « remise en suspension de poussières », (e) « usure des pneus/freins » et (f) du niveau de fond régional. Les barres colorées représentent la contribution massique relative de chaque métal dans le facteur considéré (axe des ordonnées gauche). Les points noirs indiquent la contribution relative de chaque métal à la concentration massique totale de tous les facteurs pour ce métal (axe des ordonnées droit).	139
Figure 71 :	Empreinte chimique (a) et (b) des sources liées aux activités anthropiques urbaines et (c) de la source liée aux émissions marines.....	140
Figure 72 :	Empreinte chimique (a) de la source industrielle liée aux activités portuaires, (b) aux émissions marines, (c) à la combustion liée aux activités portuaires, (d) aux sources urbaines 1 et (e) 2 après PMF contraint avec le NO	141
Figure 73 :	Empreinte chimique (a) du niveau de fond urbain, (b) du trafic routier, (c) d'une source industrielle, (d) des émissions biogéniques et (e) de l'évaporation de carburant.....	142

SIGLES ET ACRONYMES

AASQA	Association Agrée de Surveillance de la Qualité de l'Air
ADEME	Agence de la transition écologique Française
Ag	Argent
AIS	Automatic Identification System
Al	Aluminium
As	Arsenic
AtmoSud	AASQA de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur
Au	Or
Ba	Barium
BC	Carbone suie (en anglais Black carbon)
Bi	Bismuth
Br	Brome
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Ce	Celenium
Cl	Chlore
Co	Cobalt
CORTEA	Connaissance et réduction des émissions de polluants dans l'air
COV	Composés Organiques Volatils
Cr	Chrome
Cs	Césium
Cu	Cuivre
ECA	Emission Control Area (ou en français zones de contrôle des émissions)
EF	Facteur d'émission
ETM	Eléments Traces Métalliques
Fe	Fer
Ga	Galium
Ge	Germanium
GPMM	Grand Port Maritime de Marseille
Hg	Mercure
I	Iode
IMO	International Maritime Organisation
In	Indium
K	Potassium
La	Lanthane
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
OA	Aérosol organique
NH ₄ ⁺	Ammonium
Ni	Nickel
NO	Monoxyde d'azote
NO ₂	Dioxyde d'azote
NO ₃ ⁻	Nitrate
NOX	Oxydes d'azote
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
P	Phosphore
PAREA	PARTicules fines en champs proche du tRAfic maritimE à Marseille

Pb	Plomb
Pd	Paladium
PMF	Positive Matrix Factorisation
PM10	Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm
PM2,5	Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm
PM1	Particule de diamètre aérodynamique inférieur à 1 µm
PN	Particle Number ou Nombre de particule
Pt	Platine
Rb	Rubidium
S	Soufre
Sb	Antimoine
Sc	Scandium
SCIPPER	Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations
Se	Selenium
Si	Silicium
Sn	Etain
SO ₂	Dioxyde de soufre
SO ₄ ²⁻	Sulfate
SO _x	Oxyde de soufre
Sr	Strontium
Te	Tellure
Ti	Titane
Tl	Thallium
V	Vanadium
Y	Yttrium
Zn	Zinc
Zr	Zirconium

ANNEXES

ANNEXE 1. INSTRUMENTATION DEPLOYEE LORS DE LA CAMPAGNE INTENSIVE PAREA DE JUIN 2021

Tableau 14. Instrumentation déployée lors de la campagne estivale « PAREA 2021 »

Measured Quantity	Instrument	Size Range	Flow	Detection Limit	Uncertainty	QA	Time resolution		
							PEB	MAJ	MRS-LCP
Particulate phase									
Particle Particle number	CPC TSI 3776 Condensation Particle Counter	2.5 nm – 3 µm	1.5 L.min ⁻¹	N/A	±10%	1 blanc de ligne par semaine	1 s		
	Envi CPC 200 Condensation Particle Counter	7 nm – 2.5 µm	0.9 L/min	N/A	±5%	1 blanc de ligne + 1 contrôles de débit		1 s	
	FIDAS 200 Optical Particle Counter based on light scattering cross section	180 nm – 18 µm	5 L.min ⁻¹	N/A	±10%	1 contrôle du zéro			1 min
Particle size distribution Particle number	OPC GRIMM 1.109 Optical Particle Counter based on light scattering cross section	0.25 µm – 32 µm (D _{opt})	1.2 L.min ⁻¹	N/A	±2%	1 blanc de ligne par semaine	1 min	1 min	
Particle size distribution Particle number	SMPS TSI 3936 with CPC 3775 - Classifier 3080 - Long DMA Scanning Mobility Particle Sizer based on electrical mobility	15 nm – 660 nm (D _{mob})	0.3 L.min ⁻¹	N/A	±√N/N	1 blanc de ligne par semaine	2 min		
	SMPS TSI 3936 with CPC 3776 - Classifier 3080 - Long DMA Scanning Mobility Particle Sizer based on electrical mobility	15 nm – 660 nm (D _{mob})	0.3 L.min ⁻¹	N/A	±√N/N	2 blancs de ligne		2 min	
	SMPS TSI 3938 with CPC 3752 - Classifier 3082 - Long DMA Scanning Mobility Particle Sizer based on electrical mobility	15 nm – 720 nm (D _{mob})	0.3 L.min ⁻¹	N/A	±√N/N	1 contrôle de débit			5 min
Particle Mass concentration	FIDAS 200 Optical Particle Counter based on light scattering cross section	1 – 2.5 – 10 µm	5 L.min ⁻¹	N/A	±10%	1 contrôle de débit + 1 contrôle mono dust			1 min
	BAM 1020 Beta-attenuation continuous particulate monitor	2.5 µm	16.7 L.min ⁻¹	4.8 µg.m ⁻³	±10%	1 contrôle de débit + 1 contrôle du zéro		1 h	
Black Carbon (BC) Particle mass concentration	MAAP 5012 Multi Angle Absorption Photometer	< 1 µm	1 m ³ .h ⁻¹	0.3 µg.m ⁻³	±10%	1 blanc de ligne par semaine	1 min		
	AE33 Aethalometer	< 1 µm	5 L.min ⁻¹	0.3 µg.m ⁻³	±10%	1 contrôle de débit + 1 blanc de ligne		1 min	1 min
Chemical Composition Particle mass concentration	HR-ToF-AMS Aerodyne High Resolution - Time of Flight - Aerosol Mass Spectrometer	30 nm – 600 nm (D _{aero})	0.08 L.min ⁻¹	≈0.005-0.05 µg.m ⁻³	±30%	1 blanc de ligne par semaine + 1 calibration	30 s		
	CHARON + PTR-ToF-MS Proton Transfert Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometer	125 nm – 1000 nm	0.50 L.min ⁻¹	20 ng.m ⁻³	±30%	Calibration et blanc toutes les 4 heures	5 s		
	ToF-ACSM Aerodyne Time-of-Flight Aerosol Chemical Speciation Monitor	< 1 µm	0.08 L.min ⁻¹	≈0.02 - 0.5 µg.m ⁻³	±30%	N/A			15 min
Metals composition Particle mass concentration	Xact 625i Cooper Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF)	< 1 µm	16.7 L.min ⁻¹	Spécifique à chaque métal	Spécifique à chaque mesure	2 calibrations + 2 contrôles de débit	30 min		2 h
Polycyclic aromatic hydrocarbon (HAP)	High volume sampler 150mm diameter quartz fiber filters (Pall-Gelman 2500 QAT-UP)	< 1 µm	30 m ³ .h ⁻¹	0.01 – 0.02 ng.m ⁻³	±20%	4 blancs de lot + 1 blanc terrain par semaine	24 h		
Gas phase							PEB	MAJ	MRS-LCP
Volatils Organics Compounds (COV)	PTR-ToF-MS 8000 Ionicon Proton Transfert Reaction - Time of Flight - Mass Spetrometer	N/A	0.15 L.min ⁻¹	0.02 – 2 ppb	Spécifique à chaque mesure	2 calibrations	10 s		
	TD/GC/FID C6-C16 AirmoTech Gas chromatograph coupled to a flame ionization detector	N/A	60 mL.min ⁻¹	500 ppt - 1 ppb	Spécifique à chaque mesure	2 calibrations	30 min		30 min
	TD/GC/2FID C2-C12 Perkin Elmer® Gas chromatograph - two columns - dual flame ionization detector	N/A	15 mL.min ⁻¹	500 ppt - 1 ppb	Spécifique à chaque mesure	2 calibrations	60 min		60 min
Sulfur dioxide (SO₂)	Environnement SA AF22 UV Fluorescence Analyzer	N/A	0.42 L.min ⁻¹	1.5 ppb	± max (1.5 ppb - 1%)	2 calibrations	10 s		
	Teledyne API 100E UV Fluorescence Analyzer	N/A	0.65 L.min ⁻¹	0.6 ppb	± max (0.6 ppb - 0.5%)	2 calibrations		10 s	10 s

Nitrogen oxides (NO_x, NO, NO₂)	Teledyne API 200E Chemiluminescence analyzer	N/A	0.5 L.min ⁻¹	0.4 ppb	± max (0.4 ppb - 0.5%)	2 calibrations	10 s	10 s	
	Serinus 40- Ecotech Chemiluminescence analyzer	N/A	0.5 L.min ⁻¹	0.4 ppb	± max (0.4 ppb - 0.5%)	2 calibrations			10 s
Ozone (O₃)	Teledyne API 400E UV absorption analyzer	N/A	0.8 L.min ⁻¹	0.6 ppb	± max (0.6 ppb - 1%)	2 calibrations	10 s	10 s	
	Serinus 10 - Ecotech Non-dispersive UV absorption	N/A	0.5 L.min ⁻¹	0.5 ppb	± max (0.6 ppb - 0.2%)	2 calibrations			10 s
CO₂, CO, CH₄ and H₂O mixing ratio	CRDS - PICARRO G2401 Cavity Ring Down Spectrometer	N/A	0.35 L.min ⁻¹	<50 ppb (CO ₂) ; 15 ppb (CO) ; 1 ppb (CH ₄)	<50 ppb (CO ₂) ; 2 ppb (CO) ; 1 ppb (CH ₄)	1 calibration par semaine	5 s	5 s	5 s
Ammoniac (NH₃)	CRDS - PICARRO G2103 Cavity Ring Down Spectrometer	N/A	>1.5 sLm	0.03 ppb	0.01 - 0.19 ppb	Calibration faite au labo	5 s		
Auxiliary data							PEB	MAJ	MRS-LCP
Meteorological data (ws, wd, Tc, HR)	2D anemometer	N/A	N/A	ws = 0.4 m.s ⁻¹	ws = ± max (0.2 m.s ⁻¹ - 1%) wd = ± 3°	2 calibrations	1 min		
	3D sonic anemometer	N/A	N/A	ws = 0.2 m.s ⁻¹	ws = ± max (0.1 m.s ⁻¹ - 1%) wd = ± 1°			10 s	10 s
Ship Arrivals / Departures	Automatic Identification System (AIS) of marine traffic website	N/A	N/A				-	-	-

Principe de mesure des instruments déployés lors de la campagne intensive « PAREA 2021 »

Analyseurs dédiés à la caractérisation de la phase particulaire

- **Les compteurs de noyaux de condensation (CPC - Condensation Particle Counter)** permettent de mesurer, sans distinction de taille, la concentration en nombre de particules exprimée en particules/cm³. Le principe est simple lorsque l'échantillon d'aérosol pénètre dans le CPC, celui-ci est exposé à des vapeurs d'alcool saturé (butanol) ; le flux de particules et de vapeur entre ensuite dans un tube de condensation maintenu à une température basse de telle sorte que l'alcool atteigne un état de sursaturation. L'alcool sursaturé commence alors à se condenser sur les particules provoquant ainsi leur grossissement jusqu'à atteindre un diamètre plus ou moins uniforme qui varie en fonction de l'appareil (10 µm à 12 µm). Les gouttelettes (particules grossies) passent alors à travers une chambre optique dans laquelle leur concentration est mesurée à l'aide d'un photodétecteur qui mesure la lumière diffusée par les gouttelettes.
- **Le FIDAS 200** est un granulomètre optique qui permet de mesurer la distribution granulométrique des particules de 180 nm à 18 µm ou plus simplement le nombre de particules par classe de taille. Cet instrument est également le seul granulomètre homologué pour la mesure des concentrations massiques de PM₁₀ et de PM_{2,5} sur les sites de fond urbain, semi-urbain et rural. Son principe de fonctionnement repose sur l'analyse de l'interaction des particules avec une source lumineuse polychromatique. La taille des particules est déterminée en mesurant l'intensité de la lumière diffusée par les particules, sur la base de la théorie de Mie. La concentration des particules est déterminée, par classe de taille, en mesurant leur fréquence de détection dans la chambre de mesure. Afin de calculer la masse de particules, des corrections sont appliquées : le diamètre optique est converti en diamètre aérodynamique selon l'indice de réfraction (la conversion est possible car seule une particule à la fois est présente dans le volume de détection), une densité par classe de taille est attribuée et une correction par rapport aux différents diamètres de coupure est appliquée.
- **Les OPC (Optical Particle Counter)** sont également des granulomètres optiques qui permettent la mesure du nombre de particules selon leur taille (gamme 250 nm – 32 µm). Le principe de mesure repose sur le même que celui du FIDAS mais la source lumineuse employée n'est pas polychromatique et proche de l'infrarouge. Ils permettent, tout comme le FIDAS 200, de convertir ce nombre de particules en masse selon un algorithme moins élaboré que celui du FIDAS.
- **Les SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)** sont eux aussi des granulomètres mais la classification en taille des particules repose sur la mobilité électrique des particules. Ces analyseurs sont composés d'un classificateur électrostatique (colonne DMA - Differential Mobility Analyser) couplé à un compteur de particule (CPC -Condensation Particle Counter). Le classificateur permet de sélectionner les différentes particules en fonction de leur mobilité électrique, grandeur que l'on considère comme reliée au diamètre et à la charge des particules. Pour que cela soit possible, une loi de charge de Boltzmann est préalablement imposée aux particules au moyen d'une source ionisante. Les particules sont ensuite séparées en fonction de leur mobilité électrique à l'aide d'un champ électrique imposé par l'électrode centrale du DMA. Cette électrode balaie une gamme de tension, dont chaque valeur correspond à une mobilité électrique et par conséquent à un diamètre de particule. Les particules sélectionnées sont ensuite comptées par méthode optique dans le CPC (Cf. description du CPC).
- **Le BAM 1020** permet la mesure des concentrations massiques de PM_{2,5} par atténuation de rayonnement de type bêta. Ces rayons sont émis par une source de ¹⁴C au travers d'une bande de collecte et l'énergie absorbée est mesurée via un détecteur à scintillation. Une première mesure sur un emplacement vierge de la bande permet de mesurer un indice de référence. Les particules sont ensuite collectées sur la bande filtrante. L'atténuation du rayonnement bêta à travers le spot d'échantillonnage est reliée à la masse de particules sur la bande. La concentration des PM_{2,5} est calculée à partir des deux mesures et du volume d'air échantillonné. Le BAM 1020 fonctionne avec une ligne chauffée. La limite de détection pour les PM_{2,5} est de 3 µg.m⁻³ en mesure horaire.
- **Les analyseurs de Black Carbone (BC)** utilisés dans la présente étude permettent de mesurer la concentration en masse de carbone suie exprimée en µg.m⁻³. Le principe de ces analyseurs repose sur l'absorption du BC à différentes longueurs d'onde entre l'IR et l'UV. Les particules sont collectées en continu sur une bande filtrante. Une source lumineuse est pointée sur le spot de

collection. L'atténuation du rayonnement lumineux mesuré est proportionnelle à la quantité de BC déposées sur la bande. Les deux analyseurs employés dans la présente étude présentent néanmoins une différence notable :

- le MAAP 5012 est un analyseur à une longueur d'onde (670 nm) avec un système de mesures d'atténuation du rayonnement basé sur l'utilisation de photodétecteurs mesurant la lumière transmise et réfléchiée par les molécules de BC permettant ainsi de déterminer l'intensité lumineuse réellement atténuée par les molécules de BC
- l'AE33 est un analyseur multi-longueurs d'onde allant du proche IR au proche UV (370, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm) qui mesure la différence de transmission de la lumière passant simultanément par le spot de collection et par une zone vierge de la bande servant d'intensité de référence et ce pour chacune des 7 longueurs d'onde. L'utilisation de 7 λ permet de distinguer le BC issu de la combustion de fuel fossile du BC issu de la combustion de bois à l'aide d'un modèle intégré à l'analyseur.
- **Les analyseurs de métaux en ligne Xact 625i** déployés lors de la campagne permettent de déterminer les concentrations, exprimées en ng/m^3 , de plus de 30 métaux. Les aérosols submicroniques sont échantillonnés par l'intermédiaire d'une tête de prélèvement PM_{10} puis collectés sur un ruban filtrant. A la fin de la période de prélèvement, le ruban filtrant avance pour que le spot de collection soit analysé par fluorescence à rayons-X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence : EDXRF). Cette analyse non destructive est basée sur la mesure d'énergie et d'intensité d'émission de rayons X caractéristiques d'un élément métallique. Des contrôles automatisés d'Assurance Qualité (AQ) ont lieu une fois par jour (entre 00h00 et à 0h30) : contrôle des niveaux d'énergie de la source RX, contrôle du débit de prélèvement et vérification de la réponse de l'analyseur à 3 étalons internes. Des contrôles supplémentaires de 10 et 30 étalons ont également été réalisés en début et en fin de campagne.
- **L'Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)** permet de quantifier en continu et en temps réel les principales composantes chimiques (matière organique, les sulfates, nitrates, chlorures et ammonium) des particules de diamètre compris entre 30 nm et 1 μm . Le principe repose l'échantillonnage des particules au travers d'un orifice critique, puis leur concentration et focalisation après passage au travers d'une série de lentilles aérodynamiques. L'impaction des particules focalisées sur un cône en tungstène maintenu à 600°C associé à un filament provoque la vaporisation et l'ionisation par impact électronique des espèces réfractaires. Les ions formés sont détectés et quantifiés par spectrométrie de masse, à l'aide d'un analyseur de type temps de vol.
- Le fonctionnement de **l'Aerosol Chemical Speciation Monitor » (ToF-ACSM)** repose sur les mêmes principes que l'AMS. Cette version simplifiée de l'AMS développé plus récemment, est initialement destinée à être utilisée pour le suivi à long terme des espèces non réfractaires.

Analyseurs dédiés à la caractérisation chimique de la phase gazeuse

- **Les analyseurs d'oxydes d'azote (NO_x , NO_2 , NO)** employés dans le présent projet reposent tous sur le même principe de mesure : la chimiluminescence. L'analyse se décompose en deux temps :
 - La détermination des concentrations en NO : l'air prélevé est aspiré jusqu'à une chambre de réaction où le monoxyde d'azote (NO) réagit avec de l'ozone (O_3), générée au préalable par un ozoneur. Cette réaction produit un rayonnement dans le proche IR (entre 600 et 900 nm) qui est ensuite détecté via un photomultiplicateur. L'intensité des rayons est proportionnelle à la concentration de NO exprimée en ppb ou en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
 - La détermination des concentrations en NO_x : l'air prélevé passe d'abord dans un four en molybdène chauffé à 315°C afin de réduire le NO_2 présent en NO avant d'entrer dans la chambre de réaction et suivre le même processus que pour le NO. L'intensité des rayons émis correspond, dans ce cas, à la concentration totale de NO_x .

La mesure directe de NO_2 n'étant pas possible, les concentrations de NO_2 sont obtenues par calcul de la différence entre les concentrations de NO_x et celles de NO.

- **Les analyseurs de dioxyde de soufre (SO_2)** déployés reposent tous sur le même principe de mesure : la fluorescence UV. Le flux d'air aspiré traverse d'abord un dispositif d'élimination des hydrocarbures aromatiques et du sulfure d'hydrogène (H_2S) qui peuvent interférer dans la mesure. Après injection dans la chambre de mesure, l'air est soumis à un rayonnement UV de longueur d'onde 214 nm, intensité nécessaire pour porter les molécules de SO_2 à un état d'énergie électronique excité. Ces molécules instables se désexcitent spontanément pour revenir à leur état

fondamental en émettant un rayonnement de fluorescence UV entre 320 et 380 nm. Ce rayonnement est détecté par un photomultiplicateur qui fournit un signal proportionnel à la concentration de SO₂ suivant l'application de la loi de Beer-Lambert (l'intensité référence I₀ de la lampe UV est quant à elle détectée par une photodiode).

- **Les analyseurs d'ozone (O₃)** utilisés reposent tous sur le même principe de mesure : la spectroscopie UV. L'air prélevé en continue au moyen d'un système de pompage est, au préalable, filtré afin d'éliminer les particules supérieures à 5 µm susceptible d'interférer dans la mesure. L'air est ensuite introduit dans une chambre de mesure soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde 254 nm émis par une lampe à vapeur de mercure basse pression. Un détecteur (spectromètre UV) mesure alors l'atténuation de l'intensité du faisceau lumineux entre un air purifié (sans ozone) et l'air prélevé, ce qui permet de déterminer les concentrations d'O₃, exprimées en ppb ou en µg/m³, selon la loi de Beer Lambert. L'air purifié est obtenu à l'aide d'un épurateur d'ozone qui utilise du dioxyde de manganèse (MnO₂) pour détruire de façon sélective l'ozone présent dans l'échantillon d'air par voie catalytique.
- **Les analyseurs de CO/CO₂/CH₄** Les mesures des gaz de monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), méthane (CH₄) ont été faites par une méthode d'analyse spectrale en cavités, ou 'Cavity Ringdown spectroscopy' (CRDS), qui est basée sur le principe de suivi de l'absorption de lumière à certaines longueurs d'onde des espèces gazeuses dans le temps. L'analyseur Picarro G2401 est fourni avec une pompe externe qui assure la circulation d'air au travers de toute la chaîne de mesure vers la cellule de mesure (cavité). La cavité est réglée en pression (187 hPa, 140 torr) et température (45°C). La cellule de mesure a un volume d'environ 7 cm³ si on se ramène à 20°C et pression atmosphérique. Une impulsion laser est ensuite propagée dans la cellule à l'aide de miroirs hautement réfléchissants (chemin optique total ~20 km) et la décroissance du signal lumineux suivi dans le temps. Les mesures sont réalisées à une fréquence de 0.5 Hz. Le débit à l'entrée du Picarro est de l'ordre de 270 Sccm. L'analyseur mesure successivement les rapports de mélange de CO₂, CO, CH₄ et H₂O de l'air qui circule dans la cavité de mesure. Lorsque l'analyseur mesure le contenu en vapeur d'eau, il calcule alors un contenu en air sec des composés CO, CO₂ et CH₄. La précision de mesure des rapports de mélange atteint 15 ppb pour le CO, 0.050 ppm pour le CO₂, 1 ppb pour le CH₄ avec un temps d'intégration de la mesure sur 5 sec. L'assurance qualité consistait à passer une gamme de calibration complète pour CO₂ (3 concentrations, 15 minutes d'analyse chacun), au début et à la fin de la campagne, complétée avec l'analyse d'un seul des trois étalons chaque semaine.
- **L'analyseur d'ammoniac (NH₃)** Le principe de mesure de l'analyseur Picarro 2103 est le même qu'explicité dans le point précédent. Il s'agit donc pour l'ammoniac aussi d'une méthode d'analyse spectrale en cavités, ou 'Cavity Ringdown spectroscopy' (CRDS) mais à d'autres longueurs d'onde. La calibration de l'instrument est faite au labo, utilisant un tube à perméation certifié placé dans un four à perméation qui est balayé par de l'air sec. L'ammoniac étant un gaz particulièrement hydrophile, l'influence de la vapeur d'eau peut être très importante, mais actuellement notre méthode de calibration ne permet pas de prendre en compte cet effet.
- Une paire de **TD-GC-FID (Thermal Desorber-Gas Chromatography-Flame Ionization Detector)** a été déployée sur chacun des sites de PEB et MRS-LCP. Le principe général des TD-GC-FID repose sur la préconcentration des Composés Organiques Volatils (COV) sur un lit d'adsorbant, puis la thermodésorption des COV et leur transfert vers un système de séparation chromatographique et enfin leur détection par FID. Ce type d'instruments permet suivant leur configuration, une mesure très sélective à des niveaux traces de famille ciblée de COV. Le premier instrument de la paire est une chaîne de mesure TD-GC-FID Perkin Elmer (Perkin-Elmer, Waltham, USA) à double colonnes chromatographiques et double détections FID pour la mesure horaire de 60 espèces hydrocarbonées non méthaniques (HCNM) de 2 à 12 atomes de carbone. Le deuxième instrument est un AirmoVPC C6-C16 (Chromatotec, Val-de-Virvée, France) spécifiquement configuré en termes d'adsorbant et de colonne chromatographique pour la mesure horaire de 40 HCNM de 6 à 16 atomes de carbone.
- **Le Proton Transfert Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS)** permet de mesurer en continu et en temps réel la concentration d'un grand nombre de COV à l'état de traces dans l'atmosphère puisque les limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines de ppt (part par trillion). Le principe repose sur l'ionisation chimique des COV par transfert de proton à partir d'ions H₃O⁺ dans une chambre de réaction et la détection des ions formés par un spectromètre de type temps de vol. Les concentrations en COV sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$[VOC H^+] = [H_3O^+]_0 \cdot [VOC] \cdot kt \quad \text{Eq. (13)}$$

Où $[H_3O^+]_0$ et $[VOC H^+]$ correspondent aux intensités en coups par seconde (cps) d'ions primaire H_3O^+ et du COV protoné, corrigées de la transmission de l'analyseur en temps de vol. k est la constante de vitesse de réaction

($cm^3 \cdot s^{-1}$) entre H_3O^+ et le COV, t est le temps de réaction dans le tube de réaction ($t = 100 \mu s$).

Les COV identifiés peuvent être quantifiés à partir des constantes de vitesse de réaction spécifiques disponibles dans la littérature scientifique. L'identification des COV repose sur la détermination des masses exactes fournies par la mesure du temps de vol des ions protonés. Les performances de l'analyseur en temps de vol de l'instrument, en termes de résolution ($m/\Delta m = 4000$) et de précision en masse exacte (comprise entre 1 et 20 ppm) permettent en effet d'attribuer à la majorité des ions détectés une formule brute unique. Cette technique permet d'atteindre des limites de détection très basses de l'ordre du pmol/mol pour des temps de mesure allant de quelques centaines de millisecondes à quelques minutes.

- L'un des deux PTR-ToF-MS était équipé d'un système **Chemical Analysis of Aerosol On-line » (CHARON)** pour une mesure séquentielle d'espèces organiques en phase gaz et en phase particulaire. Le CHARON est une ligne de prélèvement d'air ambiant équipée i) d'un denuder pour l'adsorption des composés gazeux indépendamment de la partie particulaire, ii) d'un système de lentilles aérodynamiques à haute pression pour l'extraction des particules sub-micronique et iii) d'un thermodésorbeur qui évapore les particules organiques non-réfractaires à pression faible et température modérée (100-160°C). Les espèces organiques sont ensuite analysées en phase gazeuse avec le PTRS-ToF-MS. Un système de vanne automatisée permet de programmer la commutation entre les mesures en phase gazeuse et en phase particulaire, ainsi que les phases de calibration de l'instrument.

Diagramme de disponibilité des données par instruments déployés lors de la campagne de mesures intensives



ANNEXE 2. CLASSIFICATION DES CATEGORIES DE NAVIRES

Tableau 15. Classification des catégories de navires selon leur importance

Importance de la catégorie	Nomenclature dans la base de données AIS		Description de la catégorie
	Catégorie générale	Catégorie détaillée	
Importants	Cargo	Container Ship Cement Carrier Vehicles Carrier General Cargo Ro-Ro Cargo Ro-Ro/Container Carrier	Navire porte-conteneurs Navire de transport de ciment Navire de transport de véhicules Navire de charge conventionnelle Navire roulier Navire roulier et porte-conteneurs
	Passenger	Passenger Ship Ro-Ro/Passenger Ship	Navire de passagers (navire de croisière) Navire de passagers et roulier (ferry)
	Tanker	Crude Oil Tanker Oil/Chemical Tanker	Pétrolier Chimiquiers
	Special craft	Dredger Buoy-Laying Vessel Research/Survey Vessel Anchor Handling Vessel Supply Vessel	Dragues Navire d'installation des bouées de navigation Navire de recherche Navire de manutention d'ancre Navire de ravitaillement
	Fishing	Fishing	Navire de pêche
	Tug	Tug	Navire remorqueur
Autres	Passenger	Passenger/ Shuttle	Navette à passagers
	Pleasure craft	Yacht Pleasure craft	Yacht Navire de plaisance
	Search and Rescue	SAR Patrol Vessel	Navire de recherche et de sauvetage Navire patrouilleur
	Special craft	Port Tender Pilot Vessel Dive Vessel Law Enforce Pollution Control Vessel Military Ops	Navire de servitude portuaire Pilotine Navire support de plongée Navire de la force publique Navire de contrôle de la pollution Navire d'opérations militaires
	Unspecified	Other Unspecified Reserved	Autre navire Navire non spécifié Navire réservé

ANNEXE 3. CONCENTRATIONS DES 145 COMPOSES MESURES EN JUIN 2021 : STATISTIQUES

Tableau 16. Synthèse statistique des concentrations des 145 composés mesurés lors de la campagne « PAREA 2021 ».

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
PARTICULATE PHASE												
Particle number	PN (2.5 nm - 3 µm)	part.cm ⁻³	PEB	10 sec	259 201	4 941	10 596	13 719	18 071	219 270	13%	
	PN (7 nm - 2.5 µm)	part.cm ⁻³	MAJOR	10 sec	259 201	6 719	10 157	12 746	15 297	116 457	7%	
Particle size distribution	PN (15 nm - 660 nm)	part.cm ⁻³	PEB	5 min	8 641	5 498	10 711	12 447	16 362	87 566	19%	
			MAJOR*	5 min	8 641	7 750	10 907	12 744	15 431	81 230	40%	
			MRS-LCP	5 min	8 641	4 249	6 735	7 661	9 749	112 637	9%	
	PN (250 nm - 32 µm)	part.cm ⁻³	PEB	1 min	43 201	66	102	118	151	1 673	1%	
			MAJOR	1 min	43 201	63	99	110	140	1 204	10%	
Particle masse concentration	PM ₁₀	µg.m ⁻³	PEB	1 min	43 201	9.0	14.9	16.7	22.4	153.6	1%	0.2
			MAJOR	1 min	43 201	7.2	10.6	11.6	14.9	89.8	10%	0.2
			MRS-LCP	1 min	43 201	12	16	20	23	140	11%	0.2
	PM _{2.5}	µg.m ⁻³	PEB	1 min	43 201	6.0	11.2	12.7	18.0	109.5	1%	0.2
			MAJOR	1 min	43 201	6.0	9.1	9.8	12.8	83.8	10%	0.2
			MRS-LCP	1 min	43 201	5.0	7.3	8.1	9.9	28.5	11%	0.2
	PM ₁	µg.m ⁻³	PEB	1 min	43 201	3.4	8.0	9.0	13.1	107.2	1%	0.2
			MAJOR	1 min	43 201	4.6	7.3	7.8	10.1	70.2	10%	0.2
			MRS-LCP	1 min	43 201	3.2	5.1	5.4	7.2	18.0	11%	0.2
Chemical Composition	BC	µg.m ⁻³	PEB	1 min	43 201	0.3	0.5	0.7	0.9	22.8	1%	0.3
			MAJOR	1 min	43 201	0.4	0.7	0.9	1.2	19.7	5%	0.3
			MRS-LCP	1 min	43 201	0.5	0.7	0.9	1.1	56.1	4%	0.3
	Cl ⁻	µg.m ⁻³	PEB	30 sec	86 401	< DL	< DL	0.04	0.04	0.97	6%	0.03
	NH ₄ ⁺	µg.m ⁻³	PEB	30 sec	86 401	0.5	0.8	0.9	1.1	3.7	6%	0.04
	NO ₃ ⁻	µg.m ⁻³	PEB	30 sec	86 401	0.1	0.2	0.3	0.4	5.8	6%	0.04
	OA	µg.m ⁻³	PEB	30 sec	86 401	4.4	6.5	7.6	9.7	163.9	6%	0.4
	SO ₄ ²⁻	µg.m ⁻³	PEB	30 sec	86 401	1.5	2.4	2.6	3.3	29.1	6%	0.03
Metals Composition	Ag	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	29.2	11%	10
	Al	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	3 296	11%	2 029
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	315	2%	61
	As	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	4.8	11%	0.3
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.04
	Au	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	1.1	11%	0.5
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	0.76	2%	0.2
	Ba	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	33.9	11%	1.9
	Bi	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	4.4	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	2.21	2%	0.08
	Br	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	1.6	2.5	3.2	3.7	147.5	11%	0.5
			MRS-LCP	120 min	361	2.1	3.1	3.4	4.1	41.4	2%	0.06
	Ca	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	27.6	21.3	1 075.9	11%	19
			MRS-LCP	120 min	361	7.2	13.3	38.7	27.5	1 187.5	2%	2.0
	Cd	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	39.0	11%	18
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	3.0	2%	1.8
	Ce	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	3.6	11%	1.5
	Cl	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	22.6	24.9	304.7	11%	19
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	3.9	13.1	13.1	226.5	2%	3.4
	Co	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	1.8	11%	0.7
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	0.35	2%	0.10
	Cr	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	20.3	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	0.19	0.10	24.69	2%	0.07
	Cs	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	6.5	11%	1.9
	Cu	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	1.3	1.2	52.8	11%	1.0
			MRS-LCP	120 min	361	0.9	1.2	2.0	1.8	55.7	2%	0.6
	Fe	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	6.7	11.7	22.1	22.9	654.4	11%	6.0
			MRS-LCP	120 min	361	12	20	33	36	413	2%	1.1
	Ga	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	0.7	11%	0.3
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.1

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
PARTICULATE PHASE												
Metals Composition	Ge	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	0.6	11%	0.3
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%
	Hg	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	1.3	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	2%	0.07
	I	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	185.0	11%	55
	In	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	44.5	11%	15
	K	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	7.7	14.2	19.8	25.0	397.5	11%	5.8
			MRS-LCP	120 min	361	20	26	32	38	162	2%	0.9
	La	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	4.7	11%	1.8
	Mn	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	29.3	11%	0.7
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	0.25	0.31	4.62	2%	0.09
	Mo	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	7.4	11%	2.4
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.3
	Ni	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	1.5	1.5	44.1	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	0.3	0.8	1.1	1.3	9.9	2%	0.2
	P	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	38	11%	34
	Pb	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	31.2	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	1.2	1.9	2.7	3.2	43.6	2%	0.2
	Pd	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	127.2	11%	56
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	8.2	2%	7.1
	Pt	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	0.8	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.07
	Rb	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	2.5	11%	0.9
	S	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	356	598	640	858	1 711	11%	16
			MRS-LCP	120 min	361	410	604	667	847	1 697	2%	1.9
	Sb	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	91	11%	50
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	11.4	2%	3.2
	Sc	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	3.187	11%	1.5
	Se	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	11%	0.4
			MRS-LCP	120 min	361	0.09	0.17	0.22	0.30	1.11	2%	0.06
	Si	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	165	11%	89
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	24.6	< DL	703.7	2%	11
	Sn	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	137.6	11%	20
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	2.5
	Sr	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	12.5	11%	1.1
	Te	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	149	11%	79
	Ti	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	43.3	11%	1.2
			MRS-LCP	120 min	361	0.2	0.4	1.1	0.8	26.2	2%	0.2
	Tl	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	0.9	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.08
	V	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	1.2	1.1	46.0	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	361	0.2	0.7	1.0	1.4	10.1	2%	0.07
	Y	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	11%	1.4
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	0.98	2%	0.7
	Zn	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	4.0	6.5	6.4	309.5	11%	4.0
			MRS-LCP	120 min	361	3.4	5.0	6.1	7.1	37.9	2%	0.3
	Zr	ng.m ⁻³	PEB	30 min	1 233	< DL	< DL	< DL	< DL	3.0	11%	1.6
			MRS-LCP	120 min	361	< DL	< DL	< DL	< DL	1.6	2%	0.4

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
GAS PHASE												
Nitrogen Oxides	NO _x	µg.m ⁻³	PEB	10 sec	259 201	6.3	15.1	33.9	42.3	2 046.2	22%	0.7
			MAJOR	10 sec	259 201	8.6	15.3	31.3	36.3	1 423.1	6%	0.7
			MRS-LCP	10 sec	259 201	11	16	23	26	932	2%	0.7
	NO ₂	µg.m ⁻³	PEB	10 sec	259 201	5.2	12.8	22.3	34.4	508.2	22%	0.7
			MAJOR	10 sec	259 201	7.1	13.0	20.8	28.7	395.8	5%	0.7
			MRS-LCP	10 sec	259 201	9.0	13.8	18.7	22.2	467.3	2%	0.7
	NO	µg.m ⁻³	PEB	10 sec	259 201	0.6	1.1	7.6	4.1	1 180.9	22%	0.5
			MAJOR	10 sec	259 201	< DL	1.1	6.7	3.7	895.1	6%	0.5
			MRS-LCP	10 sec	259 201	1.0	1.5	2.7	2.6	545.7	2%	0.5
Carbon Oxides	CO ₂	ppm	PEB	10 sec	259 201	402	407	410	415	493	1%	0.05
			MAJOR	10 sec	259 201	403	407	410	416	484	6%	0.05
			MRS-LCP	10 sec	259 201	418	423	426	431	565	1%	0.05
	CO	ppm	PEB	10 sec	259 201	0.2	0.2	0.2	0.2	0.9	1%	0.01
			MAJOR	10 sec	259 201	0.10	0.13	0.14	0.16	11.44	6%	0.01
Sulfur Dioxide	SO ₂	µg.m ⁻³	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	1.5	2.9	35.7	30%	1.3
			MAJOR	10 sec	259 201	< DL	< DL	1.4	1.6	31.6	7%	1.3
			MRS-LCP	10 sec	259 201	< DL	1.4	1.4	1.8	14.0	7%	1.3
Ozone	O ₃	µg.m ⁻³	PEB	10 sec	259 201	54	88	82	108	206	23%	1.2
			MAJOR	10 sec	259 201	65	82	78	95	179	25%	1.2
			MRS-LCP	10 sec	259 201	59	77	76	93	182	3%	1.2
Ammoniac	NH ₃	ppb	PEB	10 sec	259 201	2.3	3.0	3.2	3.7	11.3	60%	0.03
Volatils Organics Compounds (VOC)	(CH ₂ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	3.6	5.1	4.8	5.9	8.2	20%	0.3
	(CH ₃ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	2.7	4.3	4.9	6.2	15.9	20%	0.2
	(C ₂ H ₄ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	1.3	1.7	2.1	2.6	9.1	20%	0.2
	(C ₂ H ₄ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	2.6	3.4	3.8	4.5	62.8	20%	0.3
	(C ₂ H ₆ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.9	1.7	2.0	2.4	34.8	20%	0.2
	(C ₂ H ₆ S)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.104	0.170	1.200	20%	0.08
	(C ₃ H ₆)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.3	0.5	0.6	0.7	5.8	20%	0.3
	(C ₃ H ₆ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	1.5	1.9	2.1	2.5	16.7	20%	0.2
	(C ₃ H ₆ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.15	0.18	0.26	1.26	20%	0.09
	(C ₄ H ₁₀ O ₃)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	1.310	20%	0.04
	(C ₄ H ₁₂ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.04	0.70	20%	0.03
	(C ₄ H ₆ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.05	0.07	0.11	0.56	20%	0.04
	(C ₄ H ₈)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	2.4	20.0	20%	1.9
	(C ₄ H ₈ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.08	0.13	0.18	0.23	3.48	20%	0.05
	(C ₄ H ₈ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.09	0.10	4.71	20%	0.05
	(C ₅ H ₁₀)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.14	0.17	3.04	20%	0.1
	(C ₅ H ₁₀ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.1	0.2	0.2	0.3	0.7	20%	0.07
	(C ₅ H ₈)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.11	0.12	0.19	0.66	20%	0.08
	(C ₅ H ₈ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.06	0.12	0.12	0.16	0.61	20%	0.05
	(C ₆ H ₁₀)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.05	0.07	0.09	0.49	20%	0.05
	(C ₆ H ₁₀ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.040	0.260	20%	0.04
	(C ₆ H ₁₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.89	20%	0.08
	(C ₆ H ₁₂ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	2.130	20%	0.04
	(C ₆ H ₁₂ O ₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.400	20%	0.03
	(C ₆ H ₆)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.980	20%	0.08
	(C ₇ H ₁₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.050	0.290	20%	0.05
	(C ₇ H ₈)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.10	0.22	0.27	6.55	20%	0.04
	(C ₈ H ₁₀)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.05	0.20	0.37	0.49	18.34	20%	0.04
	(C ₈ H ₁₄)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.040	0.230	20%	0.04
	(C ₈ H ₆)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.05	0.37	20%	0.04
	(C ₉ H ₁₂)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.06	0.13	0.14	20.04	20%	0.06
	(C ₉ H ₁₈ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.07	0.42	20%	0.05
(C ₁₀ H ₁₄)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.035	0.050	2.390	20%	0.03	

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL	
GAS PHASE													
Volatils Organics Compounds (VOC)	(C ₁₀ H ₁₄ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.090	20%	0.02	
	(C ₁₀ H ₁₆)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.05	0.07	0.09	0.83	20%	0.05	
	(C ₁₀ H ₁₆ O)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.110	20%	0.02	
	(C ₁₀ H ₁₈)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.090	20%	0.03	
	(C ₁₁ H ₁₆)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.160	20%	0.03	
	(C ₁₁ H ₁₈)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.080	20%	0.02	
	(C ₁₁ H ₂₀)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.060	20%	0.02	
	(C ₁₂ H ₂₀)H ⁺	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.070	20%	0.02	
	CH ₄	ppm	PEB	10 sec	259 201	2.2	2.3	2.3	2.3	3.5	1%	0.001	
				MAJOR	10 sec	259 201	2.0	2.0	2.0	2.0	3.1	6%	0.001
				MRS-LCP	10 sec	259 201	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	1%	0.001
	1-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0.2	0.3	0.4	0.6	1.6	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.2	0.3	0.3	0.4	0.8	2%	
	1-Butyne	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	2%	
	1-Hexene	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	3%	
	13-Butadiene+	ppb	PEB	60 min	721	0.03	0.04	0.07	0.06	5.11	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.03	0.05	0.05	0.06	0.40	2%	
	1pentene	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.02	0.10	2%	
	2-Methyl-1-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.02	0.02	0.11	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.02	0.07	2%	
	2-Methyl-2-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.03	0.05	0.05	0.06	0.20	2%	
	2-Methyl-Hexane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.02	0.03	0.16	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.04	0.06	0.08	0.09	0.90	3%	
	2-Methyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0.03	0.05	0.07	0.09	0.71	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.1	0.2	0.2	0.3	0.7	3%	
	22-Dimethyl-Butane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.02	0.04	0.05	0.44	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.06	0.09	0.10	0.12	0.39	2%	
	22-Dimethyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.19	7%		
				MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	3%	
223-Trimethyl-Butane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	3%		
23-Dimethyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.02	0.02	0.03	0.35	3%		
24-Dimethyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.14	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	3%		
2et	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.02	0.01	0.74	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.02	0.02	0.14	3%		
3-Methyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.03	0.04	0.06	0.44	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.07	0.10	0.11	0.13	0.40	3%		
3-Methylbutene	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.16	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	2%		
3,3-Dimethylpentane	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.01	0.01	0.01	0.02	0.13	3%		
3et	ppb	PEB	60 min	721	0.01	0.01	0.03	0.03	1.85	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.03	0.04	0.05	0.06	0.39	3%		
4et	ppb	MRS-LCP	60 min	721	0.03	0.04	0.05	0.06	0.44	3%			
			PEB	60 min	721	0.1	0.2	0.3	0.3	0.9	7%		
Acetylene	ppb	PEB	60 min	721	0.1	0.2	0.3	0.3	0.9	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.3	0.4	0.4	0.5	6.5	2%		
Benzene	ppb	PEB	60 min	721	0.04	0.06	0.07	0.09	0.32	7%			
			MRS-LCP	60 min	721	0.1	0.2	0.2	0.2	1.6	3%		

Measured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
GAS PHASE												
Volatils Organics Compounds (VOC)	1-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0,19	0,32	0,39	0,60	1,65	7%	0,022
			MRS-LCP	60 min	721	0,20	0,31	0,33	0,39	0,78	3%	0,022
	1-Butyne	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	7%	0,011
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	3%	0,011
	1-Hexene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	7%	0,004
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	3%	0,004
	13-Butadiene+	ppb	PEB	60 min	721	0,03	0,04	0,07	0,06	5,11	7%	0,044
			MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,05	0,05	0,06	0,40	3%	0,044
	1pentene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10	7%	0,022
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,10	3%	0,022
	2-Methyl-1-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,11	7%	0,022
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07	3%	0,022
	2-Methyl-2-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	7%	0,034
			MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,05	0,05	0,06	0,20	3%	0,034
	2-Methyl-Hexane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,03	0,16	7%	0,009
			MRS-LCP	60 min	721	0,04	0,06	0,08	0,09	0,90	3%	0,008
	2-Methyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0,03	0,05	0,07	0,09	0,71	7%	0,011
			MRS-LCP	60 min	721	0,15	0,20	0,23	0,27	0,70	3%	0,011
	22-Dimethyl-Butane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,02	0,04	0,05	0,44	7%	0,011
			MRS-LCP	60 min	721	0,06	0,09	0,10	0,12	0,39	3%	0,011
	22-Dimethyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,19	7%	0,008
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	3%	0,008
	223-Trimethyl-Butane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	7%	0,009
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	3%	0,008
	23-Dimethyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	7%	0,030
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,02	0,02	0,03	0,35	3%	0,030
	24-Dimethyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,14	7%	0,008
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	3%	0,008
	2et	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,01	0,74	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,14	3%	0,007
	3-Methyl-Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,03	0,04	0,06	0,44	7%	0,011
			MRS-LCP	60 min	721	0,07	0,10	0,11	0,13	0,40	3%	0,011
	3-Methylbutene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,16	7%	0,014
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	3%	0,014
	3,3-Dimethylpentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07	7%	0,009
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,13	3%	0,008
	3et	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,03	0,03	1,85	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,04	0,05	0,06	0,39	3%	0,007
	4et	ppb	MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,04	0,05	0,06	0,44	3%	0,007
			PEB	60 min	721	0,15	0,21	0,26	0,32	0,92	7%	0,160
	Acetylene	ppb	PEB	60 min	721	0,27	0,37	0,41	0,48	6,55	3%	0,160
			MRS-LCP	60 min	721	0,04	0,06	0,07	0,09	0,32	7%	0,011
	Benzene	ppb	PEB	60 min	721	0,12	0,16	0,19	0,22	1,65	3%	0,010
			MRS-LCP	60 min	721	0,14	0,29	0,50	0,62	3,73	7%	0,016
	Butane	ppb	PEB	60 min	721	0,59	0,83	1,03	1,20	16,80	3%	0,016
			MRS-LCP	60 min	721	0,02	0,03	0,04	0,05	0,27	7%	0,026
	C2-Butene	ppb	PEB	60 min	721	0,02	0,03	0,03	0,04	0,23	3%	0,026
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	7%	0,018
	C2-Pentene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	3%	0,018
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	3%	0,018
	Cyclohexane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,02	0,05	0,04	1,37	7%	0,047
			MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,05	0,13	0,10	4,57	3%	0,009
	Cyclopentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	7%	0,013
			MRS-LCP	60 min	721	0,04	0,06	0,08	0,10	0,64	3%	0,011
	Cyclopentene	ppb	PEB	60 min	721	0,02	0,04	0,05	0,06	0,49	7%	0,053
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	3%	0,053
	Ethane	ppb	PEB	60 min	721	0,82	1,07	1,49	1,57	13,50	7%	0,129
			MRS-LCP	60 min	721	1,42	1,76	2,01	2,37	6,63	3%	0,129
	Ethylene	ppb	PEB	60 min	721	0,21	0,35	0,51	0,66	3,58	7%	0,093
			MRS-LCP	60 min	721	0,42	0,59	0,72	0,87	4,09	3%	0,093
	Isobutane	ppb	PEB	60 min	721	0,09	0,17	0,29	0,35	2,02	7%	0,016
			MRS-LCP	60 min	721	0,38	0,51	0,63	0,74	9,12	3%	0,016
	Isobutene	ppb	PEB	60 min	721	0,13	0,16	0,17	0,19	0,38	7%	0,024
MRS-LCP			60 min	721	0,22	0,26	0,26	0,30	1,08	3%	0,024	
Isooctane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	7%	0,008	
		MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,04	0,04	0,05	0,23	3%	0,007	
Isopentane	ppb	PEB	60 min	721	0,10	0,23	0,35	0,45	3,06	7%	0,022	
		MRS-LCP	60 min	721	0,48	0,65	0,75	0,89	4,69	3%	0,022	

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
GAS PHASE												
Volatils Organics Compounds (VOC)	Isoprene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,03	0,04	0,06	0,40	7%	0,022
			MRS-LCP	60 min	721	0,06	0,19	0,30	0,51	1,59	3%	0,022
	Mp-Xylene	ppb	PEB	60 min	721	0,07	0,20	0,32	0,42	4,92	7%	0,008
			MRS-LCP	60 min	721	0,27	0,38	0,45	0,54	2,39	3%	0,008
	Neopentane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	7%	0,024
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	3%	0,024
	O-Xylene	ppb	PEB	60 min	721	0,03	0,07	0,11	0,14	2,02	7%	0,008
			MRS-LCP	60 min	721	0,09	0,13	0,15	0,18	1,07	3%	0,008
	Pentane	ppb	PEB	60 min	721	0,05	0,10	0,17	0,23	1,61	7%	0,020
			MRS-LCP	60 min	721	0,18	0,23	0,28	0,32	1,45	3%	0,020
	Propane	ppb	PEB	60 min	721	0,19	0,37	0,73	0,91	6,46	7%	0,102
			MRS-LCP	60 min	721	0,54	0,82	1,05	1,27	19,41	3%	0,102
	Propene	ppb	PEB	60 min	721	0,07	0,11	0,15	0,19	1,31	7%	0,045
			MRS-LCP	60 min	721	0,13	0,17	0,21	0,24	1,34	3%	0,045
	Propyne+	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	7%	0,085
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	3%	0,085
	Styrene	ppb	PEB	60 min	721	0,02	0,03	0,03	0,04	0,11	7%	0,014
			MRS-LCP	60 min	721	0,04	0,05	0,06	0,08	0,19	3%	0,009
	T2-Pentene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,28	7%	0,021
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,09	3%	0,021
	T2butene	ppb	PEB	60 min	721	0,02	0,04	0,04	0,05	0,29	7%	0,023
			MRS-LCP	60 min	721	0,02	0,04	0,04	0,05	0,14	3%	0,023
	Toluene	ppb	PEB	60 min	721	0,10	0,19	0,32	0,40	3,35	7%	0,009
			MRS-LCP	60 min	721	0,35	0,48	0,59	0,70	3,74	3%	0,009
	Trichoroethylene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,01	0,17	7%	0,026
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,03	0,03	0,04	0,44	3%	0,029
	123-Tmb	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,79	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,02	0,04	0,04	0,35	6%	0,008
	124-Tmb	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,04	0,07	0,08	3,96	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,04	0,07	0,10	0,13	0,74	6%	0,008
	135-Tmb	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	1,17	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,02	0,03	0,04	0,05	0,54	6%	0,008
	Butylbenzene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,15	7%	0,006
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,11	6%	0,006
	Ethylbenzene	ppb	PEB	60 min	721	0,02	0,05	0,10	0,13	1,35	7%	0,008
			MRS-LCP	60 min	721	0,06	0,10	0,12	0,15	0,70	6%	0,009
	Isopropylbenzene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,13	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	6%	0,007
	N-Decane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,02	0,03	0,04	0,39	7%	0,006
			MRS-LCP	60 min	721	0,02	0,04	0,05	0,06	0,64	6%	0,006
	N-Dodecane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,10	7%	0,005
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,50	6%	0,005
	N-Heptane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,03	0,03	0,29	7%	0,009
			MRS-LCP	60 min	721	0,03	0,05	0,06	0,07	1,09	6%	0,008
	N-Hexadecane	ppb	PEB	60 min	721	0,00	0,00	0,01	0,00	1,27	7%	0,004
			MRS-LCP	60 min	721	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	6%	0,004
	N-Hexane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,02	0,04	0,06	0,52	7%	0,011
			MRS-LCP	60 min	721	0,04	0,06	0,09	0,10	0,52	6%	0,009
	N-Nonane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,14	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,02	0,02	0,03	0,22	6%	0,007
	N-Octane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,02	0,15	7%	0,008
			PEB	60 min	721	0,00	0,00	0,01	0,00	0,23	7%	0,004
	N-Pentadecane	ppb	MRS-LCP	60 min	721	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	6%	0,004
			PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	1,08	7%	0,005
	N-Tetradecane	ppb	MRS-LCP	60 min	721	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	6%	0,004
			PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,58	7%	0,005
	N-Tridecane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,26	6%	0,005
			MRS-LCP	60 min	721	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	7%	0,006
	N-Undecane	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,03	0,04	0,28	7%	0,006
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,02	0,14	6%	0,005
	Propylbenzene	ppb	PEB	60 min	721	0,01	0,01	0,02	0,03	0,23	7%	0,007
			MRS-LCP	60 min	721	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10	6%	0,007

ANNEXE 4. PANACHES IDENTIFIÉES EN JUIN 2021 : STATISTIQUES

Les figures suivantes présentent les répartitions des panaches identifiés par groupe de catégories de navires défini dans le Tableau 17 en fonction des phases opérationnelles, des vitesses des navires et de l'âge des panaches.

Tableau 17. Regroupement des catégories de navires pour l'étude des panaches identifiés.

Nom du groupe (français)	Nom du groupe (anglais)	Catégorie générale dans la base de données AIS	Catégorie détaillée dans la base de données AIS	Nb de panaches identifiés	Âge moyen des navires
Ferries	Ro-ro Ferry	Passenger	Ro-Ro/Passenger Ship	119	2004 (n=20)
Navires de croisière	Cruise	Passenger	Passenger Ship	119	1999 (n=109)
Cargos	Cargo	Cargo	Container Ship Vehicles Carrier General Cargo Ro-Ro Cargo Ro-Ro/Container Carrier	27	2002 (n=27)
Navires de ravitaillement	Tanker	Tanker	Crude Oil Tanker Oil/Chemical Tanker	25	2008 (n=25)
Navettes de passagers	Shuttle	Passenger	Passenger/ Shuttle	9	-
Navires de plaisance	Pleasure craft	Pleasure craft	Pleasure craft Yatch	46	-
Autres navires	Other vessels	Search and Rescue	Search and Rescue	8	1994 (n=6)
		Special craft	Buoy-Laying Vessel Pilot Vessel		
		Tug	Tug		

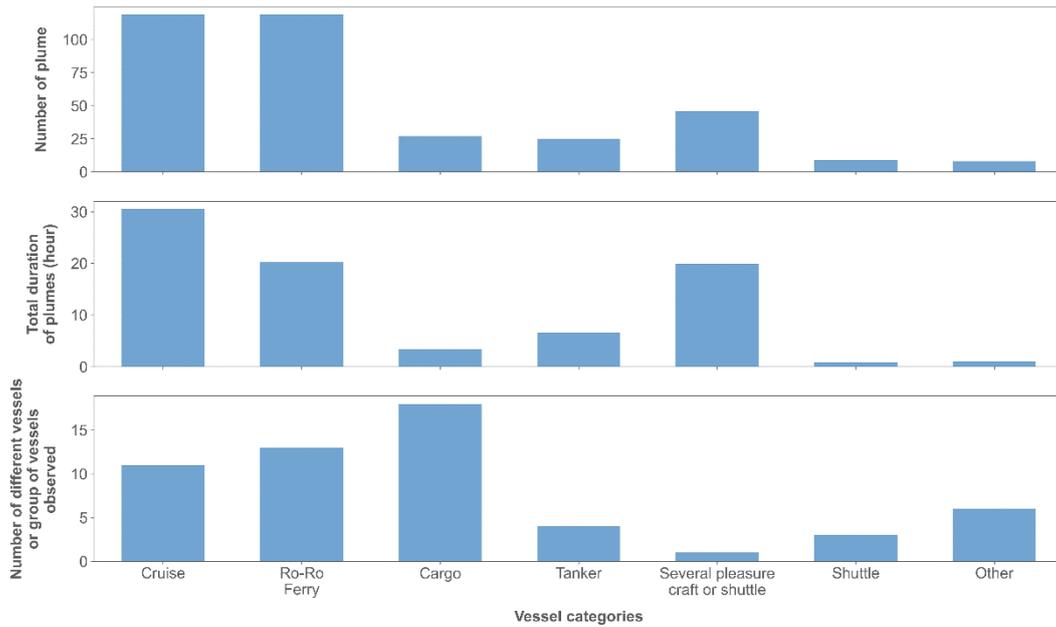


Figure 62. Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

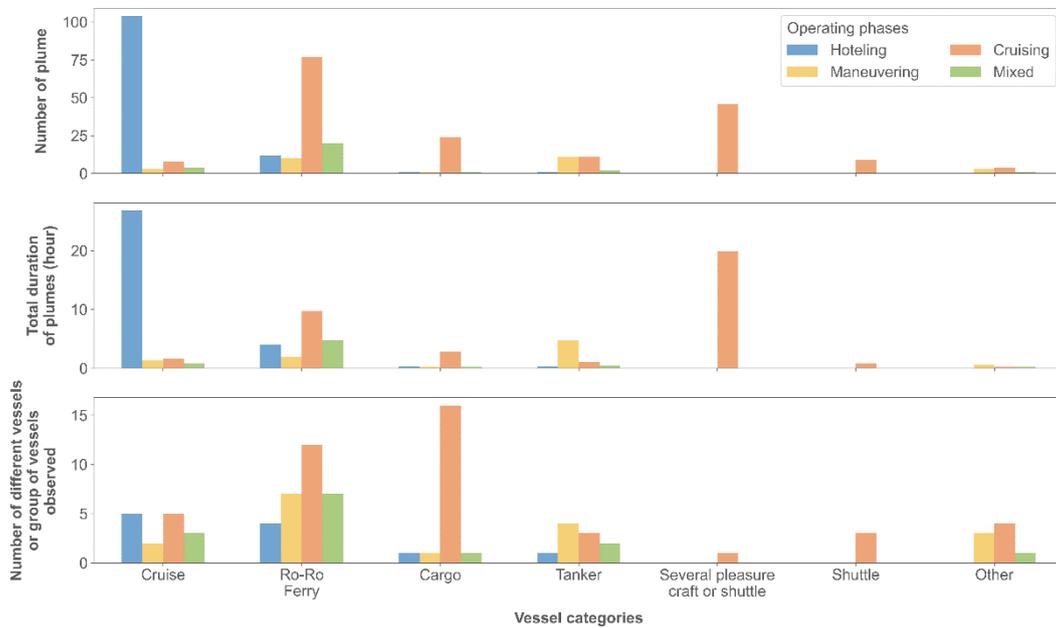


Figure 63. Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire et des phases opérationnelles. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

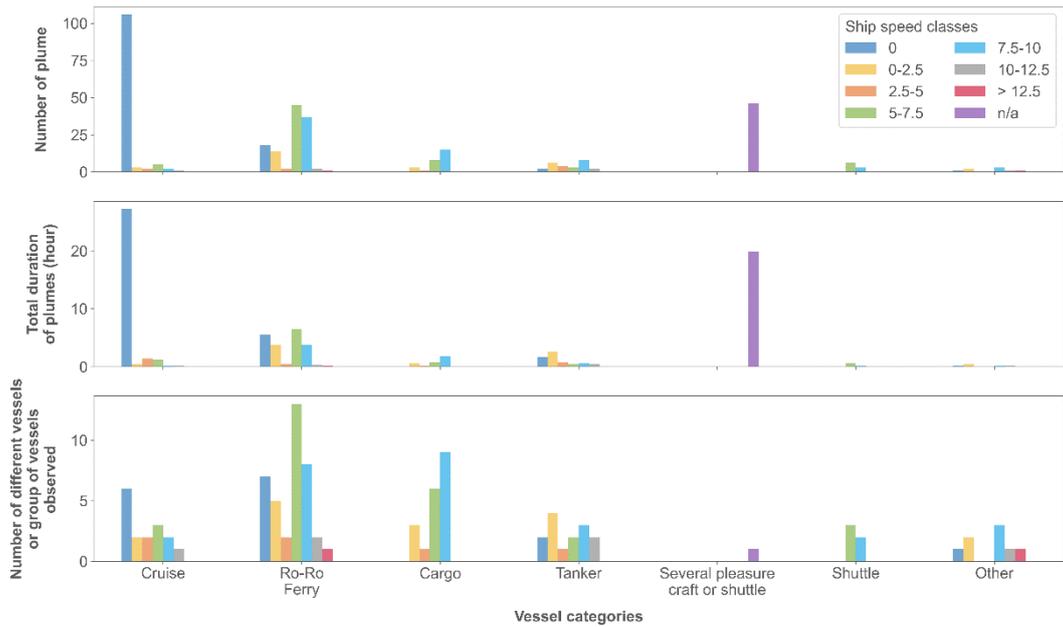


Figure 64. Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire et de la vitesse des navires (en nœuds). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

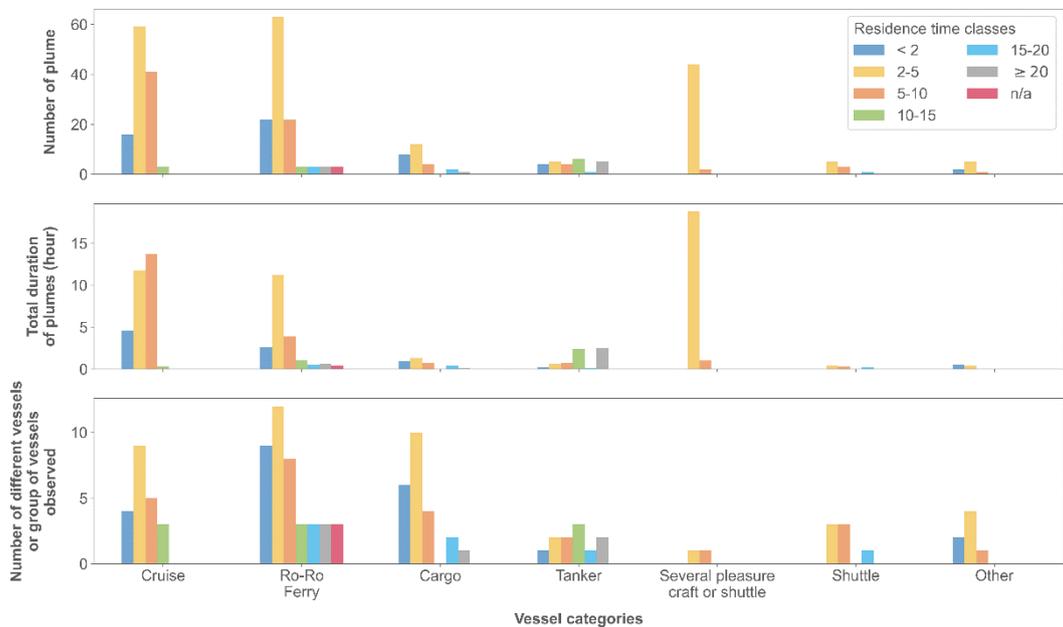


Figure 65. Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 » en fonction de la catégorie de navire et de l'âge du panache (en minutes). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

ANNEXE 5. FACTEURS D'ÉMISSIONS RELATIFS AUX COMPOSÉS MESURES EN JUIN 2021 : STATISTIQUES

Tableau 18. Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) des panaches de navires identifiés lors de la campagne « PAREA 2021 ».

Measured Quantity	Species	Unit	Time resolution	N _{volume}	Min	P10	P25	Median	Mean	P75	P90	Max	DL	
PARTICULATE PHASE														
Particle number	PN	part.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	335	< DL	3.0E+15	4.2E+15	6.7E+15	8.1E+15	1.1E+16	1.5E+16	3.6E+16	4.5E+14	
	PM ₁₀ (GMP)	g.(kg fuel) ⁻¹	2 min	236	< DL	< DL	< DL	1.0	1.6	2.3	4.0	9.8	0.4	
Particle masse concentration	PM ₁₀ (OPC)	g.(kg fuel) ⁻¹	1 min	342	< DL	< DL	0.2	0.5	0.9	1.1	2.0	8.5	0.1	
	PM _{2.5} (OPC)	g.(kg fuel) ⁻¹	1 min	341	< DL	< DL	< DL	0.5	1.0	1.3	2.5	8.4	0.3	
	PM ₁₀ (OPC)	g.(kg fuel) ⁻¹	1 min	341	< DL	< DL	< DL	0.6	1.2	1.6	3.3	9.2	0.5	
Chemical Composition (PM ₁₀)	BC	mg.(kg fuel) ⁻¹	1 min	342	< DL	< DL	163	298	477	592	1 056	3 602	84	
	Cl ⁻	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	69.6	2.9	
	NH ₄ ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	< DL	10.1	16.6	31.6	96.0	5.0	
	NO ₃ ⁻	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	< DL	12.9	18.2	43.2	124.5	5.4	
	OA	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	178	< DL	355	543	863	1 872	1 742	4 044	25 445	153	
	SO ₄ ²⁻	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	50	175	174	567	2 002	28	
GAS PHASE														
Nitrogen Oxides	NO _x	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	328	< DL	18.6	27.8	37.1	38.5	48.4	58.8	98.8	0.6	
	NO	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	329	< DL	5.3	9.4	14.2	15.8	20.8	28.2	50.6	0.2	
	NO ₂	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	328	< DL	4.7	9.1	14.0	15.0	19.7	25.8	49.3	0.5	
Carbon Oxides	CO	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	353	< DL	< DL	< DL	5.4	7.4	9.3	14.7	114.1	4.0	
Sulfur Dioxide	SO ₂	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	286	< DL	< DL	< DL	0.4	0.6	0.7	1.5	6.7	0.1	
Ozone	O ₃	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	279	< DL	-3.7	-7.5	-13.4	-14.8	-19.0	-26.8	-62.5	0.6	
Ammoniac	NH ₃	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	51	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.2	0.1	
Volatils Organics Compounds (VOC)	CH ₄	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	353	< DL	< DL	< DL	0.4	1.3	1.0	2.9	23.4	0.3	
	(CH ₂ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	138	
	(CH ₂ OH) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	869	182	
	(C ₂ H ₄ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 093	137	
	(C ₂ H ₄ O ₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 981	275	
	(C ₂ H ₆ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 040	89	
	(C ₂ H ₆ S) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	6	< DL	< DL	755	4	
	(C ₃ H ₆) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	575	87	
	(C ₃ H ₆ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	915	128	
	(C ₃ H ₆ O ₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46	
	(C ₄ H ₁₀ O ₃) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	269	29	
	(C ₄ H ₁₂ O ₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	48	33	
	(C ₄ H ₈ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	121	23	
	(C ₄ H ₈) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 474	147	
	(C ₄ H ₈ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	124	31	
	(C ₄ H ₈ O ₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31	
	(C ₅ H ₁₀) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	282	44	
	(C ₅ H ₁₀ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	40	
	(C ₅ H ₈) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46	
	(C ₅ H ₈ O ₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31	
	(C ₆ H ₁₀) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32	
	(C ₆ H ₁₀ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	26	
	(C ₆ H ₁₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	166	34	
	(C ₆ H ₁₂ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	308	28	
	(C ₆ H ₁₂ O ₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	14	
	(C ₇ H ₁₄) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	82	37	
	(C ₇ H ₁₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32	
	(C ₇ H ₈) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	108	1 347	80
	(C ₈ H ₁₀) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	201	176	460	7 598	122
	(C ₈ H ₁₄) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
	(C ₈ H ₁₄) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25	
	(C ₉ H ₁₂) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	525	42
	(C ₉ H ₁₆ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
(C ₁₀ H ₁₄) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	118	29	
(C ₁₀ H ₁₄ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	15	
(C ₁₀ H ₁₆) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	145	56	
(C ₁₀ H ₁₆ O) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19	
(C ₁₁ H ₁₈) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	8	
(C ₁₁ H ₁₈) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	20	
(C ₁₁ H ₂₀) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	17	
(C ₁₂ H ₂₀) _n H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25	

Tableau 19. Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) des panaches de navires identifiés selon la phase opérationnelle lors de la campagne « PAREA 2021 ».

Measured Quantity	Species	Unit	Time resolution	Operating phase	N _{plume}	Min	P10	P25	Median	Mean	P75	P90	Max	DL
PARTICULATE PHASE														
Particle number	PN	part.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	115	3.5E+15	6.2E+15	7.9E+15	9.9E+15	1.0E+16	1.2E+16	1.5E+16	2.9E+16	4.5E+14
				Maneuvering	26	3.3E+15	3.5E+15	4.1E+15	6.0E+15	7.7E+15	9.5E+15	1.3E+16	2.1E+16	4.5E+14
				Cruising	167	< DL	2.6E+15	3.3E+15	4.9E+15	6.7E+15	8.7E+15	1.5E+16	3.6E+16	4.5E+14
				Mixed	27	2.3E+15	2.9E+15	3.6E+15	5.1E+15	6.8E+15	8.3E+15	1.2E+16	2.4E+16	4.5E+14
Particle masse concentration	PM ₁ (SMPS)	g.(kg fuel) ⁻¹	2 min	Hoteling	89	< DL	< DL	< DL	0.6	0.5	0.9	1.1	2.9	0.4
				Maneuvering	19	< DL	< DL	< DL	0.7	1.6	1.5	3.2	9.8	0.4
				Cruising	113	< DL	< DL	1.1	1.9	2.3	3.3	4.5	8.9	0.4
				Mixed	15	< DL	< DL	1.1	2.3	2.7	4.2	5.0	8.3	0.4
	PM ₁ (OPC)	g.(kg fuel) ⁻¹	1 min	Hoteling	114	< DL	< DL	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	4.6	0.1
				Maneuvering	26	< DL	< DL	0.2	0.5	1.5	2.1	5.1	8.5	0.1
				Cruising	174	< DL	0.2	0.4	0.6	1.1	1.5	2.3	6.4	0.1
				Mixed	28	< DL	< DL	0.7	1.1	1.3	1.7	2.1	6.4	0.1
	PM _{2.5} (OPC)	g.(kg fuel) ⁻¹	1 min	Hoteling	114	< DL	< DL	< DL	< DL	0.3	0.4	0.7	5.8	0.3
				Maneuvering	26	< DL	< DL	< DL	0.6	1.6	2.4	5.0	8.4	0.3
				Cruising	173	< DL	< DL	0.3	0.7	1.2	1.7	2.9	6.5	0.3
				Mixed	28	< DL	0.3	0.7	1.4	1.5	1.9	2.3	6.5	0.3
	PM ₁₀ (OPC)	g.(kg fuel) ⁻¹	1 min	Hoteling	113	< DL	0.6	1.0	6.2	0.5				
				Maneuvering	26	< DL	< DL	< DL	0.7	2.0	3.2	5.8	8.9	0.5
				Cruising	174	< DL	< DL	< DL	0.9	1.5	2.1	3.5	9.2	0.5
				Mixed	28	< DL	< DL	0.7	1.4	1.6	2.4	3.2	5.7	0.5
Chemical Composition (PM₁)	BC	mg.(kg fuel) ⁻¹	1 min	Hoteling	114	< DL	< DL	105	165	196	247	318	2 080	84
				Maneuvering	26	< DL	141	205	452	766	860	1 744	3 602	84
				Cruising	174	< DL	< DL	258	464	587	759	1 189	3 254	84
				Mixed	28	< DL	191	325	563	665	1 019	1 113	2 200	84
	Cl ⁻	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	Hoteling	91	< DL	37	2.9						
				Maneuvering	13	< DL	13	2.9						
				Cruising	64	< DL	70	2.9						
				Mixed	10	< DL	9	19	2.9					
	NH ₄ ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	Hoteling	91	< DL	21	41	5.0					
				Maneuvering	13	< DL	< DL	< DL	< DL	13	26	39	51	5.0
				Cruising	64	< DL	< DL	< DL	< DL	15	21	51	96	5.0
				Mixed	10	< DL	< DL	13	31	26	40	42	45	5.0
	NO ₃ ⁻	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	Hoteling	91	< DL	< DL	< DL	< DL	6	9	23	67	5.4
				Maneuvering	13	< DL	< DL	< DL	< DL	8	< DL	40	61	5.4
				Cruising	64	< DL	< DL	< DL	9	20	32	57	123	5.4
				Mixed	10	< DL	< DL	18	21	35	28	100	125	5.4
	OA	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	Hoteling	91	< DL	334	470	611	658	799	950	2 538	153
				Maneuvering	13	< DL	< DL	372	883	1 903	1 366	5 062	10 283	153
				Cruising	64	< DL	764	1 267	2 147	3 595	4 037	5 836	25 445	153
				Mixed	10	429	800	1 198	2 107	1 849	2 369	2 632	3 177	153
	SO ₄ ²⁻	mg.(kg fuel) ⁻¹	30 sec	Hoteling	91	< DL	< DL	< DL	< DL	33	50	80	289	28
				Maneuvering	13	< DL	< DL	< DL	< DL	231	128	479	2 002	28
				Cruising	64	< DL	< DL	76	217	364	577	907	1 583	28
				Mixed	10	< DL	60	94	157	182	266	349	365	28
GAS PHASE														
Nitrogen Oxides	NO _x	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	114	< DL	21.2	29.4	40.0	39.8	50.8	58.3	78.3	0.6
				Maneuvering	25	7.0	15.9	20.2	31.2	35.1	37.2	62.0	98.8	0.6
				Cruising	163	< DL	17.1	27.5	35.8	37.9	46.8	60.0	97.8	0.6
				Mixed	26	3.7	24.1	30.9	42.0	40.2	50.0	58.9	69.2	0.6
	NO	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	114	< DL	6.9	11.0	15.9	16.6	22.1	27.4	38.1	0.2
				Maneuvering	25	3.5	4.3	6.3	10.0	13.6	16.4	30.5	40.2	0.2
				Cruising	163	< DL	4.8	8.9	12.9	15.1	19.3	28.6	50.6	0.2
				Mixed	27	0.5	11.8	13.2	16.6	18.6	22.4	30.6	41.6	0.2
	NO ₂	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	114	< DL	5.9	10.0	14.6	15.2	19.2	25.7	48.2	0.5
				Maneuvering	25	< DL	< DL	9.5	13.9	14.8	19.2	25.6	37.3	0.5
				Cruising	163	< DL	4.7	9.7	14.7	15.4	19.8	26.6	49.3	0.5
				Mixed	26	1.4	4.4	5.8	8.5	12.4	20.2	23.1	28.7	0.5
Carbon Oxides	CO	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	118	< DL	5.4	7.1	27.9	4.0				
				Maneuvering	28	< DL	< DL	< DL	6.6	9.2	12.4	18.4	49.5	4.0
				Cruising	179	< DL	< DL	< DL	7.1	9.4	11.0	17.2	114.1	4.0
				Mixed	28	< DL	< DL	5.7	8.2	9.0	10.7	12.6	46.5	4.0
Sulfur Dioxide	SO ₂	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	94	< DL	< DL	< DL	0.4	0.4	0.6	1.0	2.1	0.1
				Maneuvering	22	< DL	< DL	0.2	0.3	0.8	0.9	2.3	4.3	0.1
				Cruising	145	< DL	< DL	< DL	0.4	0.6	0.7	1.5	5.9	0.1
				Mixed	25	< DL	< DL	0.2	0.9	1.4	2.2	3.2	6.7	0.1
Ozone	O ₃	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	103	< DL	-4.1	-6.8	-13.4	-13.8	-18.6	-23.8	-45.7	0.6
				Maneuvering	22	< DL	-4.5	-7.3	-11.8	-14.6	-21.0	-29.9	-38.2	0.6
				Cruising	132	< DL	-4.3	-8.9	-14.4	-16.3	-21.5	-27.7	-62.5	0.6
				Mixed	22	-1.4	-3.4	-5.2	-7.7	-10.1	-14.7	-17.3	-35.8	0.6
Ammoniac	NH ₃	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	24	< DL	0.1							
				Maneuvering	4	< DL	0.1							
				Cruising	19	< DL	0.1							
				Mixed	4	< DL	0.1							
Volatils Organics Compounds (VOC)	CH ₄	g.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	118	< DL	< DL	< DL	0.6	1.9	1.7	4.5	23.4	0.3
				Maneuvering	28	< DL	< DL	< DL	0.4	0.9	0.9	2.2	8.4	0.3
				Cruising	179	< DL	< DL	< DL	0.3	0.9	0.8	1.9	15.8	0.3
				Mixed	28	< DL	< DL	< DL	0.3	1.5	1.0	3.0	15.2	0.3
	(CH ₂ O) ₂ H ⁺	mg.(kg fuel) ⁻¹	10 sec	Hoteling	59	< DL	138							
				Maneuvering	8	< DL	138							
				Cruising	54	< DL	138							
				Mixed	11	< DL	138							

ANNEXE 6. FACTEURS D'ÉMISSIONS : REVUE DE LITTÉRATURE

Le Tableau 20 présente la moyenne \pm l'écart-type des facteurs d'émission (EF) issus de la littérature selon le type de carburant et la teneur en soufre dans ceux-ci. Les références des articles scientifiques consultés pour chacun des composés sont récapitulées dans le Tableau 21. Il est important de noter que les études citées ont employé différentes méthodes expérimentales, pouvant être regroupées comme suit :

- Mesures sur banc d'essai en laboratoire,
- Mesures directes à l'émission à bord de navires individuels,
- Mesures dans les panaches à l'aide de drones ou de navires suiveurs,
- Mesures environnementales à partir de stations fixes implantées dans des ports ou sur les zones côtières.

Par ailleurs, le Tableau 22 répertorie les EF employés dans les modélisations de dispersion des panaches de navires, présentées en section 3.3, ainsi que dans les modélisations réalisées, par l'Association agréée de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur, pour cartographier la pollution moyenne annuelle sur l'ensemble de son territoire.

Tableau 20. Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) de navires retrouvés dans la littérature en fonction du type de carburant employé.
Les valeurs indiquées sont : moyenne ± l'écart-type (nombre de EF pris en compte).

Species	Unit	LNG	MeOH	Fuel % S < 0.001 %	Fuel % S < 0.1 %	Fuel % S < 0.5 %	Fuel % S < 1.5 %	Fuel % S < 3.5 %	
GAS PHASE	CO ₂	g/(kg fuel)	3 060 ± 1 440 (15)	1 701 (1)	3 078 ± 225 (2)	3 405 ± 678 (56)	3 317 ± 620 (22)	2 995 ± 166 (35)	2 936 ± 356 (47)
	NO _x	g/(kg fuel)	9.4 ± 8.4 (15)	14.0 ± 5.7 (4)	53.2 ± 32.4 (10)	57.9 ± 30.2 (62)	55.5 ± 16.4 (157)	46.9 ± 22.2 (289)	67.7 ± 18.3 (40)
	NO	g/(kg fuel)	-	11.0 ± 5.7 (3)	-	32.9 ± 1.7 (3)	55.7 ± 18.5 (145)	7.0 ± 1.0 (252)	95.8 ± 24.4 (10)
	NO ₂	g/(kg fuel)	-	-	-	-	11.2 ± 11.5 (145)	35.0 ± 6.0 (252)	9.2 ± 0.7 (10)
	CO	g/(kg fuel)	30.0 ± 51.8 (15)	4.3 ± 2.1 (4)	4.2 ± 2.8 (8)	5.7 ± 8.6 (62)	14.7 ± 9.0 (24)	8.0 ± 5.7 (287)	7.8 ± 8.0 (48)
	SO ₂	g/(kg fuel)	0.01 ± 0.00 (2)	0.62 ± 0.22 (3)	1.13 ± 0.70 (8)	1.06 ± 0.98 (34)	4.31 ± 2.60 (151)	19.50 ± 4.27 (257)	39.53 ± 14.44 (26)
	NH ₃	g/(kg fuel)	-	0.003 (1)	-	0.11 ± 0.22 (10)	-	0.05 ± 0.07 (15)	-
	CH ₄	g/(kg fuel)	100 ± 239 (15)	0.02 ± 0.02 (4)	-	0.17 ± 0.40 (19)	0.12 ± 0.15 (2)	0.71 ± 0.08 (4)	0.06 ± 0.07 (7)
	COVNM	mg/(kg fuel)	-	-	-	551 ± 398 (3)	295 ± 304 (5)	48 ± 38 (7)	113 ± 9 (9)
	HCHO	mg/(kg fuel)	4 179 ± 6 007 (5)	-	-	432 ± 703 (5)	-	1 700 ± 800 (252)	-
	N ₂ O	g/(kg fuel)	0.09 ± 0.04 (2)	0.003 (1)	-	0.15 ± 0.12 (8)	0.07 ± 0.01 (2)	-	0.14 ± 0.06 (5)
	O ₃	g/(kg fuel)	-	-	-	-	-	-48 ± 5 (252)	-
PARTICULATE PHASE	PN	.10 ¹⁵ part/(kg fuel)	2.1 ± 4.1 (20)	-	6.1 ± 11.1 (19)	8.1 ± 14.1 (4)	18.1 ± 21.1 (225)	4.1 ± 6.1 (255)	13.1 ± 12.1 (65)
	D _{mode}	nm	22.5 ± 16.3 (12)	-	44.3 ± 23.0 (3)	35.0 (1)	34.5 ± 0.7 (140)	41.0 ± 12.7 (2)	50.5 ± 6.4 (2)
	PM ₁	g/(kg fuel)	-	-	0.07 ± 0.03 (5)	0.61 ± 0.21 (5)	0.88 ± 0.92 (151)	3.77 ± 3.67 (254)	1.26 ± 0.64 (24)
	PM _{2,5}	g/(kg fuel)	0.19 ± 0.31 (5)	-	0.39 ± 0.13 (2)	2.33 ± 3.55 (30)	0.82 ± 0.83 (6)	3.39 ± 3.84 (4)	3.72 ± 3.13 (32)
	PM ₁₀	g/(kg fuel)	-	-	-	0.31 ± 0.04 (2)	1.06 ± 1.01 (6)	1.71 ± 0.24 (3)	2.05 ± 1.33 (12)
	PM _{TOT}	g/(kg fuel)	0.06 ± 0.07 (11)	0.15 ± 0.04 (4)	0.31 ± 0.13 (5)	0.68 ± 0.47 (21)	2.53 ± 1.65 (14)	3.33 ± 1.30 (18)	6.36 ± 3.12 (19)
	BC (PM ₁)	g/(kg fuel)	8 ± 7 (24)	-	98 ± 59 (5)	238 ± 305 (40)	241 ± 392 (201)	351 ± 872 (271)	214 ± 319 (80)
	OA (PM ₁)	mg/(kg fuel)	-	-	-	624 ± 335 (5)	1 350 ± 636 (154)	3 000 ± 1 000 (252)	1 600 ± 700 (23)
	SO ₄ (PM ₁)	mg/(kg fuel)	-	-	-	120 ± 50 (5)	300 ± 339 (154)	4 000 ± 1000 (252)	2 100 ± 1 600 (23)
	NH ₄ (PM ₁)	mg/(kg fuel)	-	-	-	2 ± 3 (5)	0 ± 1 000 (15)	1 300.0 (252)	0 ± 1 000 (23)
	NO ₃ (PM ₁)	mg/(kg fuel)	-	-	-	3 ± 6 (5)	0 ± 1 000 (15)	800.0 (252)	0 ± 1 000 (23)
	Cl ⁻ (PM ₁)	mg/(kg fuel)	-	-	-	0 (5)	15.5 ± 13.2 (4)	15.7 ± 7.8 (15)	-
	HAP (PM ₁)	mg/(kg fuel)	-	-	-	-	5.3 (139)	10.0 (252)	-
	(PM _{2,5})	mg/(kg fuel)	-	-	-	-	-	-	133.8 ± 122.8 (9)

Species	Unit	LNG	MeOH	Fuel % S < 0.001 %	Fuel % S < 0.1 %	Fuel % S < 0.5 %	Fuel % S < 1.5 %	Fuel % S < 3.5 %
(PM _{TOT})	mg/(kg fuel)	-	18.3 ± 6.1 (3)	-	14.0 ± 14.2 (9)	4.8 ± 6.4 (5)	3.5 ± 3.2 (15)	6.8 ± 0.3 (2)

Tableau 21. Éléments de littérature pris en compte dans le Tableau 20 selon les composés.

Species	Unit	
GAS PHASE	CO ₂	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Bai et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Winnes et al. (2020), Zhao et al. (2020)
	NO _x	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Bai et al. (2020), Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Diesch et al. (2013), Fridell and Salo (2016), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Jeong et al. (2023), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016)
	NO	Aakko-Saksa et al. (2019), Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Timonen et al. (2022), Zhao et al. (2020)
	NO ₂	Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Zhao et al. (2020)
	CO	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Bai et al. (2020), Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Fridell and Salo (2016), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
	SO ₂	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2010), Bai et al. (2020), Celik et al. (2020), Comer et al. (2017), Diesch et al. (2013), Jeong et al. (2023), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
	NH ₃	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Cooper(2001), Timonen et al. (2017)
	CH ₄	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Anderson et al. (2015a), Comer et al. (2017), Cooper(2001), Lehtoranta et al. (2019), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020)
	COVNM	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2010), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Huang et al. (2018)
	HCHO	Celik et al. (2020), Peng et al. (2020)
	N ₂ O	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Comer et al. (2017), Cooper(2001)
	O ₃	Celik et al. (2020)
	PARTICULATE PHASE	PN
D _{mode}		Corbin et al. (2020), Diesch et al. (2013), Jeong et al. (2023), Zetterdahl et al. (2016)
PM ₁		Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Fridell et al. (2008), Lack et al. (2009), Moldanová et al. (2013), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016)
PM _{2.5}		Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Celo et al. (2015), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Jeong et al. (2023), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020)
PM ₁₀		Fridell et al. (2008), Moldanová et al. (2013)
PM _{TOT}		Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Anderson et al. (2015a), Comer et al. (2017), Cooper(2001), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Lehtoranta et al. (2019), Moldanová et al. (2013), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016)
BC		Aakko-Saksa et al. (2016), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Corbin et al. (2020), Diesch et al. (2013), Fridell and Salo (2016), Jeong et al. (2023), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, McCaffery et al. (2021), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
OA		Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, Timonen et al., 2022
SO ₄ ²⁻		Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Diesch et al. (2013), Huang et al. (2018), Jeong et al. (2023), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, McCaffery et al. (2021), Timonen et al., 2022
NH ₄ ⁺		Celik et al. (2020), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, Huang et al. (2018), Timonen et al., 2022
NO ₃ ⁻		Celik et al. (2020), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, Huang et al. (2018), Timonen et al., 2022

Species	Unit
Cl ⁻	Huang et al. (2018), Lanzafame et al., 2022, Timonen et al., 2022
HAP	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Celik et al. (2020), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Diesch et al. (2013), Huang et al. (2018), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020)

Tableau 22. Synthèse des facteurs d'émission (EF) employés dans les modélisations de dispersion des panaches de navires du chapitre 3.3 ou dans les modélisations réalisées, par l'Association agréée de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur, pour cartographier la pollution moyenne annuelle sur l'ensemble de son territoire (AtmoSud, 2023).

Species	Unit	LNG	Diesel % S < 0.001 %	Fuel % S < 0.1 %	Fuel % S < 0.5 %	Fuel % S < 1.5 %	Fuel % S < 3.5 %	
GAS PHASE	NO _x	g/(kg fuel)	7.86	34.49	80.01	82.27	82.27	82.27
	CO	g/(kg fuel)	7.86	19.35	7.54	7.68	7.68	7.68
	SO ₂	g/(kg fuel)	0.02	1.04	2.04	11.00	19.51	57.38
	CH ₄	g/(kg fuel)	51.41	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31
	COVNM	mg/(kg fuel)	3 022	6 520	2 853	2 801	2 801	2 801
	N ₂ O	g/(kg fuel)	0.11	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
PARTICULATE PHASE	PM _{2,5}	g/(kg fuel)		3.53	1.38	5.79	5.79	5.79
	PM ₁₀	g/(kg fuel)	0.18	3.73	1.45	6.11	6.11	6.11
	PM _{TOT}	g/(kg fuel)		3.93	1.53	6.43	6.43	6.43
	BC	mg/(kg fuel)	0.00	2 160	427	695	695	695
	HAP	mg/(kg fuel)	0.00	1.00	1.00	0.95	0.95	0.95
	As	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.19	0.19	0.19
	Cd	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05
	Cr	mg/(kg fuel)	0.00	0.01	0.01	0.35	0.35	0.35
	Cu	mg/(kg fuel)	0.00	0.01	0.01	0.27	0.27	0.27
	Hg	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.08
	Ni	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	29.05	29.05	29.05
	Pb	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.38	0.38	0.38
	Se	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.17	0.17	0.17
	Zn	mg/(kg fuel)	0.00	0.02	0.02	1.04	1.04	1.04

ANNEXE 7. INTER-COMPARAISONS DES ANALYSEURS PERMETTANT D'OBTENIR LA MASSE DE PARTICULES

Lors de la campagne de mesure, plusieurs analyseurs ont été employés pour quantifier la masse de particules :

- **Compteurs de particules optiques (OPC GRIMM)**: Ces analyseurs mesurent le nombre de particules selon 31 classes de taille allant de 250 nm à 32 µm et permettent d'obtenir les masses des particules PM₁ et PM_{2,5} grâce à un algorithme intégré. Cet algorithme estime le volume de particules à partir des diamètres optiques converti en diamètre aérodynamique puis la masse de particules à partir de densités spécifiques attribuées à chaque classe de taille.
- **Compteurs de particules basés sur leur mobilité électrique (SMPS)**: Ces appareils mesurent également le nombre et le volume de particules selon leur taille mais dans 105 classes de taille différentes, couvrant une gamme de 15 nm à 660 nm. Ils offrent une approche plus fine pour l'analyse granulométrique des particules plus petites.
- **Analyseurs de composition chimique massique de l'aérosol submicronique (PM₁)**: Le MAAP (Multi-Angle Absorption Photometer) pour l'analyse du Black Carbon (BC) et le HR-ToF-AMS (Spectromètre de masse des aérosols à temps de vol haute résolution) pour l'identification des principaux composants chimiques (matière organique (OA), sulfates (SO₄²⁻), nitrates (NO₃⁻), chlorures (Cl⁻) et ammonium (NH₄⁺)). La somme des masses des différents composés mesurés par ces deux analyseurs permet de reconstituer la majeure partie de la masse de PM₁.

Pour la conversion des volumes mesurés par le SMPS en masse de PM₁, une masse volumique (ρ_{cal}) dépendante de la composition chimique des PM₁ a été calculée selon l'équation suivante.

$$\rho_{cal} = \frac{[\text{Total}_{\text{HR-ToF-AMS}}] + [\text{BC}]}{\frac{[\text{OA}]}{\rho_{\text{OA}}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{\rho_{\text{SO}_4}} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{\rho_{\text{NO}_3}} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{\rho_{\text{NH}_4}} + \frac{[\text{Cl}^-]}{\rho_{\text{Cl}}} + \frac{[\text{BC}]}{\rho_{\text{BC}}}} \quad \text{Eq. (14)}$$

Où ρ_x représente les masses volumiques des différents composés: 1.2 g.cm⁻³ pour l'OA; 1.75 g.cm⁻³ pour le SO₄²⁻, le NO₃⁻, et le NH₄⁺; 1.52 g.cm⁻³ pour le Cl⁻; et 1.77 g.cm⁻³ pour le BC (Chazeau, 2021).

Pour le site PEB, équipé d'un analyseur HR-ToF-AMS, la masse de PM₁ été calculée en utilisant les valeurs de ρ_{cal} obtenues à chaque pas de temps et variant entre 1,23 et 1,48 g.cm⁻³. Sur le site MAJOR, qui ne disposait pas d'analyseur HR-ToF-AMS, la masse de PM₁ été estimée en utilisant la masse volumique moyenne observée sur le site de PEB (1,37 g.cm⁻³).

La Figure 66 présente la comparaison des masses de particules obtenues à l'aide des différents analyseurs. Si la corrélation entre les masses de PM des différents analyseurs est toujours très significative ($R^2 \geq 0,8$), leur concordance n'est pas systématiquement assurée. La concordance entre le SMPS et le groupement HR-ToF-AMS et MAAP est très satisfaisante avec une pente proche de 1 ($0,90 \pm 0,01$) et une ordonnée à l'origine proche de 0 ($-0,14 \pm 0,08$). En revanche, la concordance entre le SMPS et l'OPC est moins satisfaisante sur les 2 sites de mesures. En effet, le SMPS affiche parfois des concentrations jusqu'à 3 fois plus élevées que celles de l'OPC. Ces écarts sont principalement attribuables à la non-détection des particules de diamètre < 250 nm par l'OPC comme l'illustre la Figure 66 (b et c). Ils se traduisent différemment sur les droites de corrélation des 2 sites: Pour le site PEB, cela se manifeste par une ordonnée à l'origine particulièrement élevée ($3,04 \pm 0,07$) tandis que sur le site MAJOR cela se traduit par une pente élevée ($1,32 \pm 0,01$). L'analyse des périodes durant lesquelles ces divergences sont observées, révèle qu'elles coïncident souvent avec des conditions plaçant les sites de mesures sous les vents de panaches de navires ou sous les vents des émissions urbaines durant des périodes de forte activité, telles qu'un trafic routier intense.

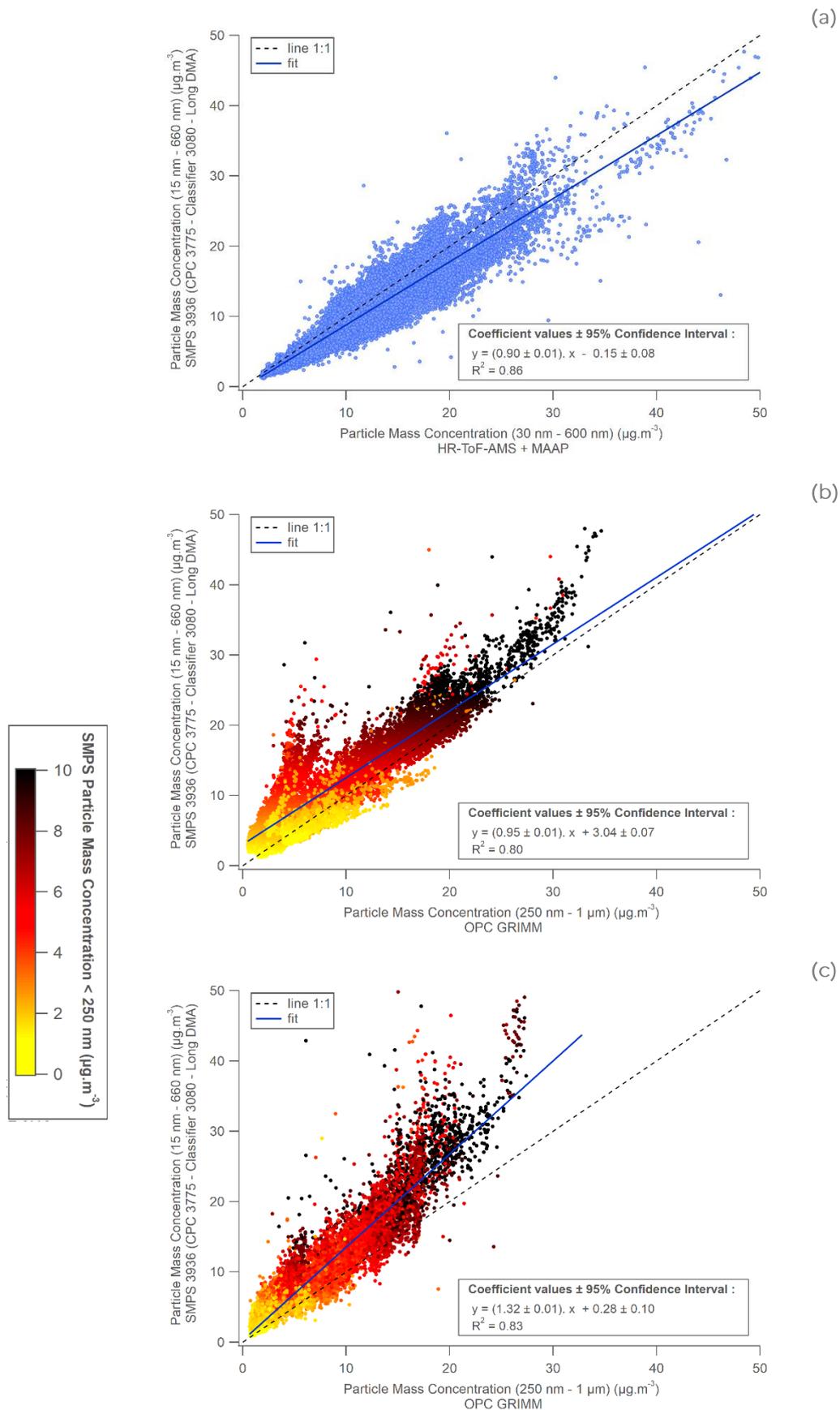


Figure 66. Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir les concentrations massiques de particules. (a) SMPS vs HR-ToF-AMS + MAAP sur le site PEB. (b) SMPS vs OPC sur le site PEB. (c) SMPS vs OPC sur le site MAJOR.

ANNEXE 8. GRAPHIQUES COMPLEMENTAIRES

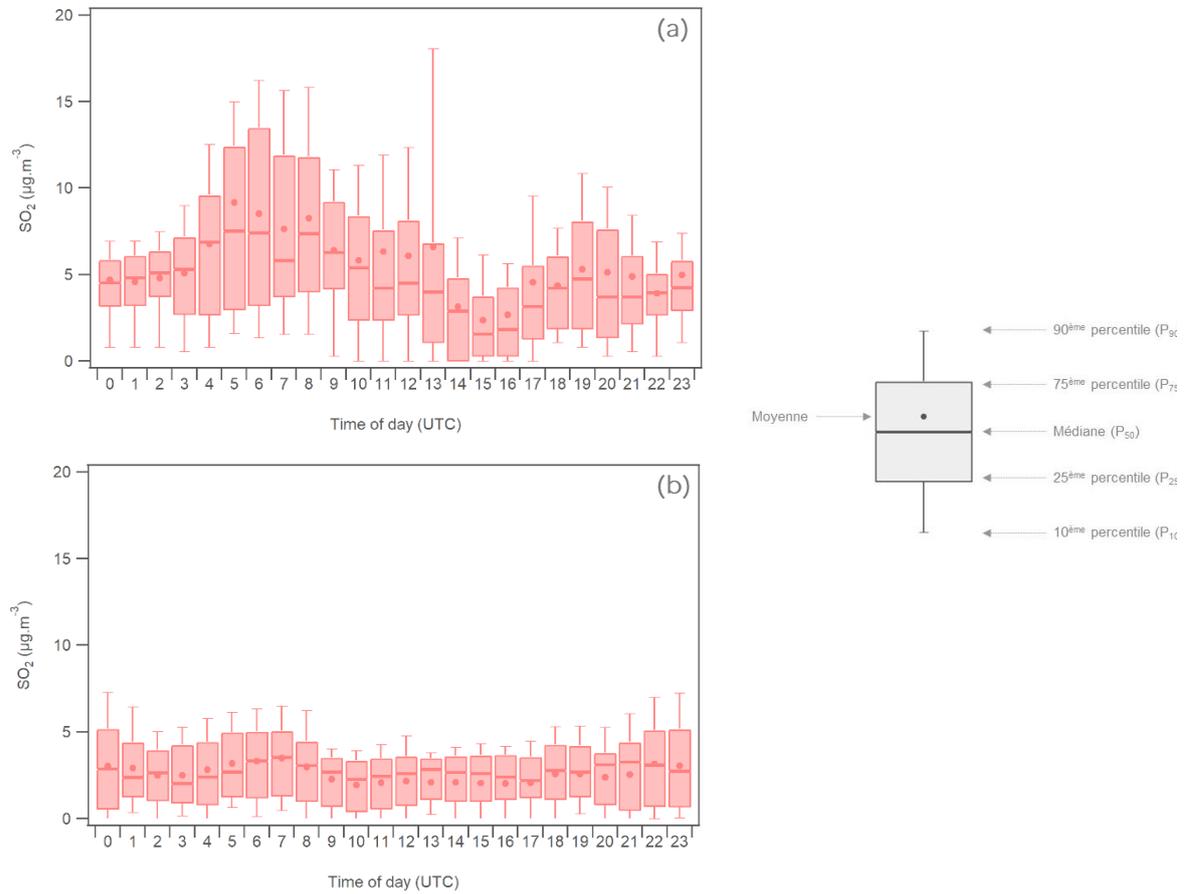


Figure 67. Profils journaliers du dioxyde de soufre (SO_2) sur le site PEB (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (campagne exploratoire – septembre 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (campagne PAREA – juin 2021).

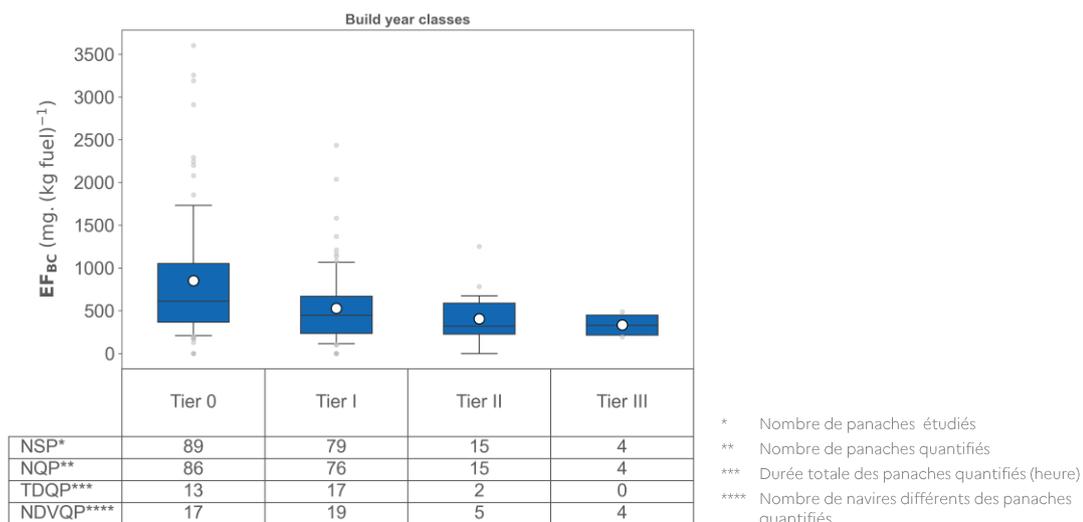


Figure 68. Distribution des facteurs d'émission (EF) de BC en fonction des réglementations Tier imposé par la convention MARPOL. Pour chaque diagramme en boîte, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75), la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10^{ème} percentile (P10) et le 90^{ème} percentile (P90), la ligne horizontale noire représente la médiane, le cercle blanc représente la moyenne et les points gris représentent les extrema.

ANNEXE 9. PMF MATRICE METAUX – SITE PEB

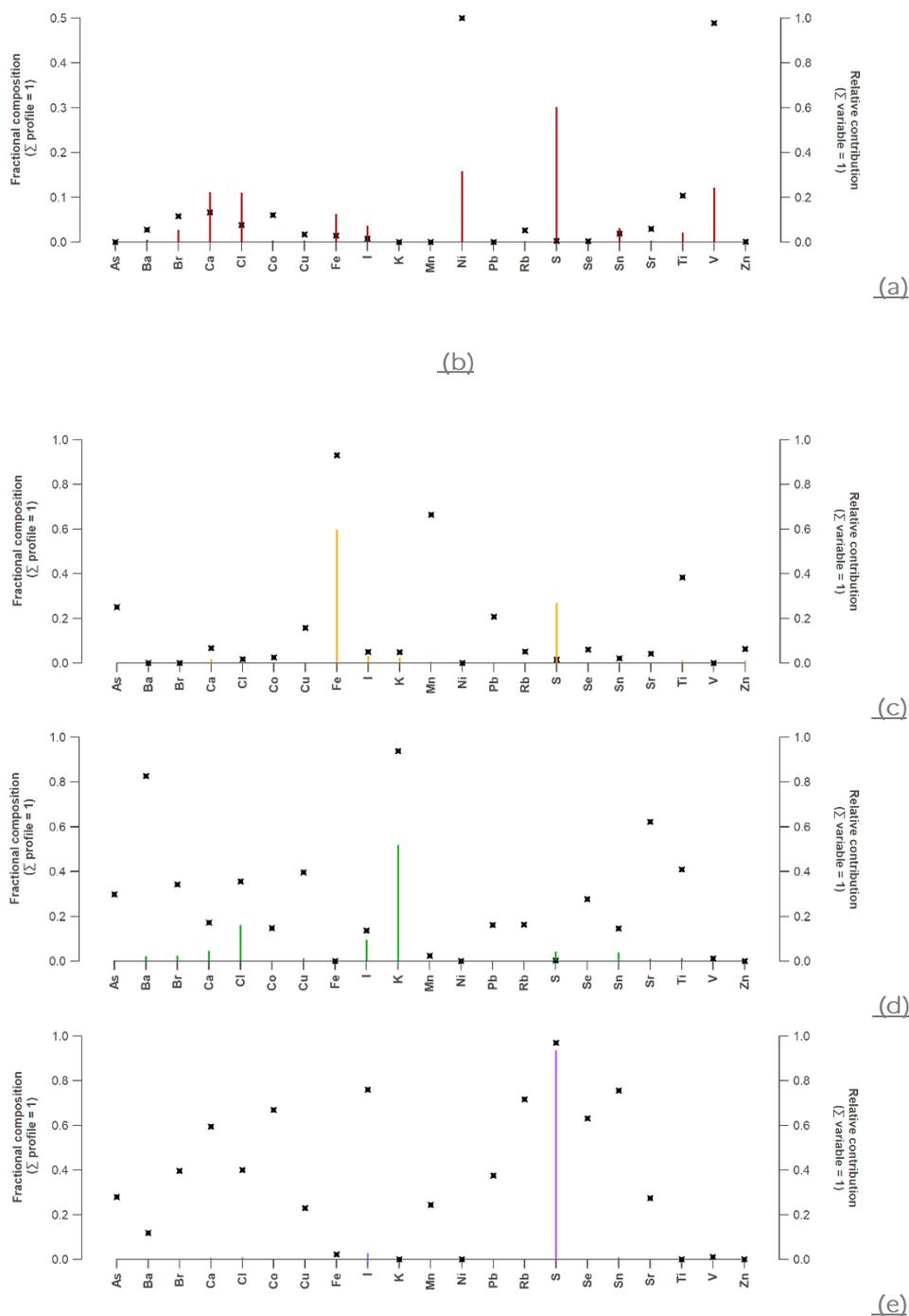
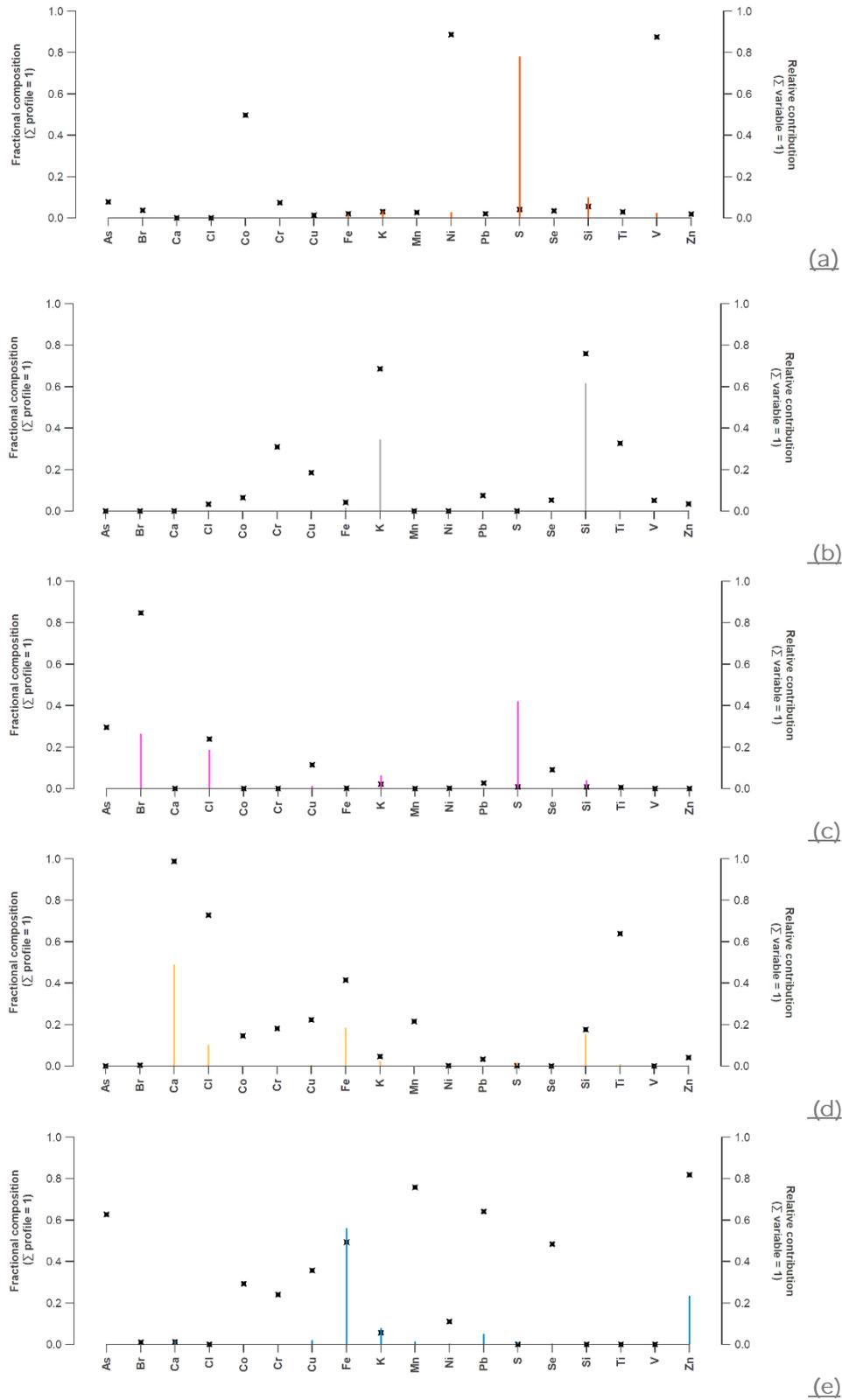
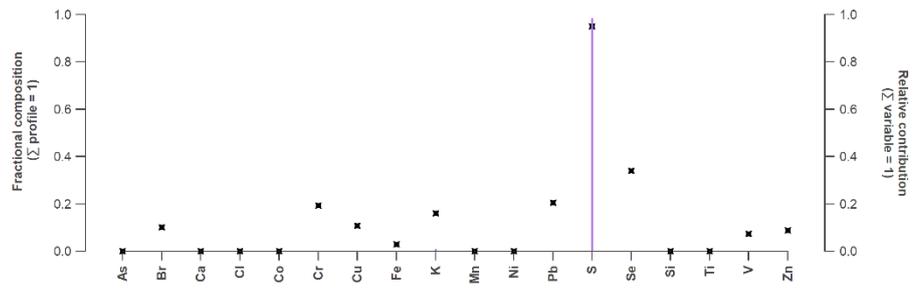


Figure 69. Empreinte chimique (a) des navires en navigation, (b) spécifique à certaines catégories de navires (moteurs anciens), (c) des navires employant des combustibles plus raffinés ou leurs moteurs auxiliaires, (d) des activités anthropiques urbaines et (e) du niveau de fond local. Les barres colorées représentent la contribution massique relative de chaque métal dans le facteur considéré (axe des ordonnées gauche). Les points noirs indiquent la contribution relative de chaque métal à la concentration massique totale de tous les facteurs pour ce métal (axe des ordonnées droit).

ANNEXE 10. PMF MATRICE METAUX – SITE MRS-LCP





(f)

Figure 70. Empreinte chimique des sources (a) « navires », (b) « industries », (c) « industries 2 », (d) « remise en suspension de poussières », (e) « usure des pneus/freins » et (f) du niveau de fond régional. Les barres colorées représentent la contribution massique relative de chaque métal dans le facteur considéré (axe des ordonnées gauche). Les points noirs indiquent la contribution relative de chaque métal à la concentration massique totale de tous les facteurs pour ce métal (axe des ordonnées droit).

ANNEXE 11. PMF MATRICE COV – SITE PEB

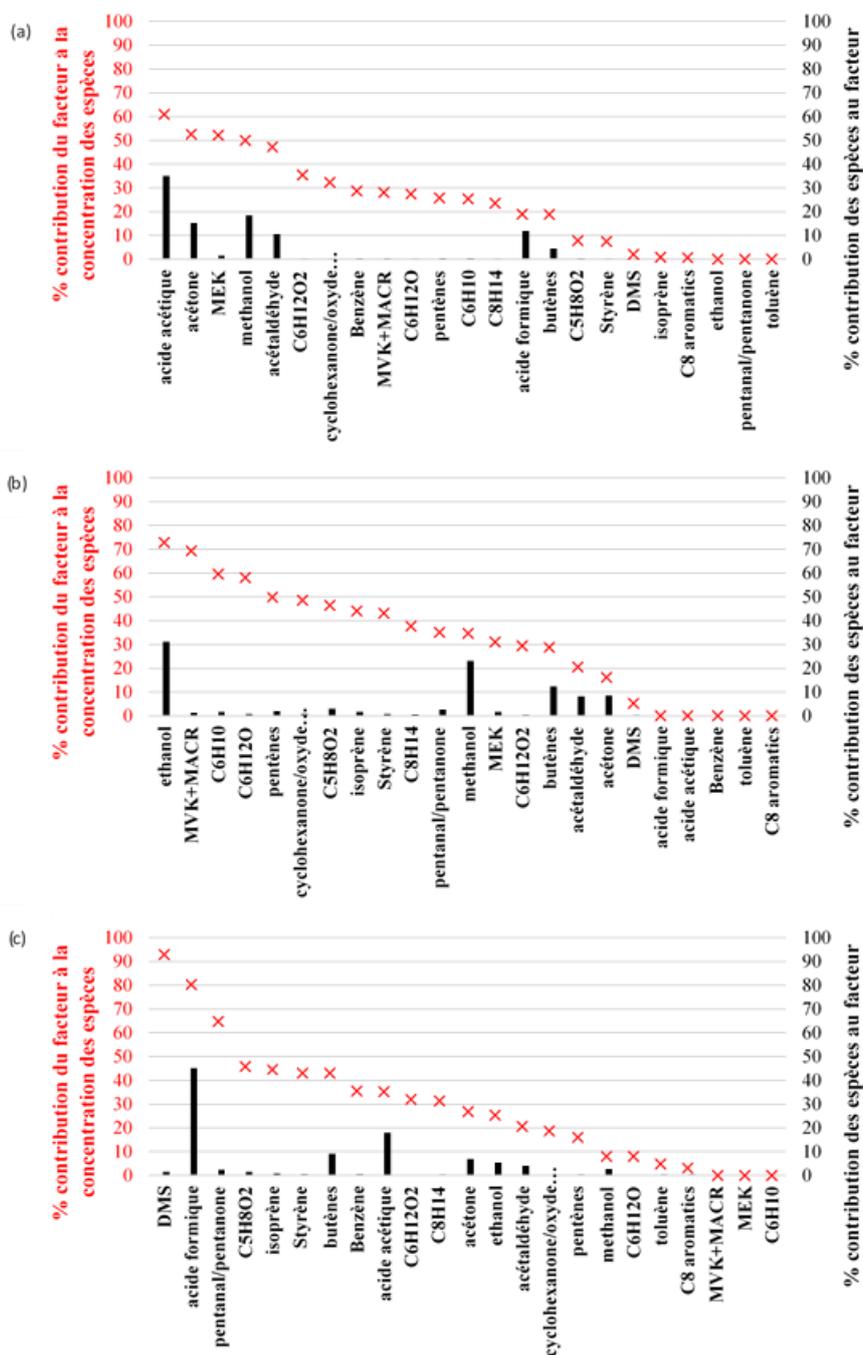


Figure 71 : Empreinte chimique (a) et (b) des sources liées aux activités anthropiques urbaines et (c) de la source liée aux émissions marines

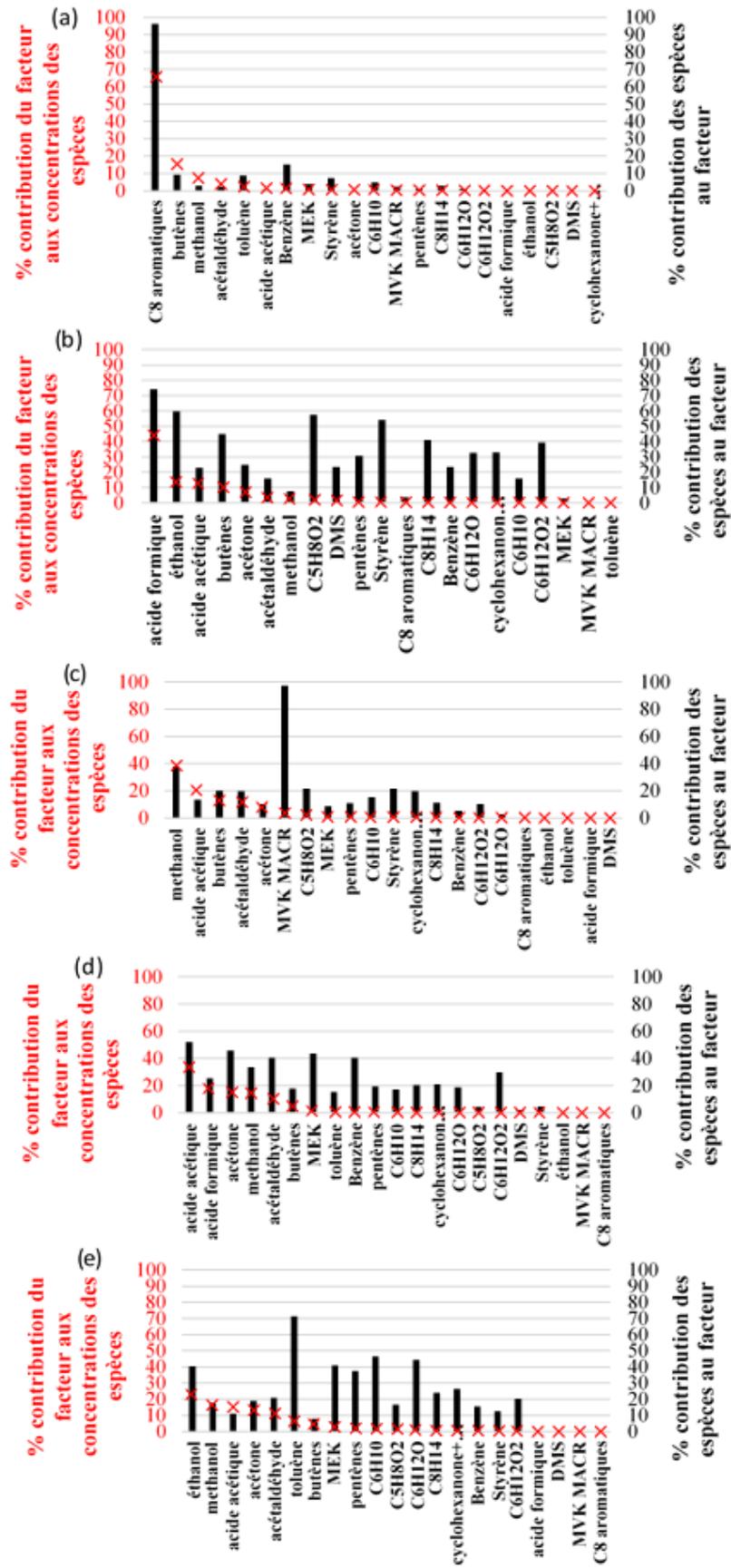


Figure 72 : Empreinte chimique (a) de la source industrielle liée aux activités portuaires, (b) aux émissions marines, (c) à la combustion liée aux activités portuaires, (d) aux sources urbaines 1 et (e) 2 après PMF contraint avec le NO

ANNEXE 12. PMF MATRICE COV – SITE MRS-LCP

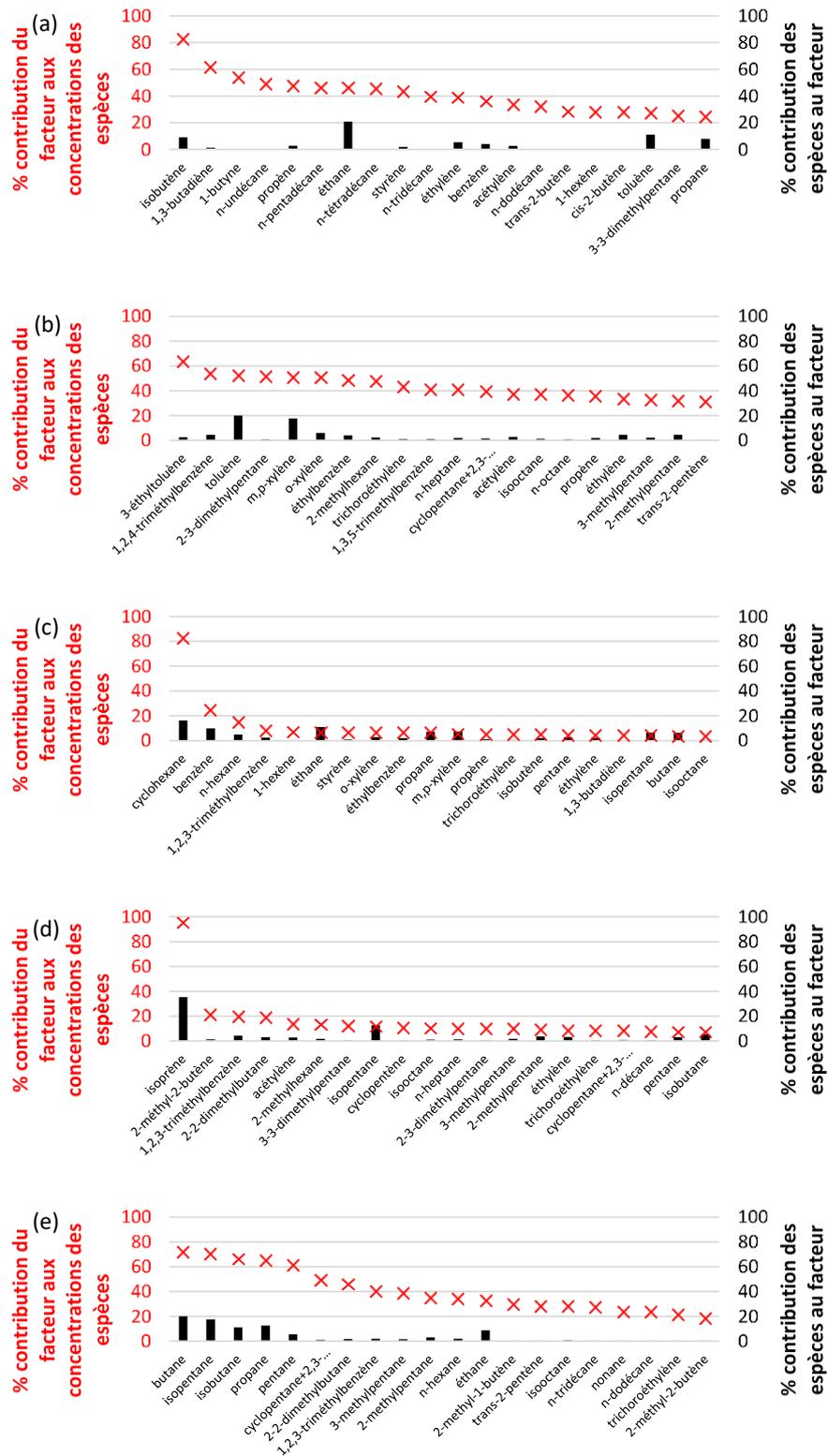


Figure 73 : Empreinte chimique (a) du niveau de fond urbain, (b) du trafic routier, (c) d'une source industrielle, (d) des émissions biogéniques et (e) de l'évaporation de carburant

L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique -, nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, économie circulaire, alimentation, mobilité, qualité de l'air, adaptation au changement climatique, sols... - nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

LES COLLECTIONS DE L'ADEME



FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.

EVOLUTION DES PARTICULES FINES EN PROXIMITE DU TRAFIC MARITIME

Les émissions gazeuses liées au trafic maritime ont un impact avéré sur la qualité de l'air en particulier sur les zones côtières. Ce projet PAREA a pour but d'améliorer les connaissances sur les émissions du transport maritime. Sur la base d'une approche combinant observation et modélisation, l'objectif est de caractériser les particules fines émises par le trafic maritime en termes de tailles et de composition chimique, de caractériser les précurseurs de particules secondaires émis par le trafic maritime et de documenter l'évolution de ces caractéristiques en champs proches de la zone portuaire.

Une campagne de mesure intensive a été menée à Marseille pour l'obtention d'une base de données uniques de 145 composés gazeux et particulaires. Plus de 350 panaches de navires ont été identifiés pour déterminer des Facteurs d'Émissions (EF). La modélisation déterministe a été mise en œuvre pour cartographier l'impact des activités maritimes à Marseille.

L'étude montre toute la difficulté pour l'obtention d'une bonne représentation des émissions de la source trafic maritime. L'amélioration des inventaires d'émissions en termes de spéciation chimique et d'évolution temporelle de cette source est essentielle pour évaluer des actions de remédiation.

Les quantités de particules émises par les navires peuvent varier d'un facteur 3 entre les différentes phases opérationnelles avec davantage d'émissions lors des phases de navigation et/ou de manœuvre comparativement aux phases de stationnement à quai.

La contribution relative des navires est de 3% de la moyenne mensuelle en particules fines (PM_{2,5}) sur la zone portuaire. Elle s'élève à 23% pour le dioxyde d'azote (NO₂).

La contribution des navires est de 9% de la masse totale des métaux lourds mesurés dans les particules fines en zone portuaire. Plus spécifiquement, ces émissions contribuent à plus de 80 % des concentrations en nickel (Ni) et en vanadium (V), métaux reconnus pour leurs effets néfastes sur la santé des populations.

