

Variabilité du CO2 atmosphérique dans la région SUD-PACA : Caractérisation des émissions de Marseille

Ludovic Lelandais

▶ **To cite this version:**

Ludovic Lelandais. Variabilité du CO2 atmosphérique dans la région SUD-PACA : Caractérisation des émissions de Marseille. Sciences de l'environnement. Aix Marseille Université, 2023. Français. NNT : . tel-04457104

HAL Id: tel-04457104
https://hal.science/tel-04457104

Submitted on 14 Feb 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

NNT/NL : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
Le 19 juin 2023 par

Ludovic LELANDAIS

Variabilité du CO_2 atmosphérique dans la région SUD-PACA

Caractérisation des émissions de Marseille

Discipline
Science de l'environnement

Spécialité
Sciences de l'environnement : Environnement et santé

École doctorale

ED 251 – Sciences de l'environnement

Laboratoire/Partenaires de recherche
Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie maritime et continentale (IMBE)
Agence de qualité de l'air ATMOSUD

Composition du jury

Agnès BORBON	Rapporteuse
Directrice de Recherche, Laboratoire de Météorologie Physique	
Lilian JOLY	Rapporteur
Professeur des universités, université de Reims Champagne Ardenne	
Joël GUIOT	Examinateur
Directeur de Recherche émérite, CNRS	
Camille Yver Kwok	Examinatrice
Ingénieure-chercheuse, Laboratoire des Sciences du climat et de l'environnement	
Matthias BEEKMANN	Président du jury
Directeur de Recherche, CNRS	
Irène XUEREF-REMY	Directrice de thèse
Physicienne CNAP, Aix-Marseille Université	
Stéphane SAUVAGE	Co-encadrant de thèse
Professeur des universités, IMT Nord Europe	
Alexandre Armengaud	Membre Invité
Docteur, ATMOSUD	

Affidavit

Je soussigné, Ludovic LELANDAIS , déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Irène Xueref-Remy et le co-encadrement de Stéphane Sauvage, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Aix-en-Provence, le 6 avril 2023



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications et/ou brevet réalisées dans le cadre du projet de thèse :

Xueref-Remy, I., Milne, M., Zoghbi, N., **Lelandais, L.,** Riandet, A., Armengaud, A., Gille, G., Lanzi, L., Oppo, S., Brégonzio-Rozier, L., Blanc, P.-E., Yohia, C., Piazzola, J., & Delmotte, M. (2023). Analysis of atmospheric CO2 variability in the Marseille city area and the northwest Mediterranean basin at different time scales. *Atmospheric Environment: X*, 100208. https://doi.org/10,1016/j.aeaoa.2023.100208

Lelandais, L., Xueref-Remy, I., Riandet, A., Blanc, P. E., Armengaud, A., Oppo, S., Yohia, C., Ramonet, M., & Delmotte, M. (2022). Analysis of 5.5 years of atmospheric CO2, CH4, CO continuous observations (2014 – 2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network. *Atmospheric Environment*, *277*, 119020. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2022.119020

Riandet, A., I. Xueref-Remy, I. Popovici, **L. Lelandais**, A. Armengaud & P. Goloub (2023) Diurnal and Seasonal Variability of the Atmospheric Boundary-Layer Height in Marseille (France) for Mistral and Sea/Land Breeze Conditions, *Remote Sensing*, 15 (5), pp.1185. ⟨10.3390/rs15051185⟩

2) Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :

(oral) Lelandais, L., Xueref-Remy, I., Riandet, A., Marvin, D., Stéphane, S., Sanne, P., Bert, S., and Alexandre, A., Characteristics of the urban CO2 plume from Marseille city in the southern France : variability and sources identification using co-emitted species and isotopic ratios., EGU General Assembly 2022, Vienna, Austria, 23–27 May 2022, EGU22-7855, https://doi.org/10,5194/egusphere-egu22-7855, 2022.

Xueref-Remy, I., Nathan, B., Milne, M., **Lelandais, L**., Riandet, A., Lauvaux, T., Chen, H., Palstra, S., Scherren, B., Armengaud, A., Blanc, P.-E., Turnbull, J., Lambert, M.-L., Hernandez, F., Masson, V., Yohia, C., and Nicault, A.: Towards improving current estimates of CO2 emissions and sinks in the Aix-Marseille metropolis area, France, and developing virtuous CO2 mitigation scenarios in link with local stakeholders and socio-economic actors., EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-12629, https://doi.org/10,5194/egusphere-egu21-12629, 2021.

Xueref-Remy, I., Armengaud A., **Lelandais L.,** Riandet A., Manqari Y., Laceb M., Simoni G., Marloie O., Blanc P-E.: Assessing the impact of the Spring 2020 COVID-19 lockdown on atmospheric CO2 concentration in the Aix-Marseille area, France., ICOS Science conference online 2020 15-17 september. https://www.icos-cp.eu/sc2020/abstracts#47

(poster) Lelandais, L., Xueref–Remy, I., Riandet, A., Blanc, PE., Delmotte, M., Ramonet, M., Yohia, C., Armengaud, A., In-situ continuous atmospheric greenhouse gases (CO_2, CH_4 and CO) measurements at the OHP ICOS-Fr station tall tower in South France from July 2014 to March 2020 and related anthropogenic tracers., ICOS Science conference online 2020 15-17 september https://www.icos-cp.eu/sc2020/abstracts#133

Xueref-Remy, I., Riandet, A., **Lelandais, L.,** Nathan, B., Milne, M., Masson, V., Lambert, M.-L., Armengaud, A., Turnbull, J., Yohia, C., Nicault, A., Lauvaux, T., Piazzola, J., Lac, C., Hedde, T., Robert, S., Simioni, G., Cramer, W., & Bondeau, A. (2020, March 23). COol-AMmetropolis: Towards establishing virtuous greenhouse gas emission mitigation scenarios for 2035 in the Aix-Marseille metropolis area (France) through atmospheric top-down technics and social sciences methods in interaction with local stakeholders, EGU General Assembly 2020, online, 19–30 Apr 2021, EGU2020-5930, https://doi.org/10,5194/egusphere-egu2020-5930

Résumé

Le dioxyde de carbone (CO_2) ne cesse d'augmenter dans l'atmosphère à la suite des émissions anthropiques dont plus de 70% sont émises par les zones urbaines et industrielles. Il existe des inventaires d'émissions mais leurs incertitudes peuvent atteindre plusieurs dizaines de pourcents. L'étude du CO_2 à partir de mesures atmosphériques permet une approche indépendante des inventaires. Ces travaux visent à mieux caractériser les émissions urbaines de Marseille. Ils s'appuient sur un réseau de mesures du CO_2 constitué 1) d'une station du réseau ICOS-Fr située à l'Observatoire de Haute Provence à 80 km au nord de Marseille, 2) d'une station au cœur de Marseille et 3) d'une station péri-urbaine forestière. L'utilisation conjointe de mesures isotopiques du carbone, de séries temporelles du CO_2 atmosphérique ainsi que de plusieurs traceurs d'activités anthropiques (monoxyde de carbone, composés organiques volatils…) a permis de mieux caractériser la variabilité du CO_2 en milieu urbain. Une méthode permettant d'isoler l'influence anthropique locale sur le CO_2 atmosphérique a été développée, et une campagne de mesure intensive a été menée en janvier 2020. Cette étude a permis de quantifier la variabilité du CO_2 de l'échelle hémisphérique à locale. La comparaison des stations a permis d'isoler le panache de CO_2 provenant des émissions de Marseille. Une forte empreinte du trafic et du secteur résidentiel a été mise en évidence sur ces émissions en hiver avec une part de CO_2 d'origine fossile de 55% en moyenne. Le panache provient à 25% de la combustion de gaz, 30% de celle de pétrole, 20% de la combustion de biomasse, le reste provenant principalement de la respiration biologique, les biocarburants et les décharges dans des proportions qui restent à ce jour inconnues, avec une incertitude moyenne d'environ 30%. Ces travaux apportent les premiers résultats issus d'une approche atmosphérique sur les sources de CO_2 à Marseille ainsi que des méthodes et des enseignements utiles pour l'étude du CO_2 en milieu urbain.

Mots clés : CO_2, mesures directes, isotopie, séries temporelles, rapports d'émissions

Abstract

Carbon dioxide (CO_2) is increasing in the atmosphere as a result of constant human activities. More than 70% of human emissions are emitted by urban and industrial areas. Current emission inventories are marred by large uncertainties. The study of CO_2 from atmospheric measurements allows an independent approach. In order to study the urban emissions of Marseille, this work relies on a CO_2 measurement network composed by i) a station of the ICOS-France network located at the Observatoire de Haute Provence 80 km north of Marseille, ii) a station in the heart of Marseille and iii) a station on the outskirts of Marseille, in a forest environment. The joint use of carbon isotope measurements, CO_2 timeseries and several activity tracers (carbon monoxide, volatile organic compounds...) allowed to better characterize the variability of CO_2. A method allowing to isolate the anthropic influence reaching a station was developed and an intensive measurement campaign was carried out in Marseille in January 2020. The CO_2 variability from the hemispheric to the local scale was assessed, and the intercomparison of the stations allowed to isolate the urban CO_2 plume of Marseille. A strong influence of traffic and residential emissions was highlighted in Marseille in winter. The Marseille CO_2 plume was explained for 55% by fossil fuel emissions. The total plume come from 25% and 30% from gas and oil combustion, 20% from biomass combustion, the rest coming likely from respiration sources, biofuels, and landfill with unknown proportions. The mean uncertainties of the results are ~30%. This work brought the firsts results on assessing CO_2 sources in Marseille from atmospheric approaches, and it also provided some methods and useful lessons for future study of CO_2 in urban environment.

Key words: CO_2, variability, isotopic measurements, time series, emission ratios

Remerciements

Je remercie Agnès Borbon et Lilian Joly, d'avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que Joël Guiot et Camille Yver pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Enfin je souhaiterai remercier Mattias Beekmann de présider ce jury de thèse.

Je remercie également le conseil régional de la Région SUD PROVENCE ALPES CÔTE D'AZUR d'avoir financé ce projet dans le cadre du projet Emplois Jeunes Doctorant et ainsi que l'association aggréée de surveillance de la qualité de l'air ATMOSUD d'avoir cofinancé cette thèse et sans qui ce travail n'aurait pas pu se faire. Enfin je remercie également le projet ANR COol AMmetropolis (Projet ANR-19-CE03-0008 COoL AMmetropolis) d'avoir financé les analyses et les frais annexes nécessaires au déroulement de ce projet. Enfin je tiens à remercier l'IMBE qui m'a accueilli pendant ces 4 ans.

La recherche est un travail de collectif, et ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide le soutien et la compagnie de nombreuses personnes qui ont tous contribués de manière directe ou indirecte à l'aboutissement de ce travail :

Je tenais à remercier en premier lieu Irène, de m'avoir offert cette possibilité d'abord de descendre dans le Sud pour mon stage de master 2 puis d'y rester pour plusieurs années. Merci pour ta bienveillance constante qui m'a relevé plus d'une fois durant les confinements et les aléas survenus durant ces 4 ans. Merci pour les échanges qui m'ont permis de prendre du recul et de mettre en lumière les résultats progressivement que je peinais parfois à valoriser. Merci à Stéphane, de m'avoir ouvert au COV et d'avoir toujours été bienveillant et chaleureux à chaque rencontres et échanges malgré la distance qui nous séparait.

Merci à ATMOSUD Alexandre, Grégory, Ludovic, Sonia , et toute l'équipe qui ont permis la réalisation des mesures sur le site de Marseille, partager leurs inventaires et leurs connaissances mais aussi pour le soutien technique dès qu'il y avait un souci.

Merci également aux membres restant de mon comité de suivi que je n'ai pas encore eu l'occasion de remercier. Merci à Frédérique Chevalier et Barbara d'Anna de m'avoir apporté des discussions, des conseils et un recul tout au long du projet.

Merci Aurélie, partager le bureau et cette expérience avec toi a été incroyable. Les discussions, rires et moments partager avec toi ont rendu ces 4 ans et cette expérience exceptionnelle, ta présence quotidienne et ton soutien dans les bons comme les mauvais moments ont permis de traverser les moments de solitude, de doutes, mais aussi de créer de merveilleux souvenirs et une belle amitié.

Puisque le quotidien au labo ne se résumait pas qu'à la science, Merci Arboisiens qui font du bâtiment Villemin un endroit chaleureux où les étudiants mais aussi les personnes

peuvent s'épanouir. Merci aux étudiants anciens et Nouveaux pour toutes les sorties, activités et midis animés. Merci aux sportifs pour les bols d'air autour de l'arbois le midi, Merci aux passionnés qui m'ont partagé leurs attraits et connaissances dans des domaines qui m'étaient inconnus (palyno, anthraco, paléo, oiseaux …).Merci Manuel, troisième doctorant de la cuvée 2019, ta présence et ta bienveillance ont contribué à rendre la thèse plus agréable, les bons moments qu'ils soient au café à discuter, ou à marcher au Frioul resteront gravés comme de bons souvenirs.

Et parce que, même en thèse, la vie ne se résume pas au labo :

Merci Maman, Merci didine, de m'avoir soutenu malgré la distance, d'avoir toujours été présentes mais aussi d'avoir supporté mon absence parfois longue. Merci pour l'amour, la gentillesse et l'attention qui ont enveloppées notre maison pendant tant d'années et qui font aujourd'hui l'individu équilibré (à peu près) que je suis aujourd'hui Merci de m'avoir supporté et accompagné durant les études qui m'ont permis d'arriver là.

Merci Em, de tout mon cœur. Merci d'embellir mes journées et de m'avoir donné une raison de rester tard au labo. Merci pour ce terrain dépaysant, mais surtout ta gentillesse Merci d'être à mes côtés depuis tout ce temps et pour tout ce que cela m'apporte et me fait grandir (et je ne parle pas de tes gâteaux). Le croisement de nos chemins est une des plus belles choses qui me soit arrivée à Aix.

Merci à ma famille plus ou moins proche, papa, papi et mamie, de m'avoir soutenu à distance ou non. Merci Papi et Mamie pour les innombrables accueils en Bretagne depuis tant d'année qui malgré le mauvais temps sont de vrais rayons de soleil dans ma vie.

Merci à tous mes amis restés à Paris. Merci à Rose, Léa, Thomas, Bruno, Kitsana et kévin pour les souvenirs de mariage/ crémaillières, vacances pas toujours reposantes. Mais aussi à Nico,qui m'a toujours tirer vers le haut avec les appels interminables et les sorties grimpes.Merci à Quentin pour les bons souvenirs et les bons moments mais aussi pour la découverte de la course à pied au lycée qui a représenté un pillier de mon équilibre.

Merci à Chloé, Romain et Marin pour votre soutien dans tous les délires , les sorties grimpes, le bricolage et les nombreux fous rires mais aussi pour votre patience et la confiance que vous m'avez accordé depuis des années. Merci Lucas, ma rencontre imprévue avec toi fait partie de mes plus belles rencontres à Aix et notre amitié parmis les plus précieuses.

Merci la team building qui m'ont fait apprécié la région et la à l'arbois dès les premiers instants, merci pour ce merveilleux perfect projet.

Enfin, merci à la famille Digallo (Lisa, Lance, jean Michel, Géraldine, juliana) et tous les proches des ouides (Zabou, Julien, Antoine) pour m'avoir accueili au sein des ouides et m'avoir fait senti en quelque sorte comme un membre de cette grande famille.

Table des matières

1

Affidavit **2**

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences **3**

Résumé **5**

Abstract **6**

Remerciements **7**

Table des matières **9**

1. Introduction générale **12**

1.1. Le rôle du CO_2 dans le système climatique 12

1.2. L'évolution du CO_2 au cours du temps 15

1.3. Le développement des réseaux de mesures globaux internationaux 20

1.4. L'impact des zones urbanisées 21

1.5. Les inventaires et modèles pour quantifier les émissions urbaines 23

1.6. Les mesures directes pour quantifier les émissions urbaines 25

1.7. La région SUD PACA 29

2. Matériels et méthodes **33**

2.1. Sites de mesure 33

2.1.1. L'OHP 34

2.1.2. Marseille Longchamp 35

2.1.3. Fontblanche 36

2.1.4. Marignane 37

2.2. Classifications des vents 39

2.3. L'acquisition des données continues 43

2.3.1. Principe 43

2.3.2. Traitement des données 44

2.3.3. Calibration des instruments 46

2.3.4. Précision et justesse à l'OHP, LCP et FBL 48

2.4. Les traceurs d'activités anthropiques 49

2.4.1. Le radio carbone : ^{14}C 49

2.4.2. L'isotope 13 : ^{13}C 52

2.4.3. Le monoxyde de carbone : CO 55

2.4.4. Le carbone suie : le BC 57

2.4.5. Les oxides d'azotes : NOx 57

2.4.6. Les composés organiques volatils : COV 58

2.4.7. Les particules fines : PM 59

2.5. La campagne de mesure 60

2.5.1. Les mesures de CO 60

2.5.2. Les mesures de COV 63

2.5.3. Les mesures ponctuelles (flacons) 64
2.5.3.1. Protocole de collecte des flacons ... 66
2.5.3.2. Précision et justesse des flacons ... 67
2.6. La détermination du signal de fond 70
2.6.1. Les différentes approches possibles 70
2.6.1.1. A l'aide d'une deuxième station de « fond » ... 70
2.6.1.2. De la station d'intérêt ... 72
2.6.1.3. Les méthodes de détermination du fond ... 73
2.6.2. Les méthodes utilisées 75
2.6.2.1. Pour les sites de l'OHP et Fontblanche : l'écart au signal médian ... 75
2.6.2.2. Pour le site de Marseille Longchamp : le 5è percentile ... 76
2.7. Conclusion du chapitre 78
3. Résultats et applications 79
3.1. La variabilité du CO_2 à l'échelle régionale entre 2014 et 2020 80
3.1.1. Introduction 80
3.1.2. Article 81
3.1.3. Conclusion du chapitre 132
3.2. La variabilité du CO_2 en milieu urbain et péri-urbain 134
3.2.1. Introduction 134
3.2.2. Le taux de croissance annuel entre 2014 et 2022 136
3.2.3. Le cycle saisonnier 137
3.2.4. Le cycle diurne 138
3.2.5. Le panache Marseillais 141
3.2.6. La période COVID-19 148
3.2.7. L'Impact humain à Fontblanche et l'Observatoire 151
3.2.8. Conclusion du chapitre 153
3.3. L'étude des émissions hivernales 155
3.3.1. L'étude du CO_2 fossile en milieu urbain 156
3.3.1.1. Quantification du CO_2 fossile ... 169
Contribution fossile dans le panache 174
Incertitudes des mesures et des méthodes 178
Quantification du CO_{2ff} et de la contribution fossile 181
Contribution fossile au panache de Marseille avec un fond urbain 185
Conclusion 190
3.3.1.2. Les origines du CO_2 fossile en milieu urbain ... 190
Détermination du $\delta^{13}C_{urb}$ 191
Détermination du $\delta^{13}C_{urb}$ à l'aide d'un Miller Tans plot 192
Discussion sur le $\delta^{13}C_{urb}$ 194
Les pourcentages de gaz et liquide 195
Conclusion 197
3.3.1.3. Les co-évolution avec le CO_2 fossile ... 199
3.3.1.4. Discussion sur la part biogénique ... 202
3.3.1.5. Discussion sur la représentativité des flacons ... 207
3.3.1.6. Conclusion sur la part fossile et biogénique dans le panache ... 208
3.3.2. Evolution du CO_2 et des espèces co-émises 210
3.3.2.1. Corrélation en fonction du temps ... 213
3.3.2.2. Les rapports d'émissions d'espèces co-émises dans le panache ... 216
3.3.2.3. Limites et perspectives ... 223
3.3.2.4. Conclusion sur les co-émissions ... 224

3.4. Conclusion du chapitre 224
4. Conclusion et Perspectives 228
Bibliographie 235
Table des figures 268
Acronymes et nomenclatures 274
ANNEXES 276

1. Introduction générale

1.1. Le rôle du CO_2 dans le système climatique

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz présent à l'état de trace (~0,04 %) dans l'atmosphère, qui joue un rôle fondamental dans l'équilibre radiatif terrestre. Possédant 3 atomes et étant asymétrique tout comme la vapeur d'eau (H_2O) ou d'autres gaz à effet de serre (méthane CH_4, l'ozone O_3), il interagit avec le rayonnement infrarouge émis par la Terre en direction de l'espace lorsque celle-ci est chauffée par le rayonnement solaire. En vibrant et en modifiant la distance entre ses atomes, le CO_2 va absorber l'énergie infrarouge terrestre émise depuis la surface et va l'émettre à nouveau dans toutes les directions, dont une partie sera dirigée à nouveau en direction de la surface. Ce processus est appelé communément « effet de serre » et a permis l'apparition de la vie sur Terre, en maintenant une température moyenne à la surface du globe proche des 16°C. Sans effet de serre la température moyenne à la surface serait d'environ -18°C, ce qui ne permettrait pas la présence d'eau liquide indispensable à la vie. Cependant, le système climatique étant composé de plusieurs réservoirs à savoir l'hydrosphère, la cryosphère, la biosphère et l'atmosphère, le CO_2 navigue de façon naturelle entre ces différents réservoirs. Le bilan des échanges de carbone entre les différents réservoirs principalement sous la forme de CO_2 est appelé le cycle court du carbone. Ce cycle est illustré par la **Figure 1-1** dans laquelle sont chiffrés les différents flux entre les réservoirs (exprimés en PgC par an équivalent à des gigatonnes, soit 10^{15} grammes de carbone par an) ainsi que les quantités de carbone contenues dans chaque réservoir.

Le plus grand réservoir de carbone est l'hydrosphère (principalement représenté par les océans) contenant environ 40 000 PgC, suivit par la biosphère continentale (regroupant les sols et la végétation terrestre) contenant entre 2000 et 4000 PgC puis enfin l'atmosphère avec près de 591 PgC stockés. Les flux entre les réservoirs de la surface terrestre et l'atmosphère sont appelés des sources (pour ceux qui induisent une accumulation dans l'atmosphère) et des puits (pour ceux qui retirent le carbone de l'atmosphère). Les flux naturels de CO_2 présentés en jaune sur la figure montrent un équilibre entre les différents réservoirs : par exemple, le dégazage du CO_2 par les océans représente environ 54,6 PgC et l'absorption océanique représente 54 PgC/an. Ils correspondent aux flux estimés avant la période industrielle, celle-ci ayant commencé vers 1750.

À ce cycle court qui dure environ 4-5 ans s'ajoute un cycle long qui s'étale sur des milliers voire millions d'années. Le cycle long correspond à l'échange de carbone entre la surface, et les roches sédimentaires plus profondes. En effet une infime partie du carbone qui plonge dans les océans sous forme de matières carbonées se sédimente pour former les roches sédimentaires. De même à la surface continentale la matière organique de la biosphère qui meurt s'accumule et s'enfouis dans les sols sous l'effet de l'accumulation. Une fois enfouies les conditions de pression et température transforment cette matière

carbonée en roches sédimentaires. Les flux de carbone associés à la sédimentation, et la transformation en roches sédimentaires sont très faibles mais s'étalent sur des longues périodes. Les roches sédimentaires représentent donc le plus gros réservoir de carbone du système (> 50 000 000 GtC). L'altération des roches sédimentaires se fait soit par l'exposition à l'air lors de la remise en surface de ces roches avec les mouvements tectoniques soit par l'exposition de à des eaux souterraines oxygénées. L'exposition prolongée à l'eau engendre la création d'hydrocarbures (charbons, pétrole, gaz) estimés à environ 5 000 GtC (Kump et al.1999). Le temps de résidence du carbone dans les roches sédimentaires est estimé à 200 millions d'années.

A ces flux « naturels » de carbone viennent s'ajouter les émissions issues des activités humaines depuis l'ère préindustrielle, présentées en rouge sur la **Figure 1-1**. La combustion de matière carbonée fossile sur laquelle repose la majeure partie de ces activités a induit un ajout de carbone dans l'atmosphère, qui était sorti du cycle court du carbone, car stocké dans les sols. De plus le changement d'usage des sols avec notamment la déforestation et la destruction des milieux naturels pour y introduire des cultures est la seconde source d'émissions anthropiques. Le changement d'usage des sols représente entre 20 et 25% des émissions totales de CO_2 (GIEC AR5). Ces émissions anthropiques sont pour environ une moitié absorbées par les océans (environ 25%) et la biosphère (25%), tandis que le reste s'accumule dans l'atmosphère. Cette accumulation induit une augmentation moyenne du réservoir atmosphérique de carbone d'environ 5,1 PgC/an. Le CO_2 est traditionnellement mesuré en partie par million (noté ppm) qui correspond à un rapport correspondant au nombre de molécules de CO_2 pour un million de molécules d'air. Pour simplifier l'écriture de ce manuscrit, le terme de concentration de CO_2 sera utilisé.

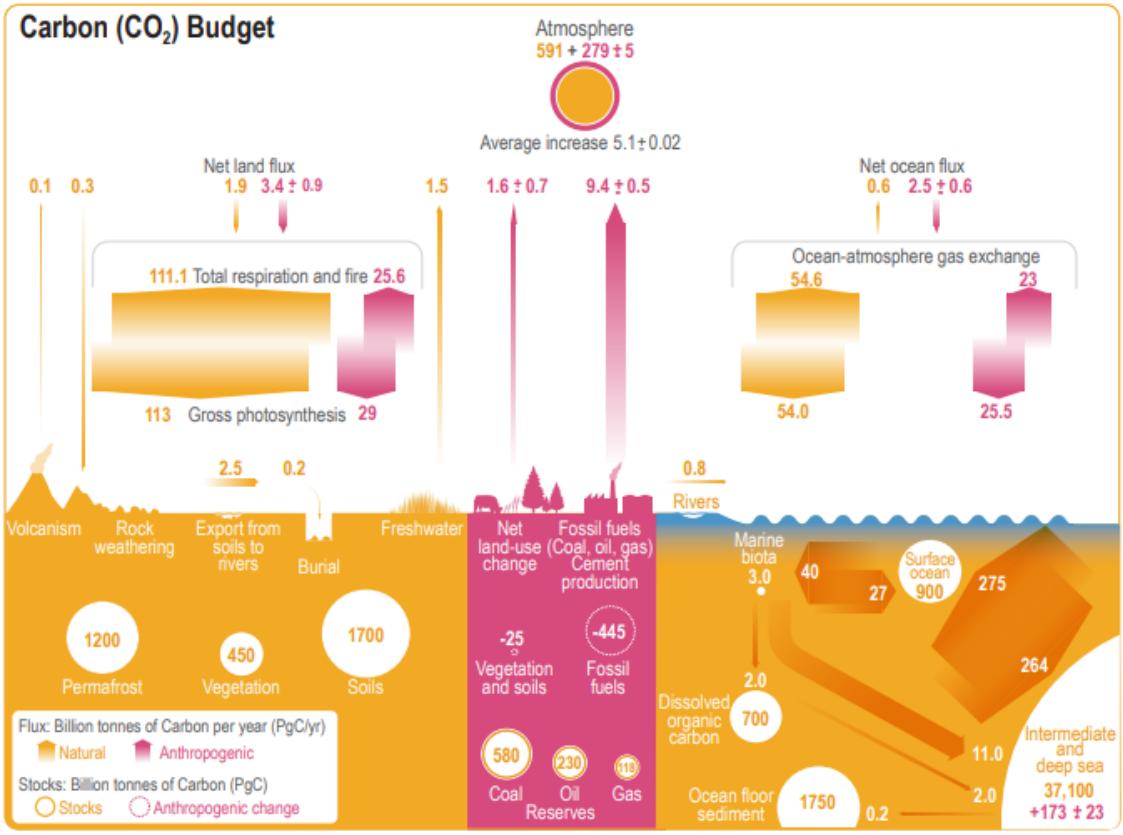


Figure 1-1 : Cycle du carbone présentant les flux et les stocks de carbone avant l'ère industrielle (en jaune) et ceux induits par les activités anthropiques moyennés entre 2010 et 2019 (en rose) (GIEC AR6 GWI)

Cet ajout massif de CO_2 dans l'atmosphère représente un forçage externe qui vient modifier l'équilibre radiatif total. Le bilan radiatif fait la somme de l'énergie perçue par la Terre et celle qui la quitte. Un bilan radiatif nul induit une température moyenne de surface stable. A l'inverse, un bilan négatif ou positif induira un refroidissement ou un réchauffement de la surface terrestre respectivement. Le forçage radiatif du CO_2 émis par les activités humaines est estimé à +1,82 (1,63 – 2,01) W.m^2 par rapport à 1750 et est illustré sur la **Figure 1-2**. Le CO_2 est le premier gaz à effet de serre anthropique car il représente la majorité (64%) du forçage radiatif anthropique total estimé à 2,83 (2,54-3,12) W.m^2 et qui tient compte de l'effet de tous les gaz à effet de serre anthropiques. Ce forçage radiatif est depuis quelques années directement associé par la communauté scientifique à une augmentation de la température de surface (GIEC AR6 GWI). Le CO_2 émis depuis 1750 est associé de façon certaine à une augmentation globale de la température de la surface terrestre de près d'1°C. Les perturbations induites par l'augmentation de CO_2 et des autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère sont associés à une acidification des océans, des modifications des régimes de pluies et le renforcement des évènements extrêmes (inondation, sécheresse). Ces impacts touchent déjà aujourd'hui de nombreuses populations et parties du monde avec des intensités différentes selon les régions (GIEC AR6 GWI).

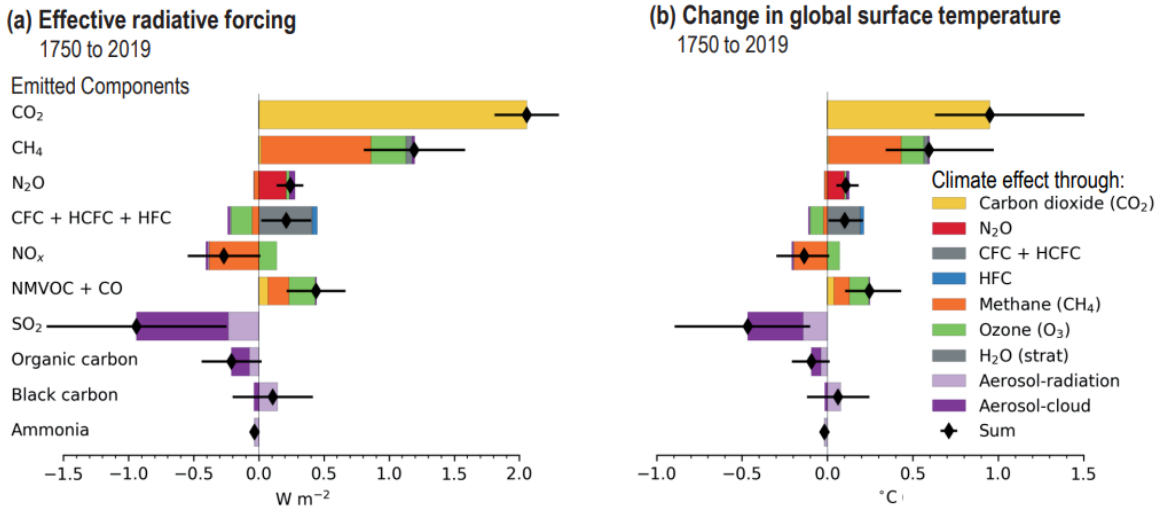


Figure 1-2 : Contribution des émissions entre 1750 et 2019 des différents composés sur le forçage radiatif (a) et les températures de surface (b)

1.2. L'évolution du CO_2 au cours du temps

Le CO_2 aujourd'hui en augmentation, a varié dans l'atmosphère depuis des millénaires. Les travaux de paléoclimatologie nous renseignent sur l'évolution du CO_2 à l'échelle géologique et permettent de comprendre dans quelle mesure l'augmentation récente du CO_2 atmosphérique est rapide et exceptionnelle.

D'après les reconstitutions et les modélisations des climats passés (GIEC AR6 TS). Le CO_2 n'a cessé de diminuer depuis 50 millions d'années, passant de 2000 ppm il y a 50 millions d'années à environ 400 ppm il y a 10 millions d'années. Il s'en est suivit une période stable d'environ 6 millions d'années. Puis il y a 4 millions d'années la concentration en CO_2 a commencé à diminuer de nouveau pour arriver les 180 ppm il y a 800K ans.

Le climat des 800K dernières années est marqué par une succession de périodes glaciaires et interglaciaires durant lesquelles la température a varié d'environ 8°C. Pendant ces périodes, le CO_2 est très bien corrélé à la température comme l'illustre la **Figure 1-3**[1] (Jouzel et al. 2007). En effet, grâce aux travaux de Robert J. Delmas et de son équipe dans les années 1980, il est possible de connaitre précisément la concentration en CO_2 dans les atmosphères passées (Delmas et al. 1980, Siegenthaler et al. 2005, Lüthi et al. 2008, Bereiter et al. 2015). Ces mesures sont faites dans les bulles d'air contenues dans des carottes de glace prélevées en Antarctique. Sur les 800k dernières années, la concentration en CO_2 atmosphérique a varié d'environ 100 ppm suivant un cycle de 100k ans passant de 260 - 280 ppm en période interglaciaire à ~180 ppm en période glaciaire (**Figure 1-3**). En période interglaciaire, avant le stade 11 (il y a environ 400k), la concentration en CO_2 atmosphérique était comprise entre 240 et 260 ppm. Puis sur les 4 derniers stades interglaciaires (5,7,9,11) elle a oscillé entre 260 et 280ppm (**Figure 1-3**). Ces oscillations du CO_2 étaient principalement dues à des facteurs naturels dont la variabilité des paramètres orbitaux décrit par L Milankovitch, à savoir la précession des

[1] La température

équinoxes, l'inclinaison du plan orbital de la terre autour du soleil et l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre. Ces processus font varier l'insolation de la Terre et donc le bilan radiatif terrestre avec une cyclicité de 100k ans. Toujours actifs aujourd'hui ils induisent plusieurs boucles de rétroactions qui modifient la température de surface et l'albédo terrestre.

Le CO_2 est un des acteurs de ces rétroactions. En période interglaciaire la Terre reçoit une quantité plus importante d'énergie solaire qu'en période glaciaire. Dans ces conditions la température en surface et les températures des océans augmentent. L'eau chaude pouvant contenir moins de CO_2 que l'eau froide, le CO_2 dissous dans les océans est alors libéré dans l'atmosphère. Cet ajout de CO_2 dans l'atmosphère renforce le réchauffement initial ce qui induit alors un dégazage plus important, une fonte des glaces et donc une modification de l'Albédo. En effet, la glace de couleur blanche reflète une grande partie des rayons arrivant à sa surface. Lorsque que la glace fond elle laisse apparaitre le sol ou l'océan (aux pôles). Les caractéristiques optiques de la surface changent alors absorbant plus d'énergie et donc contribuant au réchauffement conduisant à des périodes interglaciaires. A l'inverse, en période glaciaire, lorsque la quantité d'insolation n'est plus suffisante pour faire fondre toute la neige en été aux pôles, les calottes de glaces se reforment. En se refroidissant l'océan absorbe plus de CO_2 atmosphérique, réduisant ainsi l'effet de serre et refroidissant l'atmosphère terrestre d'environ 8°C par rapport à une période interglaciaire.

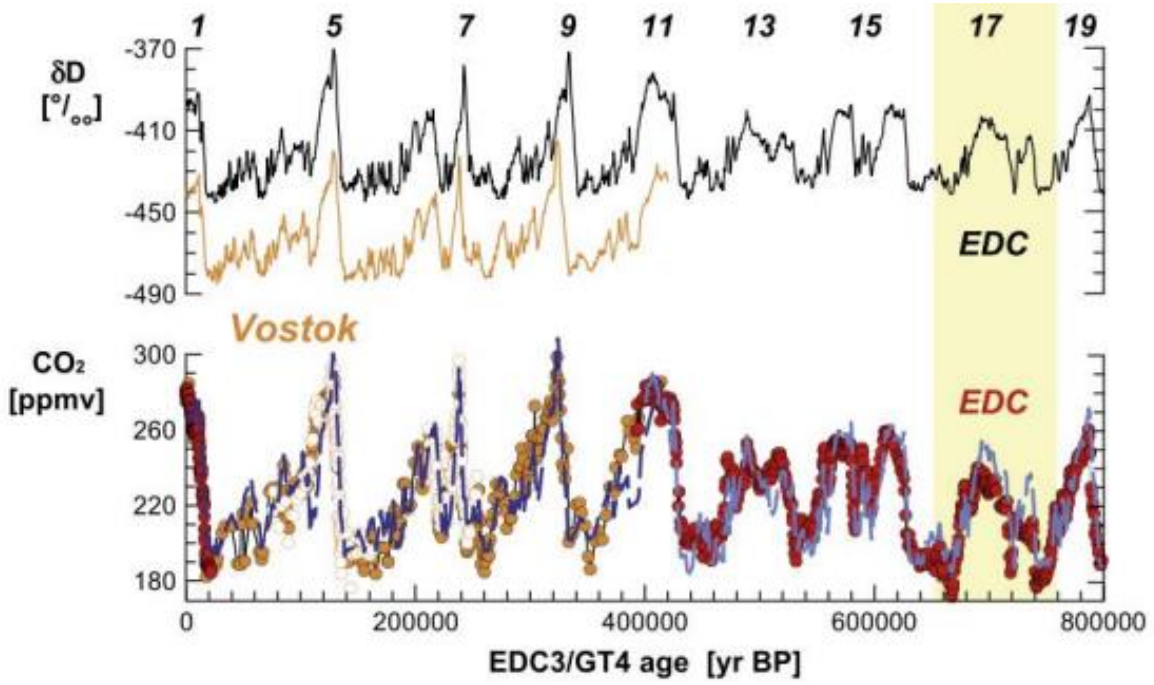


Figure 1-3 : Variations de la concentration en CO_2 atmosphérique au cours des 800 000 dernières années. Données issues des carottes de glaces de Vostok et épica dôme C (Fischer et al. 1999 , Petit et al. 1999, Schwander et al. 2001, Siegenthaler et al. 2005, Lüthi et al. 2008) et d'un traceur de la température atmosphérique (Petit et al. 1999, Jouzel et al. 2007). La courbe bleue représente l'estimation de CO_2 issus d'une interprétation

linéaire. L'échelle d'âge d'EDC et Vostok ont respectivement été calibrées sur EDC3 et GT4.), (issus de Shin 2019).

Depuis le dernier maximum glaciaire il y a environ 17k ans la concentration en CO_2 était stable aux alentours de 260 - 280 ppm (GIEC AR5 full report). Cependant depuis la révolution industrielle et 1750 la concentration en CO_2 n'a cessé d'augmenter atteignant 410 ppm (GIEC AR6 SMP) soit une augmentation de presque 60% comme l'illustre la **Figure 1-4.**

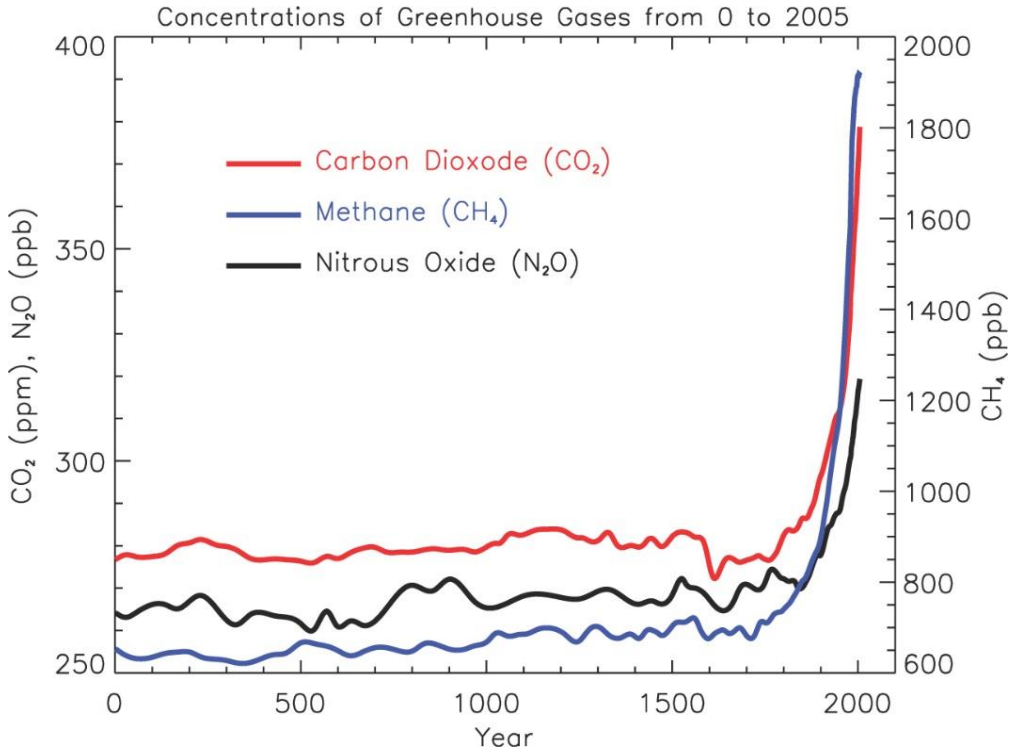


Figure 1-4 : Evolution des concentrations de CO_2. CH_4 et acide nitreux (N_2O) dans l'atmosphère au cours des derniers 2000 ans (GIEC 2007)

Le rôle des activités humaines dans l'augmentation du CO_2 atmosphérique a conduit dans les années 60 au développement de stations de mesures continues et directes.

En 1958 la première station enregistrant le CO_2 de façon continue en atmosphère libre s'est ouverte à l'observatoire de Mona Loa (19° 32' 10 N. 155° 34' 34 W. +3397m au-dessus du niveau marin) à Hawaï sous l'initiative de Charles Keeling. La série temporelle depuis 1958 de cette station située en plein cœur du Pacifique est représentative du niveau de CO_2 dans l'hémisphère Nord. Elle est aujourd'hui iconique et le symbole illustrant les émissions anthropiques de gaz à effets. Elle est présentée en **Figure 1-5** ci-dessous. Elle illustre le passage en 2015 du seuil symbolique des 400 ppm de CO_2, valeur atteinte dans le passé il y a près de 5 millions d'années. Aujourd'hui avec près de 420 ppm de CO_2 (mai 2022) elle illustre l'augmentation de CO_2 dont la responsabilité revient directement aux activités humaines :

« A.1.1 Observed increases in well-mixed greenhouse gas (GHG) concentrations since around 1750 are unequivocally caused by human activities. Since 2011 (measurements reported in AR5). concentrations have continued to increase in the atmosphere » (GIEC AR6 SMP)

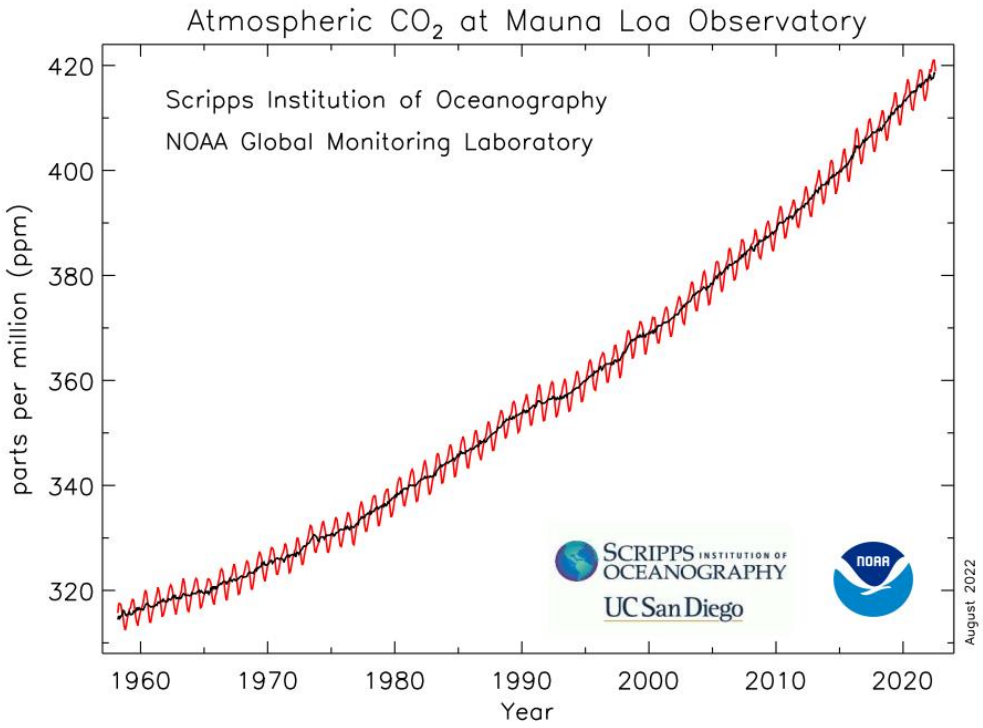


Figure 1-5 : Série temporelle des moyennes mensuelles avec (rouge) et sans influence saisonnière (noir) du CO_2 atmosphérique enregistrée à Mona Loa de 1958 à 2022 (NOAA)

Grâce aux enregistrements continus et longs les tendances peuvent être calculées pour mieux quantifier cette augmentation. La tendance du CO_2 était de 0,80 ppm/an entre 1960 et 1969 puis de 1,32 ppm/an entre 1970 et 1979 et 1,60 ppm/an entre 1980 et 1989. Elle a ensuite diminué entre 1990 et 1999 (+1,46 ppm/an). Depuis l'an 2000 cette tendance augmente de plus en plus rapidement avec des taux de croissance annuels valant +2,08 ppm/an entre 2005 et 2014 (Le Queré et al. 2015) et +2,4 ppm/an entre 2010 et 2019. A partir de 2012, le taux de croissance global moyen annuel n'a plus jamais été inférieur à +2,2 ppm/an (NOAA), atteignant des valeurs records en 2015 et 2016 avec +2,94 ± 0,08 et +2,83± 0,08 ppm/an. Bien que continu, le taux de croissance du CO_2 est influencé chaque année par les émissions anthropiques, mais aussi par la variabilité du puit biosphérique continental. L'effet de fertilisation de la biosphère par l'ajout de CO_2 dans l'atmosphère est connu mais l'impact final sur la concentration de CO_2 atmosphérique n'est pas totalement quantifié à ce jour. En effet, les concentrations en CO_2 plus importantes favorisent la croissance de la biosphère continentale et augmente ainsi le puit de carbone continental. Le projet Free-Air CO_2 enrichment (FACE) (Ainsworth et al. 2004) est un des premiers projets à montrer cet effet avec des expériences en atmosphère libre. Depuis, le lien entre la productivité primaire et le CO_2 atmosphérique a été étudié. Ces deux facteurs sont très bien corrélés sur les 800k dernières années (Yang et al. 2022). De plus des phénomènes climatiques globaux tel qu'El niño/la Nina ou les éruptions

volcaniques de grandes ampleurs peuvent influencer le taux de croissance annuel. Par exemple, le phénomène El Niño correspondant à une anomalie de température des eaux de surface du Pacifique est associé à une augmentation globale moyenne du CO_2 d'1 ppm par an (Patra et al. 2005, Wang W et al. 2013). Les forts taux de croissance observés à l'échelle globale en 2015 et 2016 par la NOAA sont partiellement dû à l'évènement El Niño ayant eu lieu durant l'hiver 2015 – 2016 (Betts RA. Et al. 2018, Ivakhov et al. 2019, NOAA).

Sur les 3 dernières décennies les émissions de CO_2 fossiles ont augmenté passant de 5,3Pg C/an en 1980 à 9,7 Pg C / an en 2012 (Boden et al. 2016). Aujourd'hui les émissions globales de CO_2 liées aux énergies fossiles sont estimées à près de 33 $GtCO_2$ en 2019 (IEA 2020) dont près de 5% soit environ 2,9 $GtCO_2$ proviendrait de l'Europe (incluant le Royaume Uni). Entre 2012 et 2021 le changement d'usage de sols quant à lui représentait près de 4,5 ± 2,6 $GtCO_2$ / an (Friedlingstein et al. 2022). Cependant, les 3 facteurs influençant la concentration en CO_2 de l'atmosphère : i/ les émissions anthropiques ; ii/ les puits et sources biosphériques et océaniques ; et iii/ les phénomènes climatiques comme El Niño ou les éruptions volcaniques ont une variabilité temporelle. En effet les éruptions sont des ajouts massifs de CO_2 dans l'atmosphère mais leur occurrence sont très aléatoires, de même le cycle ENSO induisant les phénomènes El niño et la Nina a une cyclicité variable de 2 à 7 ans. Ces phénomènes ont également un impact différent sur chaque hémisphère et selon l'intensité de chaque épisode. L'influence spatiale de ces phénomènes peut aller d'une région de quelques dizaines de kilomètres pour un panache volcanique d'une faible éruption à un impact sur tout l'hémisphère comme l'éruption du mont Pinatubo en 1991 par exemple.

Par conséquent, les émissions annuelles de CO_2 fossile ne sont pas homogènes à l'échelle du globe. Elles ont augmenté dans l'hémisphère Nord, mais ont diminué dans les régions boréales (Piao et al. 2018). A l'échelle d'un hémisphère, les émissions diffèrent selon que l'on se trouve dans un milieu urbanisé ou rural, dans les hautes latitudes où il y a peu d'émissions anthropiques par exemple ou bien dans des latitudes moyennes comme en Europe ou en Amérique du Nord. De même, les puits de carbone ne sont pas répartis à la surface du globe de manière égale et n'ont pas la même intensité selon les régions et les environnements. La photosynthèse induit un puit de CO_2 plus important aux tropiques et dans les milieux naturels qu'en ville ou aux pôles du fait de l'ensoleillement différent et la quantité de végétation.

Les émissions et les puits de carbone ont également une variabilité temporelle importante. Les émissions anthropiques, la respiration biosphérique ou la photosynthèse varient selon les saisons mais aussi les heures des journées. Les émissions liées aux déplacements pendulaires et le trafic seront plus importants le matin et le soir que la nuit. A l'inverse, les émissions liées au chauffage résidentiel seront plus importantes la nuit et en hiver qu'en milieu de journée en été. Il en est de même pour les puits et sources biosphériques. La photosynthèse est active au printemps et en été et principalement en milieu de journée et inactive ou ralentie l'hiver et la nuit induisant un puit de CO_2 qui varie selon le moment de l'année et de la journée. Ces variabilités spatio-temporelles des sources et des puits rendent nécessaires l'enregistrement continu du CO_2 dans le plus d'environnement possibles. Afin de mieux comprendre la variabilité du CO_2 atmosphérique. Il est important de suivre l'évolution de la concentration de ce gaz à différents endroits.

1.3. Le développement des réseaux de mesures globaux internationaux

Les premières mesures faites par Charles Keeling et les études qui ont suivies jusqu'au début des années 2000 visaient à s'intéresser au signal global dit de fond du CO_2, c'est-à-dire sans l'influence des sources et des puits locaux et régionaux. Ces premières mesures ont tout d'abord permis de mettre en évidence une variabilité latitudinale du CO_2 atmosphérique (Keeling et al. 1976, Lowe et al. 1979, Conway et al. 1993, Tans et al. 1990) avec notamment un « supposé » puit de carbone dans l'hémisphère Nord bien plus fort que dans l'Hémisphère Sud. En 1995, Ciais et son équipe mettent en évidence l'existence d'un puit continental fort dans l'hémisphère Nord lié à la biosphère continentale par l'étude de la concentration en ^{13}C du CO_2 (Ciais et al. 1995). Cette mise en lumière d'un puit de carbone plus intense dans l'hémisphère Nord dans les années 2000 conduit à la nécessité de mesures plus denses sur les continents afin de suivre la variabilité régionale du puit biosphérique de CO_2.

Le réseau de mesures et de surveillance des GES s'est fortement intensifié autour du globe, notamment grâce à différents programmes et projets nationaux et internationaux Depuis quelques temps, ces programmes se tournent de l'échelle globale / nationale vers des échelles régionales voir plus fines. Leur objectif est de mieux comprendre et quantifier les rôles des différents réservoirs sur le cycle du carbone. L'intérêt de ces réseaux est de pouvoir comparer entre elles des stations indépendantes variées et ainsi permettre un suivi spatio-temporel suffisamment résolu. L'installation de stations fixes permet aussi de multiplier le nombre d'espèces mesurées afin d'obtenir un plus large éventail de traceurs atmosphériques permettant d'identifier les processus et les sources. Il existe aujourd'hui plusieurs réseaux de mesure de grande échelle qui sont sous la direction de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et du programme de surveillance de l'atmosphère nommé GAW (Global Atmospheric Watch) illustré à droite sur la **Figure 1-6**. Parmi les réseaux de mesures les plus importants il existe le réseau américain AGAGE (Advanced global atmospheric gases experiments) conduit par la NOAA-ESRL (National oceanic and atmospheric administration earth system research laboratory). AGAGE comprend près de 30 stations globales et près de 400 régionales. Un autre réseau important en cours de développement est le réseau européen ICOS (integrated carbon observation system) illustré à gauche sur **Figure 1-6**. ICOS est piloté par les pays européens et a été déployé afin d'homogénéiser les stations de mesures européennes qui étaient jusqu'ici développées par chaque pays de façon indépendante. ICOS rassemble près de 40 stations dédiées à l'étude de l'atmosphère et plusieurs autres stations dédiées aux flux entre l'atmosphère et les écosystèmes, et l'atmosphère et l'océan.

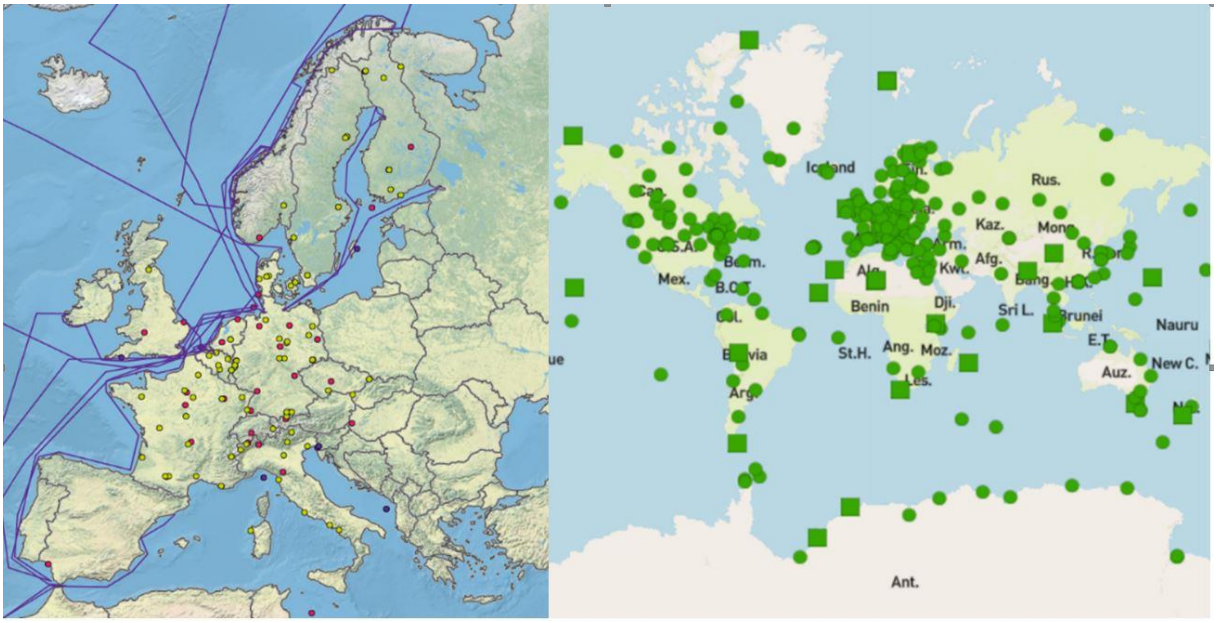


Figure 1-6 : Gauche : Réseau de mesures ICOS en 2022 (https://www.icos-cp.eu/observations/atmosphere/stations) avec les stations dédiées à l'atmosphère en rouge, aux écosystèmes en vert et aux océans en bleu. Droite : réseau de stations pour le suivi du CO2 GAWSI en 2022 (https://gawsis.meteoswiss.ch/GAWSIS/#/). Les carrés représentant les stations dites de fond et les ronds les stations caractéristiques d'un signal régional.

1.4. L'impact des zones urbanisées

D'après l'étude des flux de CO_2 des villes, celles-ci apparaissent comme une source nette de CO_2 (Liu et al. 2012, Pawlak et al. 2011). Alors qu'elles ne représentent que 3% de la surface terrestre (Liu et al. 2014), les zones urbaines concentrent près de 70% des émissions de CO_2 anthropiques (Satterthwaite et al. 2008, Seto et al. 2014).

Aujourd'hui, plus de la moitié de la population mondiale (~4.2 milliards de personnes) est regroupée dans des villes (WUP UN-2018) et d'ici 2050 ce seront près de 68% de la population mondiale (~ 6,5 milliards de personnes). En Europe, en Océanie et en Amérique du Nord la population urbaine représente entre 68 et 82% de la population totale. D'après les Nations Unies, la population urbaine de ces zones géographiques n'augmentera que très modestement de 1 milliard en 2011 à 1,1 milliard en 2050 (UN. 2014b). Cependant le développement de plusieurs pays notamment en Asie et en Afrique et l'augmentation de la population globale qui a déjà passé le cap de de 8 milliards d'individus en novembre 2022 induira une population mondiale qui atteindra près de 10 milliards d'ici 2050 (WPP 2022). Il est prévu que le nombre et la taille des villes s'accroissent fortement (**Annexe 1**). Le nombre de villes de plus d'un million d'habitants étaient de 371 en 2000 alors qu'il est aujourd'hui de 548 et dépassera les 700 en 2030. Le nombre de mégalopoles (villes de plus de 10 millions d'habitants) va augmenter de 33 en

2018 à 43 en 2030 avec le développement des pays en cours d'émergence comme l'Inde ou la Chine (**Fig. S1**. Il est estimé que 9 des 10 mégalopoles qui sont attendues d'ici 2030 se développeront dans des pays émergents (WC. UN 2018).

Cette concentration de la population dans les villes et l'augmentation de la population humaine dans les prochaines décennies couplée à la responsabilité directe des activités humaines dans l'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère font des zones urbaines des zones d'intérêt particulier pour l'étude des émissions et du CO_2 atmosphérique. En 2010 les émissions regroupées des 10 plus grosses mégapoles étaient équivalentes à celles du Japon (Hoornweg et al. 2010) alors que leur superficie ne représente que 8% du Japon. Les fortes émissions des zones urbaines sont principalement dues aux fortes consommations d'énergies et à l'utilisation massive des énergies fossiles, notamment pour le transport et le chauffage résidentiel. Une des composantes principales de ce flux est le trafic. Des études sur le trafic urbain et les émissions de CO_2 ont été menées depuis les années 2000 : par exemple à Beijing le trafic était le premier facteur contrôlant la variation inter annuelle du flux de carbone (Liu et al. 2012). Ces émissions urbaines possèdent plusieurs cyclicités qui permettent de les identifier à partir de mesures continues du CO_2 atmosphérique. Le cycle diurne urbain des concentrations de CO_2 présente généralement deux pics, un le matin et un le soir. Ces pics sont principalement attribués aux transports et aux déplacements pendulaires entre le domicile et le lieu de travail et à la congestion des axes routiers souvent observée dans les grandes villes à ces périodes de la journée (Lopez et al. 2013, Ammoura et al. 2015, Liu et al. 2020, Wei et al. 2020). De même, les émissions de chauffage résidentiel possèdent une variabilité diurne avec un maximum en soirée et la nuit que l'on peut retrouver sur le cycle diurne du CO_2 atmosphérique en milieu urbain (Xueref-Remy et al. 2018) A nos latitudes ces émissions montrent également une variabilité saisonnière, étant plus importantes l'hiver à cause des températures plus froides qu'en été induisant en partie des concentrations de CO_2 sont plus élevées l'hiver que l'été.

Aujourd'hui la quantification des émissions urbaines est non seulement nécessaire pour mieux comprendre les processus et la variabilité du CO_2 mais aussi pour aider les politiques en place à choisir les actions à mettre en place afin de réduire ces émissions. Ainsi pour la quantification des émissions urbaines il existe deux approches complémentaires. La première, dite l'approche top down mesure le CO_2 total dans l'atmosphère et essaye par différentes techniques de distinguer les différentes sources et leur contributions respectives. A l'inverse, la deuxième méthode dite « Bottom up » cherche à quantifier de manière la plus précise possible les émissions de chaque source pour ensuite en faire la somme et déterminer le CO_2 total.

1.5. Les inventaires et modèles pour quantifier les émissions urbaines

L'approche Bottom up est notamment utilisée par les inventaires d'émissions qui recensent les émissions de CO_2 par secteurs d'activités, par type d'énergies et ou par zones géographiques.

Les inventaires sont basés sur des données statistiques tel que le nombre de voitures, le nombre moyen de kilomètres parcourus ou bien l'âge moyen des chaudières. Une fois ces informations collectées, elles sont multipliées par des facteurs d'émissions. Ces facteurs d'émissions sont souvent très théoriques et ne représentent pas toujours correctement la réalité. Par exemple, les taux d'émissions de CO_2 des véhicules sont calculés lors de cycles d'homologation spécifiques qui ne représentent pas toutes les conditions d'utilisation du véhicule. Le Nouveau Cycle Européen de Conduite (NEDC) utilisé jusqu'en 2018 pour calculer la pollution et la consommation d'un véhicule durait environ 20 minutes pendant lesquelles le véhicule parcourait sur un banc d'essai en moyenne 11km avec des accélérations douces et une vitesse moyenne de 33km/h. Dans la réalité l'état de la chaussée, l'utilisation de fonctions auxiliaires (climatisation…) l'usage des pneumatiques, le type de conduite ou bien et l'âge du véhicule font varier énormément les émissions de celui-ci. Pour autant, les inventaires utilisent un seul un facteur moyen d'émissions pour l'ensemble du parc automobile d'une même catégorie (véhicule inférieur à 3.5t. camion, bus …). De même les facteurs d'émissions et l'efficience des installations de chauffage résidentiels peuvent être bien différents de la réalité des installations en cours d'utilisation. En plus des incertitudes et erreurs des facteurs d'émissions théoriques, il vient s'ajouter une obsolescence parfois importante des informations utilisées dans les inventaires. En effet des enquêtes auprès du grand public pour connaitre le parc automobile actuel, les installations et le type de chauffage utilisé etc. ne sont pas menés tous les ans mais plutôt tous les 5 à 10 ans selon l'échelle de l'enquête (nationale, régionale, communale…) et ne représentent pas non plus la totalité des habitations, usages et pratiques. De plus, il existe d'autres sources et puits de CO_2 en milieu urbain moins bien recensés dans les inventaires, telles que les processus de photosynthèse et de respiration de la végétation urbaine. A l'inverse des routes et des habitations associés à des flux de CO_2 importants, les parcs et espaces végétalisés souvent mal recensés dans les inventaires et sont associés à des flux de CO_2 plus faibles surtout en été (Liu et al. 2012). Les surfaces au sol mais aussi les compositions des parcs et jardins sont mal connues et rendent les estimations des flux biosphériques très incertaines ce qui vient ajouter un biais supplémentaire aux inventaires. De plus, en ville particulièrement, certaines activités ou types d'énergies considérés comme minoritaires tel que le chauffage au bois ou l'utilisation des biocarburants sont mal renseignés et même souvent absents de certains inventaires. Pour autant ces sources d'émissions ont été montrés comme non négligeables dans certaines agglomérations comme Paris (Ammoura et al. 2016). Les flux biosphériques notamment à la saison estivale représentent une part importante dans le bilan des émissions et puits de CO_2 pouvant aller jusqu'à 20% du signal urbain. Les flux

biosphériques de CO_2 peuvent être égaux à entre 15% et 33% du signal provenant des combustions d'énergies fossiles (Bréon et al. 2015, Miller et al. 2020).

Les informations relatives à l'activité de chaque secteur ainsi que les facteurs d'émissions associés, souvent très théoriques et induisent d'importantes incertitudes sur les estimations d'émissions selon le secteur d'émission, les espèces et la localisation (Rayner et al. 2012, Duren and Miller 2013). Par exemple Rayner et son équipe ont montré que les incertitudes à l'échelle continentale sur les émissions de CO_2 totales aux états unis étaient proches de 50% pour une résolution spatiale de 0,25°. A mesure que l'échelle spatiale diminue, les incertitudes augmentent fortement. Bien que les inventaires nationaux permettent d'espérer des incertitudes aux alentours de 5 à 15% de façon globale au mieux, des inventaires avec une échelle plus petite allant de la région jusqu'à des mailles de 3km de côté ont des incertitudes très larges atteignant parfois les 100% (Ammoura 2015).

Ces incertitudes inhérentes aux inventaires induisent d'importants biais pour les modèles de transport qui les utilisent. En effet certains modèles couplent les inventaires d'émissions avec des modèles de transport atmosphérique afin d'étudier la répartition des sources et des puits de CO_2 comme est illustré en **Figure 1-7** d'après les travaux de Miller et Duren en 2012.

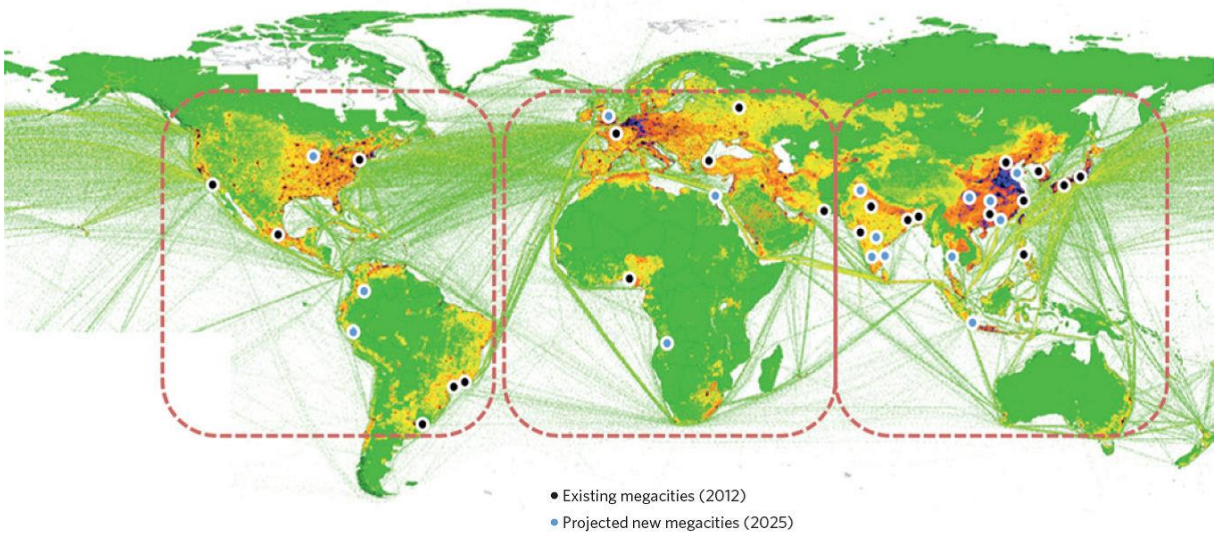


Figure 1-7 : Estimation de répartition et d'intensité des sources d'émission de gaz à effet de serre issues de l'inventaire EDGAR v.4.0 (résolution spatiale : 10 km). Les zones urbaines sont représentées en orange, rouge et noir. Les couleurs sombres représentent les émissions importantes des zones urbaines et fortement industrialisées. (Duren and Miller 2012).

Les incertitudes liées aux inventaires et les incertitudes liées aux modèles de transports atmosphériques induisent de grandes incertitudes finales en sortie de modèle. Ces accumulations d'incertitudes i) rendent parfois impossible la quantification significative de la baisse ou de l'augmentation des concentrations et ii) peuvent excéder l'amplitude des objectifs de réduction des émissions (Mc Kain et al. 2012). Par exemple des incertitudes de près de 100% ont été quantifiées à Paris comme l'ont montré Ammoura et al. 2016 et dépassent l'objectif de réduction de 50% des émissions d'ici 2030 par la ville de Paris. Ces incertitudes limitent l'établissement de conclusions claires sur l'efficacité des mesures de réduction d'émissions mises en place.

1.6. Les mesures directes pour quantifier les émissions urbaines

L'utilisation de mesures directes in situ peut être utile afin de comparer les sorties de modèles avec les données mesurées directement mais aussi pour vérifier les inventaires d'émissions de manière indépendante. Il est possible de déterminer les sources et les espèces émises à l'aide d'une tour de mesures afin de vérifier les inventaires de manière indépendante (Rodgers 2000, Kim et al. 2013). Ces mesures directes permettant d'identifier les sources représentent l'approche top down.

L'approche Top down est utilisée pour estimer les émissions de CO_2 en milieu urbain à partir de mesures atmosphériques sans utiliser d'outils de modélisation du CO_2 atmosphérique. Un groupe d'experts de la WMO a publié un rapport récent sur les recommandations de mesure des gaz à effet de serre en zone urbaine (WMO-IG3IS 2022). Deux types de mesures existent : la mesure de flux par Eddy-covariance, et la mesure de la concentration de l'espèce dans l'atmosphère. Cette dernière est utilisée pour développer des approches de type « bilan de masse » pour identifier les sources de l'espèce étudiée ou encore calculer les flux.

Si l'on prend le cas du CO_2, le bilan de masse suppose que le CO_2 observé (CO_{2obs}) est la somme du CO_2 biogénique (CO_{2bio}) émis par la respiration (humaine et biosphérique et la combustion de matière biogénique) et le CO_2 émis par la combustion d'énergie fossile (CO_{2ff}).

$$CO_{2obs} = CO_{2bio} + CO_{2ff}$$

Lorsque l'on s'intéresse aux émissions anthropiques d'une ville le premier enjeu est d'isoler le signal urbain ($CO_{2urbain}$). Du signal de fond (CO_{2fond}). En effet, du fait de la longue durée de vie du CO_2 dans l'atmosphère d'environ 100 ans, en appliquant l'approche du bilan masse on peut écrire :

$$CO_{2obs} = CO_{2fond} + CO_{2urbain}$$

En mélangeant les deux équations il est donc possible d'écrire :

$$CO_{2obs} = CO_{2fond} + CO_{2bio} + CO_{2ff}$$

Les mesures sont généralement effectuées sur des sites au cœur des villes étudiées, des sites périurbains et des sites de fond. Les sites urbains et périurbains permettent de mesurer le panache urbain au cœur ou sous le vent de la ville après la soustraction du signal de fond. Le signal de fond représente les flux plus lointains, d'échelle régionale à hémisphérique (Turnbull et al. 2015). Cette approche a été pour la première fois proposée dans plusieurs projets dans les années 2010 se concentrant sur trois villes : Indianapolis à travers le projet « INFLUX » (Turnbull et al. 2018), Los Angeles avec le projet NASA-NIST

« Carbon megacities project » (Miller et al. 2020), et Paris avec le projet « MEGAPOLI » (http ://megapoli.info/). Cette approche nécessite des mesures des concentrations du CO_2 dans l'atmosphère mais aussi une compréhension de la dynamique atmosphérique pointue. En effet, la dynamique atmosphérique notamment à travers la variation de la hauteur de la couche limite et des vents, influe directement sur les concentrations mesurées (Xueref-Remy et al. 2018). La couche limite est la plus basse couche de l'atmosphère. Elle est située dans la troposphère et représente la couche dans laquelle sont émises et se diluent les émissions de surface. Son épaisseur varie au cours de la journée et de l'année en fonction de l'intensité des radiations solaires. Lorsque les radiations solaires sont au plus fort (en été et l'après-midi) la surface terrestre se réchauffe. L'air au contact de la surface se réchauffe à son tour, ce qui induit de la turbulence et un mélange convectif de la couche limite et donc une élévation de la hauteur de la couche limite. L'élévation de la hauteur de la couche limite a pour conséquence de diluer les émissions dans un volume plus grand et donc de diminuer les concentrations mesurées. A l'inverse, la nuit ou l'hiver lorsque l'ensoleillement est faible, la hauteur de la couche limite est réduite. Les émissions se diluent dans un volume d'air plus faible, faisant ainsi augmenter les concentrations mesurées. S. Conil et son équipe ont trouvé un cycle saisonnier avec une amplitude d'environ 20 ppm associée à des valeurs faibles proches de 400 ppm en été et des valeurs plus fortes en hiver dans une station rurale au puy de dôme (Conil et al. 2019). Ce même comportement a été observé dans d'autres stations rurales (Vermeulen et al. 2011, Schmidt et al. 2014). Des concentrations plus fortes l'hiver que l'été sont également mesurées en milieux urbains (Xueref Remy et al. 2018, Venturi et al. 2021). La vitesse et la direction du vent est l'autre facteur important influant sur les mesures directes des concentrations. Les vents peuvent balayer les émissions locales ou apporter des masses d'air ayant été enrichies en CO_2 par des émissions non locales en amont du site de mesure. Plusieurs études ont montré l'impact du vent sur les concentrations de CO_2 mesurées en ville (Bréon et al. 2015. Xueref-Remy et al. 2018. Lian et al. 2019, Venturi et al. 2021). Par exemple Lian et son équipe ont trouvés à Paris une différence de 30 ppm si les vents venaient du Sud-Ouest (associés à des fortes concentrations) ou du Nord Est (associées à des faibles concentrations). Irène Xueref Remy et son équipe en 2018 ont trouvé des valeurs horaires dépassant les 500 ppm de CO_2 lorsque les vents étaient inférieurs à 2m/s tandis que plus la vitesse des vents augmentait plus les concentrations de CO_2 tendaient vers une concentration constante proche de 400 ppm (Xueref Remy et al. 2018).

Afin d'identifier les sources de CO_2 dans le panache urbain il existe plusieurs approches. La première est l'étude de séries temporelles afin d'étudier la variabilité et la périodicité des émissions et du panache urbain. En croisant ces informations avec des données sur les activités anthropiques comme les comptages de trafic par exemple, il est possible d'associer la variabilité du CO_2 avec certaines activités. Une approche complémentaire à l'analyse temporelle se base sur l'étude des isotopes du carbone contenus dans le CO_2. Le carbone possède naturellement 3 isotopes, dont la répartition relative moyenne actuelle est donnée entre les parenthèses : le ^{12}C (98%), le ^{13}C (~2%) et le ^{14}C (<1%). Une des premières mesures isotopiques sur le CO_2 a été faite par Friedman and Idsa 1967, depuis de nombreuses études ont été réalisées et ont permis d'affiner les connaissances (Ehleringer et al. 2002, Koerner and Klopatek et al. 2002, Clark-Thorne and Yapp et al. 2003, Widory and Javoy et al. 2003, Zimnoch et al. 2004, Wang and Pataki et al. 2012). L'analyse du ^{14}C dans le CO_2 permet de retracer la quantité de CO_{2ff} émit à partir

de la combustion d'énergies fossiles (Levin et al. 2003, Levin et al. 2007, Djuricin et al. 2010, Turnbull et al. 2015, Graven et al. 2018, Wang et al. 2018, Basu et al. 2020, Zhang et al. 2021). L'utilisation du ^{13}C contenu dans le CO_2 permet d'identifier la source de combustion à l'origine du CO_2, chaque type de source (pétrole, Charbon, gaz…) possédant sa propre signature en ^{13}C. L'une des premières études du ^{13}C dans le CO_2 a été faite par Charles Keeling en 1968. Cette étude explique la méthode dite du « Keeling plot » qui consiste à tracer la concentration en ^{13}C mesurée dans le CO_2 en fonction de l'inverse de la concentration du CO_2. Cette méthode permet l'identification des sources à l'origine des émissions de CO_2 urbain. Cette méthode suppose néanmoins un signal de fond constant, or, des études ont montré que le signal de fond variait au cours de l'année (Pataki et al. 2003, Keeling et al. 1957, Apaluda et al. 2019, Belikov et al. 2019, Ivakhov et al. 2019). En utilisant une méthode publiée pour la première fois par Miller Tans en 2003. Il est possible de tenir compte de la variabilité de la signature du fond et de ce signal de fond. En utilisant ces deux méthodes selon les moyens et les ressources disponibles, plusieurs études conduites en Europe et en Amérique du Nord ont été réalisées pour identifier les sources de CO_2 (Italie : Venturi et al. 2021, Pologne : Zimnoch et al. 2004 , Gorka et al. 2013, Etats Unis Indianapolis : Turnbull et al. 2015, Etats Unis Salt Lake city : Pataki et al. 2003, Canada : Pugliese et al. 2016, France : Lopez et al. 2013).

Enfin, une dernière approche couramment utilisée pour aider à déconvoluer les sources de CO_2 est l'étude d'autres traceurs atmosphériques qui sont émis avec le CO_2. En effet, lors d'une combustion si celle-ci n'est pas complète d'autres espèces peuvent être émises avec le CO_2. Le monoxyde de carbone noté CO est parmi les traceurs de combustion les plus utilisés (Lopez et al. 2013, Popa et al. 2014, Halliday et al. 2019). L'utilisation du CO en combinaison avec le CO_2 permet de faire la différence entre le CO_2 provenant d'une combustion et le CO_2 qui provient de la respiration (qui ne libère pas de CO). Chaque traceur est associé à un ou plusieurs secteurs d'activité : ainsi, les oxydes d'azote appelés NOx couplés avec le CO_2 sont principalement associés au trafic (Okamoto 1990, S. KentHoekman et al. 2012, Yao et al. 2020, Hopke et al. 2022.). Dès les années 2000, Hao et al. 2001 avaient montré que le trafic était responsable de 76,5% et 68,4% des émissions de NOx et CO en ville à Pékin. Plus récemment plusieurs études ont montré que le CO_2 était corrélé au CO et aux NOx et ont utilisés ces traceurs pour identifier le CO_2 provenant d'énergies fossiles (Lopez et al. 2013, Ammoura et al. 2015, Turnbull et al. 2015). Bien que provenant de nombreuses sources, une étude à Paris a également montré que les composés organiques volatiles comme l'acétylène pouvaient être corrélés au CO_2 lors de panache urbains forts (Ammoura et al. 2016). L'étude de la variabilité des autres traceurs ainsi que la détermination de rapports d'émissions entre une espèce et le CO_2 sont des outils complémentaires. Les méthodes basées sur des observations directes souffrent cependant de plusieurs limites tout comme les méthodes basées sur la modélisation du CO_2 atmosphérique et les inventaires. Un des premiers facteurs limitants est notamment le coût d'installation et de maintien des stations de mesures. Par ailleurs, certaines méthodes très précises comme la mesure de la composition isotopique du CO_2 en ^{14}C et sont donc chères car les instruments de mesures sont rares et très élaborés. Ce coût élevé par chaque échantillon limite les analyses à un nombre restreint d'échantillons. De plus la représentativité spatiale de stations notamment en milieu urbain, peut être limitée et complexe à déterminer. Les vents et masses d'air arrivant aux stations peuvent être impactés par la densité de bâtiments et la position des stations. Ceci peut générer des biais dans les mesures qui ne représentent alors qu'un quartier voire une rue et non la ville

dans sa globalité. De plus, chaque ville ou territoire est caractérisé par ses propres émissions et ses propres caractéristiques géographiques et météorologiques. La comparaison entre les stations doit donc se faire avec esprit critique car le développement technologique (du parc roulant, des équipements domestiques…) peut différer d'une ville à une autre et d'un pays à l'autre. Une connaissance précise de la région et de l'environnement de chaque station est donc indispensable pour identifier correctement les émissions enregistrées à chaque station.

Afin d'étudier le CO_2 atmosphérique de plus large échelle il est possible d'effectuer des analyses aéroportées comme l'ont fait plusieurs études (Sweeney et al. 2015, Pitt et al. 2019). Cette méthode est efficace pour enregistrer le signal sans les biais de surface (Messerschmidt et al. 2011, Sweeney et al. 2015, Mustafa et al. 2021) mais le coût et la dépendance à des conditions météorologiques favorables sont des facteurs limitant pour l'utilisation de cette technique (Stephen et al. 2007).Plus récemment, les satellites permettent désormais l'étude du contenu intégré en CO_2 sur toute la colonne atmosphérique noté XCO_2.Très utile pour l'étude à l'échelle globale ou régionale la résolution spatiale reste large. Bien que certains satellites parviennent aujourd'hui à étudier les émissions de certaines villes larges comme Los Angeles par exemple, les villes plus petites ne sont pas encore étudiables. De plus, les conditions d'obtention des données sont très dépendantes des conditions météorologiques, en effet la présence de nuages ou aérosols compliquent ou rendent régulièrement les données inutilisables. Les mesures de CO_2 par satellite tel que GOSAT, semblent prometteuses pour l'avenir. Cependant bien que ces mesures à partir de satellites permettent déjà de distinguer les panaches urbains au-dessus de villes telles que Mumbai ou Los Angeles par exemple (Kort et al. 2012) les incertitudes liées à ces mesures sont encore trop élevées (proche de 1± 5 ppm) pour les recommandations internationales. De nombreux progrès sur ces techniques sont fait constamment et les satellites de nouvelles générations s'améliorent constamment et permettront bientôt l'intégration de ces mesures dans les plans de suivi des concentrations des Gaz à effets de serre.

1.7. La région SUD PACA

La région SUD PACA représente 5,7% du territoire nationale avec une superficie de 31 400km^2. En 2015 près de 70% de la région étaient occupés par des forêts et espaces naturels et la population régionale était de 5 millions d'habitants. Les zones urbanisées et industrialisées représentaient près de 8,2% du territoire (DREAL PACA). La région SUD-PACA située au sud-est de la France dans la zone « tempérée » des latitudes moyennes de l'hémisphère Nord possède une différence de température marquée entre l'hiver et l'été. Située au sud de la zone tempérée la région reçoit un apport radiatif solaire conséquent. De plus avec la présence du courant chaud du Gulf Stream, le climat à l'Ouest de l'Europe est doux et pondéré par cet apport massif d'énergie. A l'échelle nationale la région bénéficie de la protection de deux massifs montagneux : le Massif central et les Alpes, qui limitent l'arrivée des masses d'air froid présentes dans le Nord du pays. Néanmoins le passage des masses d'air dans le couloir rhodanien engendre la formation du Mistral, un vent froid venu du Nord accéléré par le couloir formé par les deux massifs.

L'accumulation de ces facteurs induit un climat régional méditerranéen avec des hivers doux et des étés particulièrement chauds et secs. La région est classée comme un « hotspot » climatique, c'est-à-dire comme particulièrement sensible aux changements climatiques. Selon les scénarios du GIEC, les anomalies de températures entre la température annuelle moyenne et celle de référence (1990) en région SUD-PACA seront comprises entre 1,9°C et 5,5°C d'ici la fin du siècle. Sans aucune prise de conscience ni application de mesures limitant les émissions de gaz à effet de serre aux échelles internationales et locales, des étés encore plus chauds et secs sont attendus dans la région avec une diminution des précipitations et induisant des canicules et sécheresses intenses pendant la saison estivale (**Figure 1-8**) (GIEC AR6).

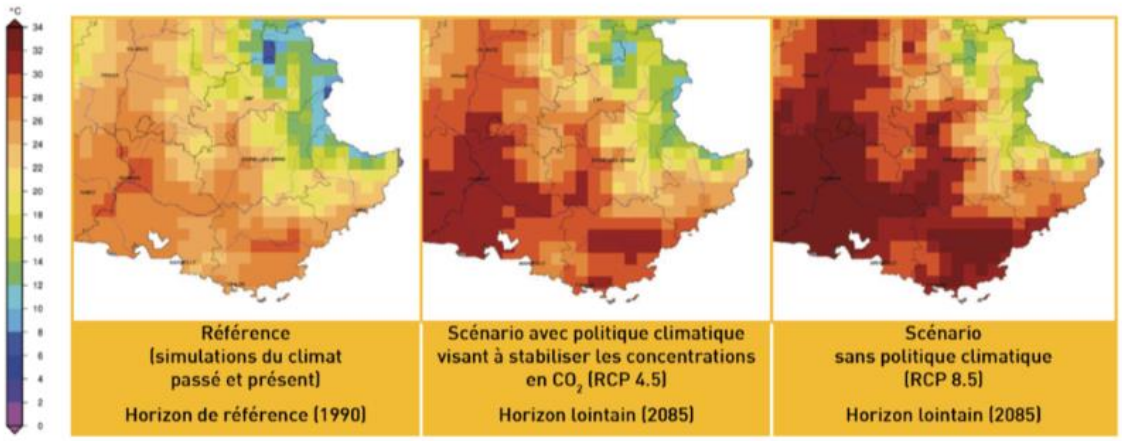


Figure 1-8 : Evolution de la température maximale de l'air au cours de l'été (juin à août) en région PACA : exemple de la moyenne estivale de température maximale quotidienne (source : Drias, données Météo-France. CERFACS. IPSL / www.drias-climat.fr)

Avec près de 5 millions d'habitants la région SUD-PACA regroupe moins d'un dixième de la population française et occupe environ 5% du territoire national, mais représente 10% des émissions nationales anthropiques de gaz à effet de serre (ATMOSUD 2020). Environ 43% de émissions de CO_2 proviennent des industries, 30% proviennent du transport routier et environ 10% proviennent du secteur résidentiel. Ces émissions anthropiques régionales proviennent à 55 % de la métropole d'Aix Marseille qui émet près de 22.5 Mt/CO_2 non biogénique par an d'après l'inventaire d'émissions de 2019 d'ATMOSUD. Le secteur industriel représente plus de la moitié des émissions de la métropole d'Aix-Marseille (61%). Le transport routier, le secteur résidentiel ainsi que la production d'énergie représentent respectivement 15% ,10% et 5% des émissions de CO_2 non biogéniques de la métropole. La combustion de biomasse représente 4% des émissions de la métropole en ajoutant environ 1 Mt/CO_2 au 22,5Mt émises par la combustion de matières fossiles. Le gaz naturel et le pétrole constituent à eux deux la moitié des sources d'émissions de CO_2 de la métropole.

Marseille 2ème plus grosse ville de France qui regroupe près de 860 000 habitants a émis près de 2 Mt/CO_2 en 2019, soit près de 10% des émissions de la métropole . Les émissions de la ville de Marseille proviennent à 40% du trafic routier, 25% du secteur résidentiel, et 10% des autres moyens de transport et du secteur tertiaire (cigale, ATMOSUD). Les processus de combustion des produits liquides pétroliers (63%) et ceux du gaz naturels (34%) représentent 97% des émissions de CO_2 non biogénique à Marseille. Les émissions de CO_2 issus de la combustion de biomasse à Marseille représentent quant à eux 7% 1(34kt CO_2 en 2019) des émissions de la ville.

Face aux dynamiques des politiques publiques des dernières années qui visent à réduisent les émissions globales, avec la naissance des accords de Kyoto en 1997, puis en 2015 des accords de Paris (https://unfccc.int/fr/a-propos-des-ndcs/l-accord-de-paris), la ville a décidé de réagir. En avril 2022 Marseille a rejoint le projet européen « 100 villes neutres en 2030 » qui visent à totalement compenser ses émissions de CO_2 .

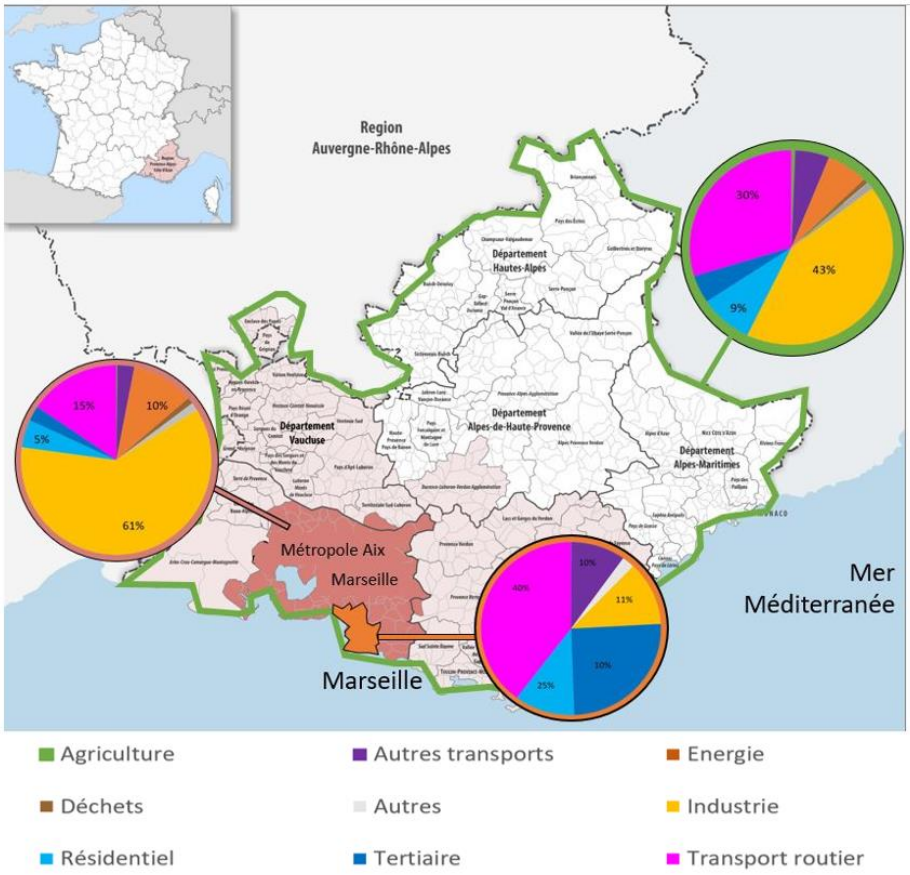


Figure 1-9 : Carte de la région SUD-PACA avec les distributions des émissions de CO_2 par secteurs d'activités de la région (vert), de la métropole d'Aix Marseille (rose) et de Marseille (orange) issues des inventaires 2019 d'ATMOSUD. La carte est issue de Wikipédia (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gemeindeverband_M%C3%A9tropole_d%E2%80%99Aix-Marseille-Provence_2019.png?uselang=fr)

L'inventaire d'ATMOSUD et notamment la contribution des différents secteurs d'émissions pouvant comporter de fortes incertitudes ou des données obsolètes, l'identification de cette contribution par une approche atmosphérique permettra d'estimer de façon indépendante et de l'améliorer éventuellement les inventaires locaux.

1.8 Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse visent à caractériser la variabilité du CO_2 dans la région et les sources de CO_2 à Marseille. Le premier enjeu sera de quantifier la variabilité régionale et à fine échelle du CO_2 à l'Observatoire de Haute Provence (OHP, (43° 55′ 51″ N. 5° 42′ 48″ E)) et ainsi caractériser la représentativité de cette station rurale et son potentiel comme site de fond régional. Pour ce faire, l'étude de la variabilité régionale du CO_2 sera faite par l'analyse de séries temporelles enregistrées à l'OHP . Une fois le signal régional et l'empreinte de la station connus, l'objectif sera de caractériser la variabilité du CO_2 en zone urbaine, péri-urbaine et rurale dans et autour de Marseille pour en déduire le

panache de CO_2 marseillais et identifier les facteurs contrôlant son amplitude. Pour ce faire, l'analyse de séries temporelles continues de CO_2 enregistrées dans trois stations rurale, périurbaine et urbaine sera réalisée. L'étude de la variabilité du CO_2 sur ces trois stations et la quantification du panache marseillais permettra une première identification des facteurs principaux influençant le CO_2 à Marseille. Enfin, le dernier objectif sera de caractériser les sources anthropiques de CO_2 de Marseille. La quantification des émissions et la détermination des sources à l'origine du CO_2 contenu dans le panache urbain se fera à travers l'exploitation d'une campagne de mesure réalisée en janvier 2020. L'analyse isotopique ainsi que la détermination *in-situ* de rapports d'émissions entre le CO_2 et plusieurs traceurs dont le CO, les NOx, et plusieurs COV grâce à une approche « multi espèces » permettront d'apporter les premières connaissances sur les émissions de CO_2 à Marseille à partir de mesures atmosphériques directes indépendantes de l'inventaire d'émissions d'ATMOSUD.

2. Matériels et méthodes

Cette thèse s'appuie sur plusieurs jeux de données qui ont été collectés *in-situ*, c'est-à-dire directement dans l'atmosphère. Plusieurs sites de mesures ont été utilisés. Ils sont tous situés en région SUD PACA dans le sud Est de la France. Ce chapitre vise à présenter les sites de mesures, la région méditerranéenne ainsi que les techniques et méthodes utilisées pour le prélèvement, le traitement et les analyses des données.

2.1. Sites de mesure

Les trois sites de mesures principaux que sont l'Observatoire de haute Provence (OHP). Marseille Longchamp (LCP) et Fontblanche (FBL) utilisés pour cette étude sont présentés sur la **Figure 2-1**, illustrés en **Figure 2-2** et détaillés dans cette partie. Une station météorologique situé sur l'aéroport de Marignane (MAR) a aussi été utilisée pour la classification des régimes de vents détaillés en section 2.2.

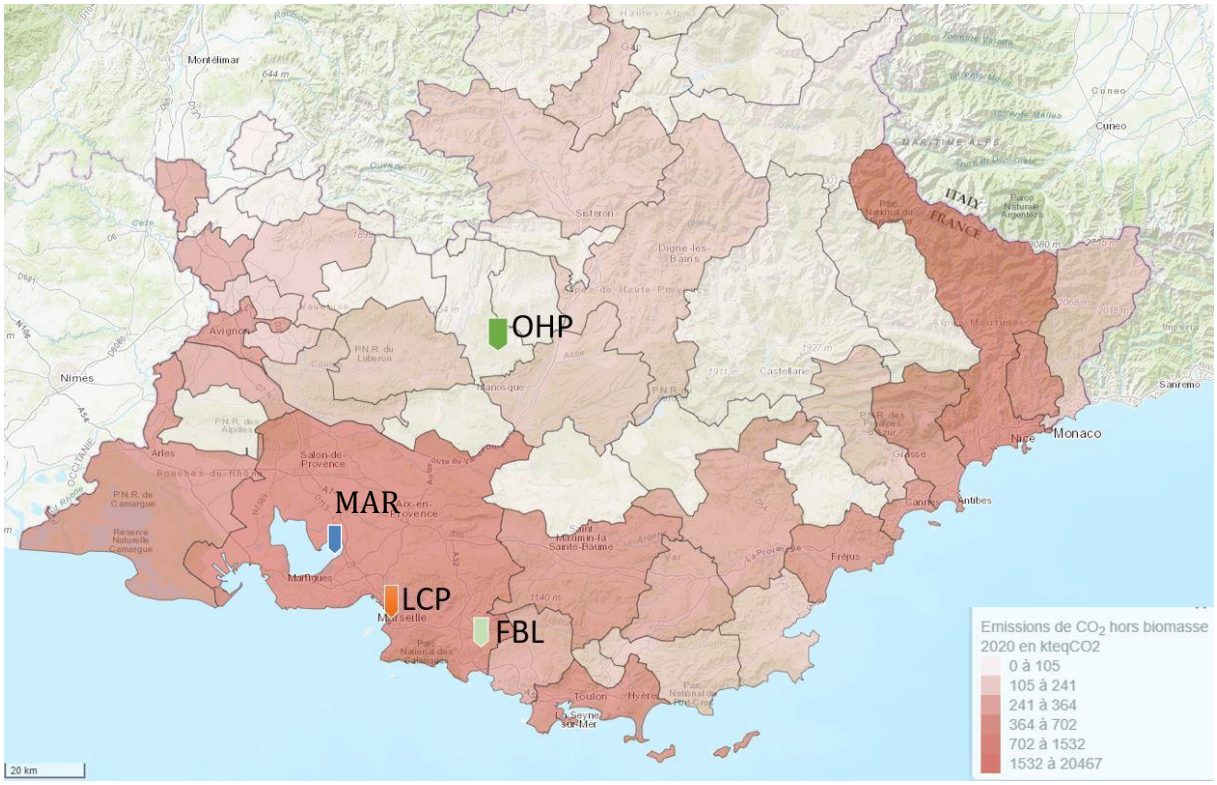


Figure 2-1 : Localisation des sites de mesures. L'Observatoire de haute Provence (OHP) est marqué par le point vert foncé. Marseille Longchamp (LCP) par le point orange et la station de Fontblanche (FBL) par le repère vert clair. La station de Marignane (MAR) est représentée en bleu. Le fond de carte est tiré de l'inventaire régional d'ATMOSUD

correspondant aux émissions de CO_2 (hors combustion de biomasses) en kteqCO_2 pour l'année 2020

2.1.1. L'OHP

L'observatoire de haute Provence (43 ◦ 55′ 51′′ N. 5 ◦ 42′ 48′′ E. 650 m a.s.l. l.) possède une tour de mesure de 100m de haut et est situé dans la région PACA au Nord de notre domaine d'étude. La tour de mesure de la station labélisée ICOS-FR est entièrement dédiée à l'étude des gaz atmosphériques et paramètres météorologiques (température, pression, vitesse et direction de vent). Elle se compose de trois niveaux de mesure. 10m, 50m. et 100m. Elle est équipée d'un Picarro G2401 qui mesure de façon continue le CO_2, Le CO, le CH_4 et la vapeur d'eau au trois niveaux. Chacun étant mesuré alternativement pendant 20 minutes.

La station est entourée de chênes pubescents sur un périmètre de 2 km. Un village d'environ 1000 habitants (Saint Michel l'Observatoire) se situe à 3 km au sud de la tour et a émis 9,6 ktCO_2 en 2019 d'après l'inventaire régional ATMOSUD. Manosque, une ville de près de 21000 habitants et associée à environ 100kt CO_2 émises en 2019 (ATMOSUD) est située à 12 km au sud-est de la station. Une autoroute passant du Nord-est au sud-est de la station est à environ 20 km. La station peut être sous l'influence de panaches provenant de zones plus densément peuplées et industrialisées comme la vallée du Rhône située à l'Ouest de la station avec des villes comme Avignon, Carpentras, Ou Cavaillon. Des panaches industriels contenant notamment de l'oxysulfure de carbone (COS) provenant de la vallée du Rhône ont déjà été identifiés à l'OHP (Belviso et al. 2016). Néanmoins, l'influence de ces panaches sur les concentrations de CO_2 reste inconnue à ce jour. Par ailleurs, l'influence de la métropole d'Aix Marseille située à 80 km au sud est sur la station n'a jamais été identifiée à ce jour. Des panaches de zones fortement urbanisées arrivant de plusieurs centaines de kilomètres des stations de mesures ont déjà été identifiés dans la littérature (Xueref Remy et al. 2011). Lyon, la troisième plus grosse ville de France avec près d'un demi-million d'habitants située à environ de 200 km au Nord pourrai avoir un impact sur l'OHP selon les conditions météorologiques.

Les mesures de CO_2. CO. CH_4 et H_2O ont commencé le 16/07/2014 à 10m et 100m et le 29/01/2015 à 50m. L'instrument de mesure se trouve dans un algéco situé au pied de la tour et conditionné à 22°C. L'air prélevé à chaque niveau est ramené vers l'instrumentation via des lignes de Synflex (ou Dékabon) de 4,3mm de diamètre relié chacune à une pompe de débit 6 L/mn. Les procédures ICOS appliquent automatiquement une correction temporelle pour tenir compte du temps de l'air passé dans les lignes (le volume total parcouru par l'air dans la ligne de prélèvement de 100m est d'environ 10L). L'instrumentation est protégée par des filtres (M&C Tec Group) à particules de 2µm en amont de la pompe. Entre la ligne de prélèvement et l'instrument se trouve une boite de distribution des gaz qui permet de mesurer chaque niveau pendant 20 minutes chacun. A cette boite de distribution des gaz sont également reliés les bouteilles de gaz servant à la calibration et à l'assurance qualité. La circulation de l'air entre la boite de distribution des gaz et l'instrument est assurée par la pompe de l'instrument avec un débit de 150 mL/min.

Les lignes entre la boite de distribution des gaz et l'instrument sont également équipées avec des filtres M&C et Swagelock de 2 microns.

Les fichiers de données sont envoyés automatiquement par FTP au laboratoire central ICOS-France (LSCE) chaque nuit pour y être traités. Les procédures de calibration et de contrôle de la qualité des données, détaillées en section 2.3, sont automatiquement réalisées par les algorithmes d'ICOS selon les procédures décrites dans Yver et al. 2015.

2.1.2. Marseille Longchamp

Le site de Marseille Longchamp noté LCP (43 ◦ 18018.8400 N ; 5 ◦ 23040,8900 E ; 71 m a.s.l.) est situé en plein cœur de la ville de Marseille dans le 4ème arrondissement. Ce site urbain entièrement dédié à la mesure et à la surveillance de la composition atmosphérique à Marseille est le fruit de la collaboration entre l'Agence régionale de qualité de l'air ATMOSUD. Le Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE) et l'institut méditerranéen de biodiversité et d'écologie marine et continentale (IMBE). Ce site a pour vocation de devenir un « super site » et accueil un grand nombre d'instruments qui permettent de mieux comprendre les phénomènes de pollution, d'analyser les particules fines, de suivre plusieurs gaz à effet de serre et la dynamique atmosphérique. Ce site est classé comme « site de fond urbain » pour la surveillance de la qualité de l'air et l'étude des aérosols (Chazeau et al. 2021) d'après la classification de l'agence européenne de l'environnement (Larssen et al. 1999). Néanmoins pour l'étude des émissions urbaines de CO_2, ce site étant au cœur de la ville de Marseille et donc de ses émissions, il peut être considéré comme un site urbain similaire aux sites utilisés dans la littérature pour l'étude du CO_2 (Lopez et al. 2013, Venturi et al. 2020, Wang et al. 2020, Xueref Remy et al. 2020). Le site de Fontblanche sera considéré comme un site de fond urbain, étant proche de la ville dans un environnement forestier mais pas directement soumis aux émissions marseillaises.

Marseille est la deuxième plus grosse ville de France et compte environ 870 000 habitants. En 2017 les émissions associées à la ville étaient de 2 Mt eqCO_2 d'après ATMOSUD. Le transport routier à Marseille est la source majeure d'émission de CO_2 représentant environ la moitié des émissions de la ville d'après la base de données d'ATMOSUD. Près de 2.4 milliards de km ont été parcourus en 2017 dans un rayon de 5 km autour de la station LCP (Base de données ATMOSUD, Chazeau et al. 2021). Au sud-Ouest de la ville se trouve la mer Méditerranéen ainsi que le plus grand port français et le deuxième plus grand port du bassin méditerranéen. Accueillant près de 4000 navires à l'accostage en 2017 (Chazeau et al. 2021). A l'est de la ville à environ 3 km se trouve Aubagne une ville de taille moyenne (~50 000 habitants) associée à environ 200kt de CO_2 par an (ATMOSUD). La ville encadrée au Sud-Ouest par la mer Méditerranée est entourée au Nord à l'Est et au Sud par plusieurs reliefs. Avec du Nord au Sud :le massif de l'étoile (652 m A.S.L) le mont Saint Cyr (610m ASL) , le mont Carpiagne (645m A.S.L.), le mont Puget (563 m A.S.L.) et Marseilleveyre au Sud (433m A.S.L.). La situation géographique de Marseille la soumet à des régimes de vents complexes qui seront détaillés en section 2.1.2.

Afin d'étudier l'atmosphère marseillaise de la manière la plus complète possible ATMOSUD a mis en place de nombreux instruments sur le super site de Marseille Longchamp. Parmi ces instruments se trouve un aethlomètre AE33 7 Magee Scientific qui mesure le carbone suie (BC) et permet la dissociation du carbone suie provenant de la combustion d'énergie fossile du carbone suie provenant de la combustion de biomasse utilisé en milieu urbain dans plusieurs études (Mousauvi et al. 2019,Kumar et al. 2020). Cet analyseur mesure la lumière absorbée par les particules à plusieurs longueurs d'onde (370. 470. 520. 590,660. 880. 950 nm), puis en comparant l'absorption mesurée à 880 nm, la concentration est calculée grâce à un coefficient d'absorption massique fournie par le constructeur (7,7 $m^2.g^{-1}$). Un analyseur d'oxydes d'azote (NOx) Ecotech Serinus 40 qui permet d'enregistrer le NO_2. NO et les NOx grâce à la chimiluminescence est également installé (Al taani et al. 2018, Toth et al. 2020). Les particules fines (PM) PM_{10}. $PM_{2.5}$ et PM_1 sont mesurées par détection optiques par un Granulomètre optique FIDAS 200 (Hofman et al. 2016, Abdellah et al. 2021). Ces données de BC, PM et NOx sont enregistrées au quart horaire. Enfin, un Picarro G-2301 (Picarro) permet la mesure du CO_2, CH_4 et vapeur d'eau à l'échelle de la minute. Une ligne Synflex (ou Dékabon) de 4,3mm de diamètre dont la prise d'air est installée à 5m au-dessus du sol collecte l'air. La ligne est équipée de filtres pour les particules de 40, 10, et 2,5 µm afin de protéger l'instrumentation. L'assurance qualité et la calibration de ces données est possible grâce à la présence d'une boite de distribution des gaz ainsi que quatre bouteilles de calibrations. Les bouteilles ont été entreposées à l'intérieur de la station dont l'atmosphère est contrôlée puis ont été déplacées dans une armoire extérieure attenante à la station en novembre 2022.

2.1.3. Fontblanche

La station de Fontblanche (43° 14'' 26.815'N ; 5°40''43.096'E) est située sur la commune de Roquefort la Bédoule à 420 A.S.L. dans la région SUD PACA. La station est située dans une zone péri-urbaine et fait partie de l'Infrastructure de Recherche ICOS écosystème. Elle est pilotée par l'Unité de Recherche des Forets Méditerranéennes (URFM) à l'INRAE d'Avignon en partenariat avec l'INRAE d'Aix en Provence. Le site est équipé d'une tour de 17m de hauteur sur laquelle sont disposés des capteurs météorologiques et des analyseurs de flux de CO_2. Un analyseur G2401 a été ajouté sur le site par notre équipe et moi-même pour mesurer les concentrations de CO_2, CO, CH_4 et vapeur d'eau à 17 m entre le 13-01-2020 et le 31-08-2021. La prise d'air est reliée à l'analyseur G2401 par une ligne en Synflex de 4.3mm de diamètre. L'analyseur est installé au pied de la tour avec 4 bouteilles de calibration dans un bâtiment fermé. Tout comme à l'OHP une boite de distribution des gaz est installée pour permettre une séquence de calibration tous les mois et le passage d'une bouteille de contrôle tous les 47h45min. La procédure de calibration et traitement des données est expliquée plus bas en section 2.3. La tour est entourée dans un rayon de 2 km de chênes verts d'environ 6m de haut et de pins d'Alep d'environ 13 m de haut. D'après l'inventaire d'ATMOSUD, Roquefort la Bédoule a émis environ 33 kt de CO_2 en 2017(ATMOSUD, https://cigale.ATMOSUD.org/visualisation.php). A 5 km au Nord-Est se trouve Aubagne. A environ 4 km au sud de la station se trouve l'autoroute A50 et la ville de la Ciotat associée à 117 kt CO_2 en 2017 (ATMOSUD, https://cigale.ATMOSUD.org/visualisation.php).

2.1.4. Marignane

Les données météorologiques de Marignane collectées entre 2018 et 2022 ont été utilisées afin d'essayer de définir les grands régimes synoptiques à Marseille Longchamp. Situé dans l'aéroport de Marseille Provence (43°26'16" N. 5°12'58" E) la station fait partie du réseau Météo France (https://donflux biosphériquesspubliques.meteofrance.fr/metadonflux biosphériquess_publiques/fiches/fiche_13054001.pdf). Les mesures de vent sont réalisées par un Anémomètre Alizia 312 ayant une précision de 3° pour la direction et de 0,5 m/s lorsque les vitesses de vents sont entre 0 et 10 m/s et de 3% lorsque les vitesses de vents sont entre 10 et 60 m/s.



Figure 2-2 : Environnements des stations de mesures (gauche) et leur intérieur (droite). L'OHP est présenté en haut, Marseille Longchamp au milieu et Fontblanche en bas.

2.2. Classifications des vents

Les vents et le déplacement des masses d'air jouent un rôle important sur les concentrations mesurées dans l'atmosphère comme expliqué en section 1.4. En effet des vents faibles sont associés à une accumulation des émissions dans l'atmosphère et donc des concentrations plus fortes. A l'inverse, lors de vents forts les émissions urbaines sont souvent balayées et transportées sur plusieurs dizaines de kilomètres (Ammoura et al. 2016, Cirino et al. 2018, Xueref Remy et al. 2018. Venturi et al. 2021). Selon la situation géographique de la station ; la direction des vents peut également être corrélée aux variations des concentrations mesurées (Xueref Remy et al. 2018, Wang et al. 2021). Lorsqu'une masse d'air survole une zone fortement urbanisée ou industrialisée avant d'arriver au-dessus de la station de mesure, des panaches d'espèces provenant des activités humaines avec des concentrations atmosphériques élevées peuvent être enregistrés. Des panaches de CO_2 (Lopez et al. 2013, Xueref Remy et al. 2018) mais aussi d'autres traceurs des émissions urbaines et industrielles tels que des panaches de méthane (Xueref Remy et al. 2020), d'aérosols notamment de particules fines 2.5 µm (Ikemori et al. 2021), de NOx (Breuer et al. 2020) ont été détectés par des mesures directes et il a été démontré que le vent est l'un des facteurs principaux contrôlant l'arrivée de ces panaches.

En région Sud PACA, la situation géographique particulière avec la présence de la mer au sud et les massifs montagneux au Nord Est et Nord-Ouest génère une circulation atmosphérique spécifique. Les masses d'air qui arrivent en région SUD PACA ont pour principales origines la mer Méditerranée , la vallée du Rhône ainsi que l'océan Atlantique (Drobinski et al. 2007). Dans les années 2000, une campagne intensive de mesure appelée ESCOMPTE a été réalisée avec pour objectifs d'observer et comprendre la diversité des phénomènes atmosphériques observées dans la région (Drobinsky et al. 2005). Plusieurs grands régimes de vents synoptiques dominent et cohabitent parfois rendant la circulation atmosphérique à Marseille complexe : le mistral / la tramontane (1) les brises de mer et de terre (2). Les vents d'est (3) et les vents faibles (4). (Drobinski et al. 2007 ; Flaounas et al. 2009, El Haddad et al. 2013).

Le mistral est un vent caractérisé par de fortes vitesses et des directions de vents provenant du Nord-Ouest (300-360°) soufflant en direction du Sud Est (Bastin et al. 2006). Lorsque que les conditions synoptiques favorisent des vents du Nord, le couloir orographique formé dans la Vallée du Rhône par les Alpes à l'Est et le Massif central à l'Ouest accélère les masses d'air, atteignant un maximum de constriction vers Valence (. Drobinski et al. 2005, Jacq et al. 2005). Au-dessus de Marseille, le mistral est ralenti par la rugosité de la ville mais accélère de nouveau au-dessus de la Méditerranée (Bastin et al. 2006, Lemonsu et al. 2006). Le mistral est associé à des températures froides et des vitesses de vents relativement fortes. Les vitesses de vent varient selon les saisons allant de 5-10 m/s en été à 15-20 m/s en hiver (Bordeuil et al. 1973). Le mistral représente environ 30% des données enregistrées à l'Observatoire de Haute Provence et dans la région sur les périodes d'études. Souvent associée au mistral car très similaire, la tramontane est un vent froid associé à des vitesses de vents élevées mais avec des directions de vents dirigées de l'Ouest (entre 270 et 300°) vers l'Est. Ces vents amènent des masses d'air provenant de l'Atlantique et sont accélérés par le couloir orographique formé par le Massif central au Nord et les Pyrénées au Sud (Obermann-Hellhundet al. 2018). La tramontane souffle sur la partie Ouest de la région SUD PACA et est peu présente à Marseille (Obermann-Hellhund et al. 2018).

Le deuxième régime de vent important à Marseille est l'alternance de brises de mer et brises de terre qui s'opère du fait de la présence de la mer Méditerranée au Sud de Marseille. La brise de mer est un vent faible soufflant de la mer (direction de vents comprises entre 210–270°) vers la terre principalement la journée et en été. Durant la journée lorsque l'ensoleillement est important, la température de surface sur terre est plus élevée que la température de surface de la mer. L'air au-dessus de la terre s'échauffe réduisant alors sa densité. Un élèvement en altitude de cet air moins dense au-dessus de la terre crée une zone de basse pression au-dessus la surface. L'air chaud une fois élevé en altitude se refroidit et redescend au-dessus de la mer créant une zone de forte pression en surface. A l'inverse la nuit, le gradient de pression s'inverse entre la mer et la terre. C'est une différence thermique qui induit le gradient de pression entre la mer et la terre générant ainsi des vents allant de la mer vers la terre en cas de brise de mer et l'inverse en cas de brise de terre. En effet les surfaces continentales ayant une faible capacité calorifique, elles ne peuvent pas accumuler l'énergie. Une fois le soleil couché elles se refroidissent très vite. L'océan ayant une capacité calorifique plus importante a accumulé plus d'énergie durant la journée et relâche plus lentement cette énergie la nuit. La nuit la température de surface au-dessus de la mer est donc plus élevée que sur le continent. Ce gradient thermique génère des vents de la terre vers la mer appelé brise de terre avec des vents ayant une direction entre 5° et 90°. Ce régime de vent faible compris entre 2 et 4 m/s alternant entre la terre et la mer est favorable à l'accumulation de polluants dans l'atmosphère (El Haddad et al. 2013. Augustin et al. 2020).

Le troisième régime de vent correspond au vent d'est associés à des vitesses de vents supérieures à 4 m/s, il représente environ 10% des données à Marseille Longchamp et était associé à des valeurs de CO_2 variant de 400 à 420 ppm entre 2016 et 2018 (Xueref Remy et al. 2022).

Le dernier régime le plus important correspond aux vents faibles. Inférieurs à 2m/s, ils induisent l'accumulation des émissions de la ville et sont souvent associés à des teneurs importantes de CO_2 en milieu urbain (Lopez et al. 2013, Ammoura et al. 2016, Xueref Remy et al. 2022).

En se basant sur la littérature existante et la rose de concentration de CO_2 (exprimée en ppm) enregistrées entre 2016 et 2018 en fonction de la vitesse et de la direction des vents modélisés à Marseille Longchamp (rose de CO_2 issue de Xueref Remy et al. 2022). 6 catégories de vents ont été définies : Mistral (décomposé en mistral « Nord » et mistral « pur »), Tramontane, brise, vent locaux et vent d'est. Ces 6 régimes sont illustrés sur la **Figure 2-3** et les conditions sont regroupés en **Tableau 1**.

Tableau 1 : Conditions de direction et vitesses de vents pour chaque classe

Catégorie	Direction de vent	Vitesse de vents
Tramontane	275 - 305	NA
Mistral pur	305- 335	>= 6
Mistral Nord	335 – 355	>= 6
Baie	160 – 230	>= 4
Locaux		< 2 m/s
Brise		2-4 m/s
Est	75 – 135	>= 4

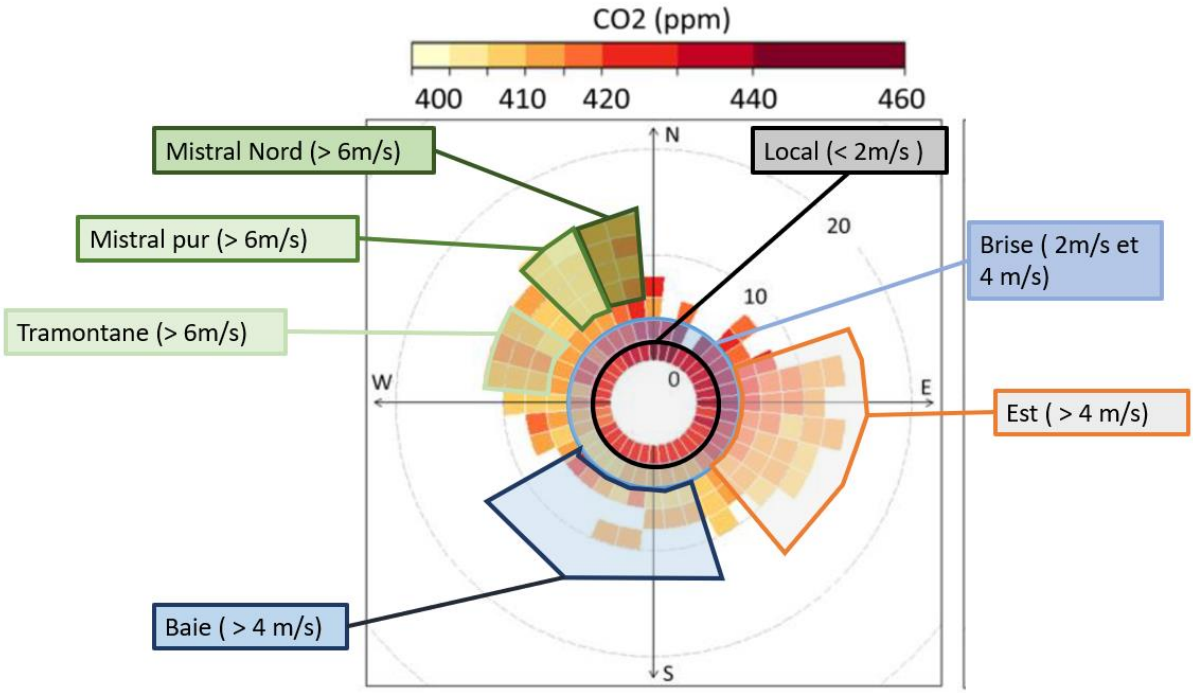


Figure 2-3 : Classes de vents choisies pour Marseille. Basées sur une rose de concentration de CO_2 en ppm enregistrées entre 2016 et 2018 en fonction de la vitesse et de la direction des vents modélisés à Marseille Longchamp (rose de CO_2 issue de Xueref Remy et al. 2022).

A Marseille Longchamp, la situation géographique induit des perturbations dans la mesure de vents enregistrées à la station. En effet entre 2018 et 2021 (comme l'illustre l'**Annexe 7**). Les données de vitesses de vents sont pour la plupart (> 95%) inférieures à 4 m/s avec la majorité des donnés inférieures à 2 m/s même lorsque le Mistral est établi sur la ville. Ces vitesses faibles s'expliquent par la canopée urbaine qui ralentit les vents à l'échelle de la ville mais aussi par l'environnement de la station. Celle-ci est entourée de plusieurs bâtiments comportant plusieurs étages ainsi que des arbres (~10m) qui apportent un biais supplémentaire en ralentissant les vents enregistrés à la station. Ces données de vitesses altérées par la canopée urbaine et l'environnement de la station rendent difficile et mauvaise l'identification des grands régimes de vents lorsqu'on utilise ces données météorologiques. Afin d'identifier les grands régimes synoptiques, on utilisera les données de vents de Fontblanche située à l'Est de la station LCP et de l'aéroport de Marignane située à l'Ouest de Marseille. Lorsque les deux stations enregistrent le même régime synoptique alors ce régime de vent est attribué à la station de Marseille Longchamp. Cependant par l'orientation différente de la côte pour les deux

stations, Les brises de mer n'ont pas les mêmes directions de vent. En effet à Fontblanche la mer se trouve au sud : la brise de mer a donc une direction proche de 180°. A Marignane. La présence de l'étang de Berre à l'Ouest et du trait de côte du sud-Ouest au sud-est créer une brise mer de direction majoritairement sud-Ouest (180-225°). De plus le processus de brise de mer et de brise de terre pouvant être local. Il peut aussi co-exister avec d'autre régime de vents y compris le mistral quand celui-ci n'est pas fort (Drobinski et 2005). Il est difficile d'identifier un régime de brise de mer s'opérant à Marignane et à Fontblanche en même temps. La classification en brise de mer et en brise de terre a été regroupée sous le terme « brise » correspondant à des vents ayant des vitesses comprises entre 2 et 4 m/s.

En utilisant ces classes de vents sur le site de Fontblanche. Marignane et Marseille : 85%. 83% et 94% des données sont classées. Seulement 28% des données sont classées de la même manière à FBL et MAR et peuvent donc être associées à Marseille. Cependant chaque classe n'est pas représentée de la même façon sur chaque site comme l'illustre la **Figure 2-4**. Les vents locaux correspondant à des vitesses de vents inférieures à 2m/s représentent près de 73% des données enregistrées à Marseille. A Fontblanche et Marignane les vents locaux représentent 50 % et 27%. L'effet de la canopée urbaine et le ralentissement des vents enregistrés à Marseille la part plus importante de vents classés locaux à Marseille. L'effet de la canopée sur les vitesses de vents enregistrées à Marseille est également visible sur la classification du Mistral. Le mistral représente 15% des données de Marignane et 3,5 % des données de Fontblanche mais n'est pas du tout représenté sur les données de Marseille Longchamp. Le mistral quantifié à 30% à l'OHP semble sous représenter à Marseille mais aussi à Fontblanche. La présence d'arbres à Fontblanche situé en milieu forestier explique le faible pourcentage attribué au mistral à Fontblanche et illustre la difficulté d'utiliser plusieurs stations aux empreintes et biais différents pour caractériser un régime de vents global à Marseille.

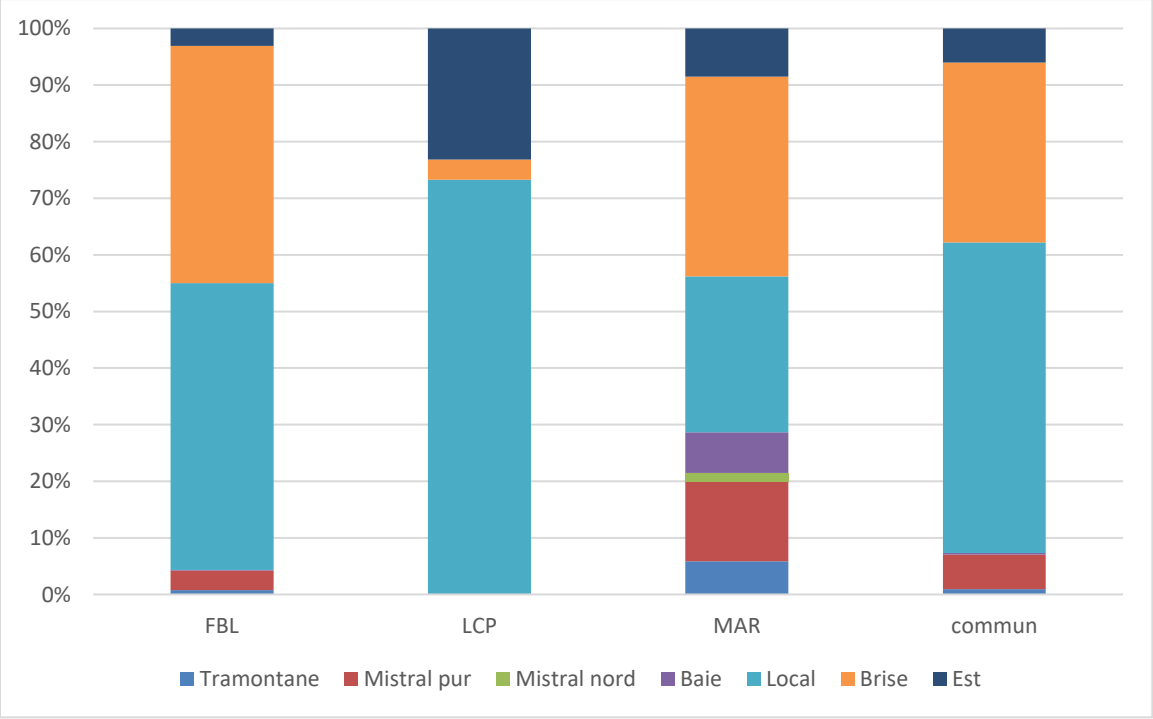


Figure 2-4 : Partitionnement de chaque classe de vents pour les stations de Fontblanche, Marseille Longchamp et Marignane. La quatrième colone représente la

proportion de chaque classe de vents lorsque celles si sont identifées à FBL et Mar simultanément

2.3. L'acquisition des données continues

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer de façon continue la teneur en CO_2. CH_4. CO et H_20 de l'air. Ces molécules interagissant avec le rayonnement infrarouge. Le principe est d'étudier la différence entre l'émission et la réception d'un signal infrarouge traversant une chambre de mesure contenant les espèces étudiées. D'après la loi de Beer-Lambert, la quantité d'énergie lumineuse absorbée (A) est directement proportionnelle à la concentration (C) d'une espèce pour une longueur d'onde donnée, la taille de la chambre (L) et un facteur d'absorption ε dépendant de la molécule et de la longueur d'onde λ**.** $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$. L.C

Deux technologies sont couramment utilisées. La première nommée NDIR (Non-dispersive Infra-Red) consiste à envoyer un signal lumineux contenant plusieurs longueurs d'onde sur un filtre qui ne laisse passer qu'une ou plusieurs les longueurs d'onde souhaitées. Dans ce type d'analyseur le filtre séparant les longueurs d'onde est constitué d'un prisme ou d'un réseau de lentilles de difractions. Les infras rouges ayant des propriétés de dispersion spécifiques. Ils sont isolés et envoyés dans la chambre de mesure contenant l'air à analyser. Un récepteur situé à l'extrémité de la chambre analyse le signal reçu et en déduis les concentrations. Plusieurs études se serve de cette technologie telles que Bousquet et al. 1996, Vermeulen et al. 2011.

L'autre méthode consiste à envoyer un signal n'ayant qu'une une longueur d'onde spécifique grâce à une source laser. La technologie CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy ou Spectroscopie Laser à Cavité Résonante en français) utilisée dans les instruments de marque Picarro que nous utilisons s'est avérée très efficace et stable pour suivre les concentrations de gaz à effet de serre. Les analyseurs CRDS Picarro sont aujourd'hui un des appareils fréquemment utilisés pour le suivi des GES. Notamment au sein de l'Infrastructure de Recherche européenne ICOS et du réseau américain NOAA ERSL (Crosson et al. 2008, Chen et al. 2010, Conil et al. 2019, Ivakhov et al. 2019, Xia et al. 2020).

2.3.1. Principe

Les sites de l'OHP et de Fontblanche sont chacun équipés d'un analyseur Picarro G2401 qui mesure le CO_2. Le CH_4. Le CO et la vapeur d'eau. A Marseille c'est un Picarro G2301 mesurant le CO_2. Le CH_4 et la vapeur d'eau.

La concentration d'une espèce est obtenue en mesurant la vitesse de décroissance d'un signal lumineux ayant une longueur d'onde absorbée par la molécule d'intérêt, et non l'absorption directe du signal lumineux en lui-même (Chen H et al. 2010). Pour ce faire une quantité spécifique de photons à une longueur d'onde spécifique est envoyée à l'instant t dans la cavité de mesure sous forme d'un pulse de lumière instantanée, puis la cavité est refermée. Le signal lumineux parcourt alors dans la cavité un chemin optique

d'environ 20km interagissant avec les molécules présentes dans la chambre. Un photodétecteur enregistre la quantité de photons sortants. Le temps de décroissance du signal jusqu'à une intensité nulle correspondant à la phase « ring down » du schéma ci-dessous.

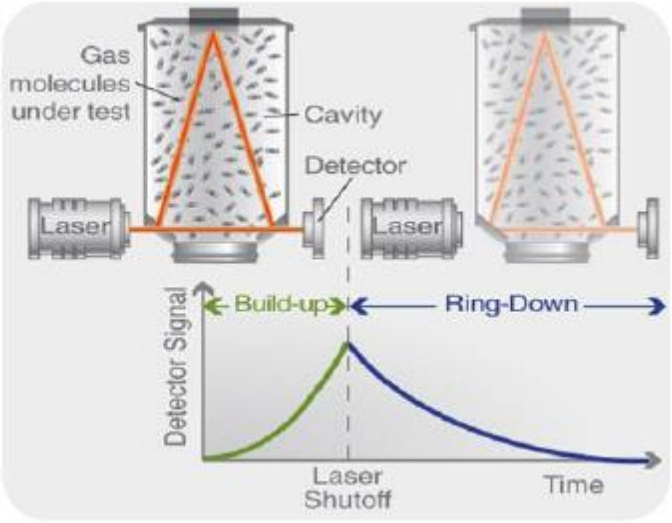


Figure 2-5 : Schéma de la technologie CRDS

La justesse et la précision de ces mesures rendent cet appareil adéquat pour le suivi des GES en respectant les normes WMO (WMO-IG3IS. 2022). Les recommandations de la WMO concernant la justesse et précision des mesures du CO_2 est de ±0,1 ppm pour l'hémisphère Nord et ±0,05 ppm pour l'hémisphère Sud et de méthane (±2 ppb) WMO-IG3IS. 2022).

Pour fonctionner cette technique nécessite des calibrations en analysant des échantillons d'air dont les concentrations sont connues. Si les conditions de température et de pression des bouteilles de références varient cela peut altérer la qualité des gaz de références et donc impacter la qualité des calibrations. De même, les conditions de température et de pressions de la cavité de mesure peuvent aussi impacter les mesures de l'instrument. Afin de tenir compte de ces biais possibles plusieurs traitement sont appliqués sur les données comme expliqué ci-dessous. De plus, les bouteilles et les instruments sont maintenus dans des atmosphères contrôlées.

2.3.2. Traitement des données

Il est important de faire attention aux conditions de stockage des bouteilles de calibrations et de l'instrument. Lorsque les conditions extérieures des bouteilles varient la pression et la température à l'intérieur des bouteilles et des lignes reliant celles-ci aux instruments changent également. Des changements de pression dans les lignes et bouteilles peuvent conduire à des effets d'adsorption et désorption de certaines molécules qui vont interagir avec les surfaces internes des bouteilles. Ces effets d'adsorption et désorption changent les concentrations des gaz contenues dans les bouteilles et altèrent la qualité des calibrations. Les effets d'adsorption et désorption des

gaz de calibration varient selon la température, la pression et le matériel de la bouteille. Le taux d'adsorption dépendant de la température peut aller jusqu'à 0,0018 ppm/°C pour l'acier et -0,0002 / -0,0003 ppm/°C pour l'aluminium alors que les recommandations WMO sont de 0,1 ppm. Ce taux d'adsorption dépend également de la pression interne de la bouteille, il commence pour des pressions inférieures à 30 bars. Les bouteilles en métal ont été démontrées comme étant plus sensibles d'un facteur 10 aux phénomènes d'adsorption que celles en aluminium (Leuenberger et al. 2015, Berhanu et al. 2016). L'effet de température peut néanmoins être réduit par l'installation d'une climatisation régulant la température de l'air présent dans la pièce qui contient les bouteilles c'est pourquoi aux instruments ont été maintenues dans des atmosphères contrôlées à l'OHP et à Marseille. Les standards ICOS appliqués également aux bouteilles de Fontblanche et Marseille préconisent de remplacer les bouteilles de calibrations une fois que la pression interne atteint 35 bars afin d'éviter les effets d'absorption lié à la pression.

Sur ce modèle d'analyseur plusieurs études (Rella et al. 2013, Stavert et al. 2019) ont également démontré un impact de la vapeur d'eau présent dans l'air analysé sur les concentrations mesurées. Les procédures ICOS appliquent donc une correction quadratique expliquée dans (Hazan et al. 2016) pour tenir compte de la vapeur d'eau. Le Picarro contient une correction du contenu en eau empirique. Cette correction est optimale lorsque l'humidité relative est proche de 0 ou entre 0,5 et 2.5%. (Stavert et al. 2019). Il existe plusieurs procédures pour sécher l'air en amont de l'analyse pour les stations où l'humidité relative est importante (> 2,5%). L'erreur empirique associée à la correction en vapeur d'eau automatique est d'environ 0,05-0,2 µmol/mol CO_2 et entre 1 et 3 nmol/mol de CH_4 (Stavert et al. 2019). Cependant ces erreurs sont comprises dans la marge d'erreur accepter pour être raccordé à l'échelle WMO qui sont ± 0,2 µmol/mol CO_2 et ± 5nmol/mol de CH_4 Rella et al. 2013 a démontré que pour un contenu en vapeur d'eau d'1%. La correction automatique du Picarro est compatible avec les exigences de précisions WMO GAW global atmospheric Watch pour le CO_2 et le CH_4.

Une étape du traitement consiste à filtrer les données pour ne retenir que celles acquises dans des conditions de fonctionnement stables de l'instrument. Les conditions de température (Tc) et de pression (Pc) de la cavité de mesure pour un bon fonctionnement préconisées par le constructeur sont Pc = 140 torr et Tc =45°C. L'instrument dispose de capteurs régulateurs électroniques pour que ces valeurs soient respectées le plus souvent possible. Lors du traitement des données. Les seuils de Pc et Tc tolérés sont 140±0,1 torr et 45 ± 0,004 °C. Les points de données ne respectant pas ces conditions sont rejetés.

Par ailleurs, les valeurs de CO_2 inférieures à 380 ppm et supérieures à 1500 ppm ont également été retirées car considérées non physiques au regard des teneurs de CO_2 enregistrées en milieu urbain et / ou hors de la plage de mesure de l'instrument. L'instrument à une gamme de mesure comprise entre 0 et 1000 ppm de CO_2. 0 à 5 ppm de CO et 0 à 20 ppm de CH_4 (Picarro).

De plus, la stabilisation de la mesure après un changement de valve ou le passage d'une bouteille de calibration prend quelques minutes : de ce fait, les 5 minutes suivant chaque transition sont systématiquement retirées.

Après filtration plus de 99% des données de l'instrument de Marseille Longchamp et Fontblanche (99,80%) sont retenues pour la calibration. Les données de l'instrument

de l'OHP sont automatiquement traitées par les algorithmes d'ICOS et un traitement manuel est effectué par le PI de l'instrument pour retirer les données ponctuelles anormales (respiration humaine. Interventions sur l'instrumentation en fonctionnement…).

2.3.3. Calibration des instruments

Afin de calibrer l'instrument et d'estimer la précision et la justesse des jeux de données après calibration, des bouteilles de gaz dont les concentrations sont connues sont régulièrement analysées par les instruments. Les gaz de calibration et ceux qui permettent d'assurer la qualité du jeu de données calibré sont régulièrement mesurés par les instruments.

Les bouteilles de calibrations sont analysées pendant 15 minutes chacune en allant de la bouteille la moins concentrée (notée LS pour low SPAN) à la plus concentrée (notée HS pour High Span). Ce cycle est répété 3 fois. Une fois les trois passages fait, une quatrième bouteille (notée TGT pour Target) permettant de calculer la justesse et la précision du jeu de données une fois calibré, est analysée pendant 15 minutes. Ce cycle de calibration de 2h30 est appliqué en moyenne tous les mois mais sont soumis aux aléas comme les coupures de courants par exemple.

Les gammes de concentrations des gaz de calibrations pour les trois sites sont regroupées en **Tableau 2.**

Tableau 2 : Gamme de concentrations des gaz de calibrations utilisées pour les trois sites

		LS	MS	HS	TGT
Marseille	CO_2 (ppm)	370	430	500	430
	CO (ppb)	-	-	-	-
	CH_4 (ppb)	-	-	-	-
Fontblanche	CO_2 (ppm)	410	-	450	370
	CO (ppb)	300	-	600	102
	CH_4 (ppb)	1890	-	1900	1870
OHP	CO_2 (ppm)	380	425	460	450
	CO (ppb)	1830	1990	2200	2300
	CH_4 (ppb)	50	375	530	180

Afin de garantir la qualité de la mesure des gaz de calibration. Seules les 5 dernières minutes de mesures de chaque bouteille lors de leur dernier passage dans l'instrument sont retenues. Une droite de calibration est calculée entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques. La réponse du Picarro étant linéaire entre 0 et 1000 ppm de CO_2. La droite de calibration prend la forme $Y = a * X + b$. Une régression linéaire est appliquée afin de déterminer les coefficients a et b de la droite de calibration pour

chaque cycle de calibration. Les coefficients a et b sont extrapolés entre chaque cycles de calibration et appliqués sur les données selon l'équation :

$$CO_{2cal} = CO_{2mes} * a + b$$

A l'OHP les cycles sont effectués tous les 21 jours.

A Marseille Longchamp les calibrations ont commencé en juillet 2017 et ont été effectuées en moyenne tous les mois à l'exception de la période entre septembre 2020 et mars 2021 où un souci dans l'automatisation de la séquence de calibration a engendré un arrêt des calibrations. Les cycles de calibration à LCP sont illustrés en **Figure 2-6**. Entre janvier et février 2021 la bouteille Target n'est pas passée correctement et a nécessité le retrait des données pour ces deux mois car les valeurs et la qualité des données n'était pas assurée. De plus en novembre 2021 les bouteilles de calibrations ont été déplacées (pour des raisons d'encombrement) de l'intérieur de la station de mesure vers une armoire située à l'extérieure accolée à la station. L'instrument quant à lui a été conservé dans l'algéco conditionné à 22°C. Des ouvertures entre l'armoire et la station ont été percées afin d'assurer une circulation d'air et un contrôle de la température de l'air dans l'armoire. Cependant la précision et la justesse de l'instrument ont été fortement impactée comme l'illustre l'**Annexe 3** et l'**Annexe 2**. Pour palier au manque de calibration avant juillet 2017 et la perte de précision et de justesse à partir de novembre 2021. Les données ont été calibrées à l'aide des coefficient a et b moyens obtenus entre juillet 2017 et octobre 2021.

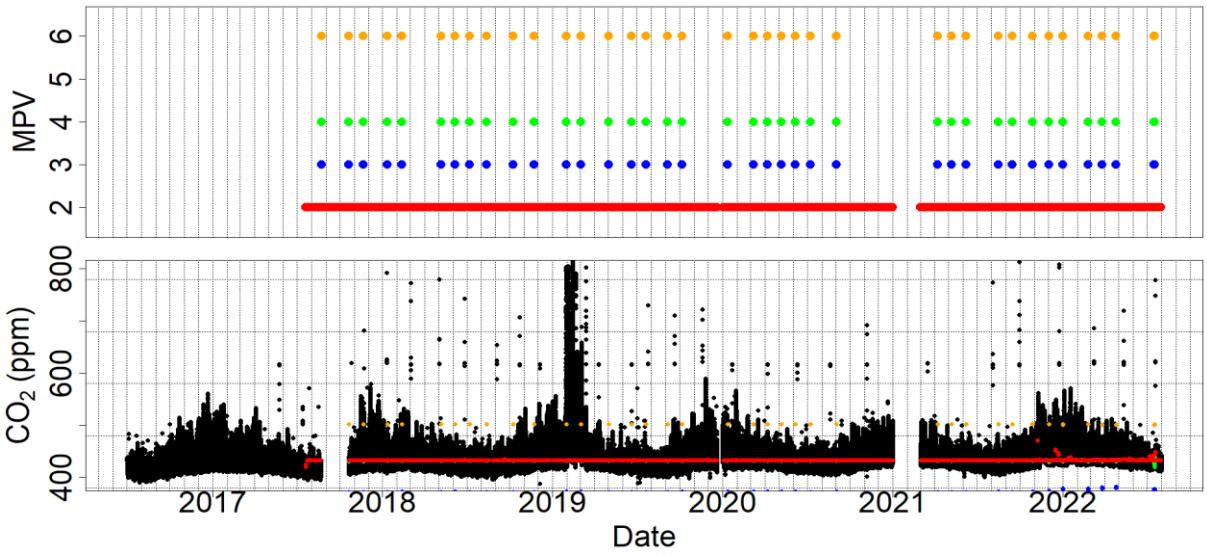


Figure 2-6 : Série temporelle de la séquence de calibration du Picarro de LCP (haut) et les concentrations en CO_2 associées (bas)

A Fontblanche l'instrument ainsi que les bouteilles de calibration ont été installées dans un abri aux murs plus épais (maison en parpaings) mais dont les conditions de température et d'humidité ne sont pas contrôlées. De plus l'éloignement de la station située en plein cœur de la forêt a induit des travaux et coupures d'électricité interrompant les conditions de fonctionnement optimales de l'instrument à plusieurs reprises comme l'illustre la **Figure 2-7**.

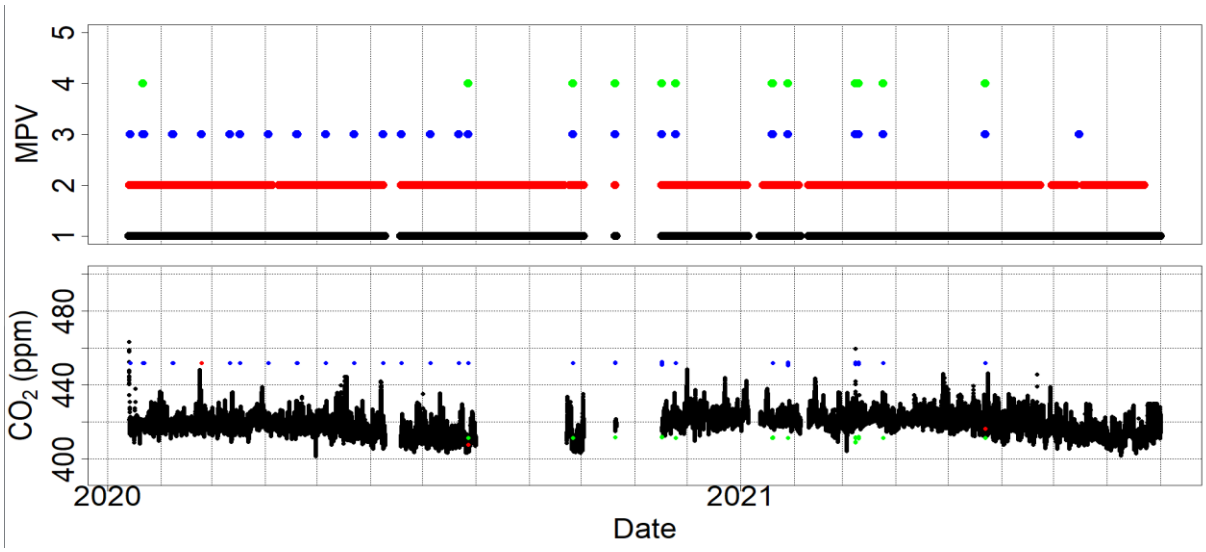


Figure 2-7 : Série temporelle de la séquence de calibration du Picarro de Fontblanche (haut) et les concentrations en CO_2 associées (bas)

2.3.4. Précision et justesse à l'OHP, LCP et FBL

La précision et justesse des instruments sont calculées à l'aide d'une bouteille cible (TGT) qui est mesurée lors de la fin des cycles de calibration. La bouteille TGT est analysée toutes les 47,5h00 pendant 15 minutes. De même que pour les calibrations, seules les 5 dernières minutes sont retenues pour calculer la précision et la justesse. La justesse correspond à la différence entre la moyenne des mesures des 5 dernières minutes et la valeur réelle. La précision correspond à la variabilité de la mesure lors des 5 dernières minutes.

A l'OHP. La précision et la justesse de l'instrument sont assurées de respecter les recommandations ICOS (Laurent et al. 2017) qui correspondent à une justesse de 0,1 ppm de CO_2 et une précision de 0,05 ppm sur une minute de mesure.

L'instrument de Marseille LCP présente une justesse de 0,07 ppm entre 2017 et novembre 2021 et une précision de 0,04 ppm. Une séquence Target a été retirée en 2020 car les valeurs mesurées par l'instrument lors des 5 dernières minutes étaient supérieures de plusieurs ppm à la valeur de référence comme l'illustre l'**Annexe 4** Les données avant et après cette Target ont également été retirées afin d'assurer la qualité de la série continue. La mise en armoire extérieure des bouteilles a engendré une perte de qualité comme l'illustre l'Erreur ! Source du renvoi introuvable. avec une justesse, à partir d e novembre 2021 de 0,9 ppm et une précision de 2,5 ppm. Afin de conserver la meilleure justesse et précision possible les données après novembre 2021 ont été calibrées avec des coefficients moyens obtenus entre 2017 et novembre 2021. La précision et la justesse de

l'ensemble de la série de mesure après les corrections décrites ci-dessus sont donc respectivement de 0,05 ppm et 0,01 ppm.

La justesse et la précision de l'instrument de Fontblanche sur la période de fonctionnement sont respectivement de 0,02 ppm et 0,07 ppm. La précision de Fontblanche ne respecte pas les préconisations ICOS dépassant de 0,02 ppm mesures mais respecte les préconisations de l'organisation mondiale météorologique qui sont de 0,1 ppm (GAW Report N° 213).

Tableau 3 : Justesse et précision des instruments aux trois stations ainsi que les recommandation ICOS et WMO

	Période	Justesse (ppm)	Précision (ppm)
OHP	2014/2022	<0,1	<0,05
Marseille	2016/2022	0,01	0,05
Fontblanche	2020/2021	0,02	0,07
ICOS		<0,1	<0,05
WMO			<0,1

2.4. Les traceurs d'activités anthropiques

2.4.1. Le radio carbone : ^{14}C

Une méthode utilisée pour différencier le CO_2 émis de la combustion d'énergies fossiles du CO_2 émis par des sources biogéniques est l'utilisation du contenu en radiocarbone ^{14}C du CO_2. En effet le ^{14}C est un isotope instable qui se désintègre avec le temps. Sa demi-vie est de ~5730 ans (Robert et al. 2007). Le temps de demi-vie signifie que si au temps T0 il y a une quantité X de ^{14}C, après 5730, il ne restera en moyenne que la moitié de la quantité X initiale. Le ^{14}C est produit naturellement et en continu par les rayons cosmiques et solaires QUI interagissent avec les neutrons et protons de l'Azote. Un proton est arraché du noyau de ^{14}N formant ainsi du ^{14}C. Le CO_2 émis par des sources biogéniques ou des combustions de matières modernes comme le bois par exemple possède naturellement un taux de ^{14}C. A l'inverse, les énergies fossiles utilisées pour les activités humaines telles que le gaz naturel, le pétrole ou le charbon se sont formées il y a plusieurs millions d'années et sont totalement dépourvues de ^{14}C. Le CO_2 émis par la combustion de ces matières fossiles est donc lui aussi dépourvu de ^{14}C.En observant la teneur en ^{14}C du CO_2 atmosphérique. On peut identifier la part de CO_2 provenant de la combustion d'énergies fossiles de celle provenant de sources modernes en supposant que le CO_2 observé est la somme du CO_2 émis par l'utilisation des énergies fossiles CO_{2ff} et le $CO_{2moderne}$. Pour les mesures atmosphérique le contenu en ^{14}C est usuellement noté $\Delta^{14}C$. Afin de calculer le Δ^{14C} la mesure brute de $B^{14}C$ de l'échantillon est corrigée de la différence (en année) entre l'échantillon et la teneur en ^{14}C du standard de calibration (01-01-1950). Cette correction est faite selon l'équation : $B^{14}C_{decay_corrected} = B^{14}C\ (^{-1*(1/8267)\ *(sampling\ year\ -\ 1950)})$. Puis le $\Delta^{14}C$ est calculé selon :

$\Delta^{14}C = ((B^{14}C_{decay_corrected} / 100) - 1) (* 1000)$

Par convention on note le $\Delta\,^{14}C$ des énergies fossiles dénuées de ^{14}C comme étant égal à -1000‰ et celui du CO_2 émis par des sources biogéniques égal à 0% car il est non appauvri.

Dans un échantillon d'air, afin de séparer le CO_2 émis par la combustion d'énergies fossiles noté CO_{2ff} du CO_2 émis par les sources biogéniques noté CO_{2bio}, il est nécessaire de connaitre : la concentration de CO_2 totale sur le site d'étude, le signal de CO_2 de fond, ainsi que la signature en ^{14}C du site d'étude et du signal de fond. Le CO_{2ff} est calculé selon l'équation 1 :

$$CO_{2ff} = \frac{CO_{2obs}\,(\Delta_{obs}-\Delta_{fond})}{(\Delta_{obs}-\Delta_{fond})} - \frac{CO_{2autre}\,(\Delta_{autre}-\Delta_{fond})}{(\Delta_{ff}-\Delta_{fond})}$$

Équation 1 : Equation de la contribution de CO_{2ff}

$$CO_{2ff} = \frac{CO_{2obs}\,(\Delta_{fond}-\Delta_{obs})}{(\Delta_{fond} + 1000)}$$

Équation 2 : Forme simplifiée pour le calcul de CO_{2ff} à partir des teneurs en ^{14}C

Le second terme de l'équation est une correction des autres sources primaires de production de ^{14}C telles que la respiration hétérotopique et l'industrie nucléaire. La valeur communément utilisée pour cette correction est entre 0,2 – 0,5ppm lorsqu'un site de fond continental est utilisé (Turnbull et al. 2006 et 2009, Miller et al. 2012). Dans le cadre de mesures hivernales urbaines sur un site de latitude tempérée, le deuxième terme est supposé égal à 0 et l'équation 1 réduite à l'équation 2 du fait que la végétation est dormante pendant cette saison (Lopez et al. 2013). En région méditerranéenne les flux biosphériques de CO_2 faibles ont été mesurés en hiver résultant d'une croissance réduite des plantes et de la surface de feuille (Rodriguez Calcerrada et al. 2014, Lempereur et al. 2015). Cependant dans le cadre de mesures estivales ce terme doit être pris en compte du fait des flux biosphériques (photosynthèse et respiration) plus importants pendant les saisons plus chaudes avec une végétation active.

Un outil utilisé dans les sciences de l'atmosphère avec le CO_{2ff} est le ratio entre CO_{2ff} et ΔCO noté RCO avec $\Delta CO = CO - CO_{fond}$ correspondant au panache, à l'excédent de CO par rapport à un fond.

$$RCO = \frac{\Delta CO}{CO_{2ff}}$$

Des études ont trouvé une très bonne corrélation entre le ΔCO et le CO_{2ff} en hiver. Le ΔCO, le CO_2 et le CO_{2ff} sont bien corrélés en hiver à Indianapolis (Turnbull et al. 2015) et permettent d'extrapoler le CO_{2ff} à partir des concentrations de CO_2.

Pour calculer le RCO il a deux méthodes. Celle appelé la méthode des moindres carrés et celle de la médiane. La méthode des moindres carrés consiste à définir RCO comme étant la pente de la droite qui s'ajuste le mieux à une régression linéaire entre le ΔCO et le CO_{2ff} qui prend en compte les erreurs dans les valeurs extrêmes (Ammoura et al. 2015).

La méthode de la médiane correspond au calcul du ratio ΔCO vs CO_2ff pour chaque échantillon et définir le RCO comme la médiane de tous les échantillons (Miller et al. 2012). Dans cette méthode, lorsque le ΔCO et le CO_{2ff} sont proches de 0. Le ratio de l'échantillon peut être largement affectée tandis que la méthode de la pente est moins sensible aux valeurs aberrantes. Turnbull et al. 2015 ont trouvé des résultats similaires entre les deux méthodes.

L'inconvénient des mesures de la teneur en radiocarbone dans le CO_2 atmosphérique est le coût important associé à chaque analyse (environ 500 euros par échantillon). La quantité d'échantillons est donc souvent limitée par le coût. L'enjeu est de trouver le compromis entre des mesures suffisamment répétées et nombreuses pour obtenir des résultats robustes et un budget raisonnable.

Cependant il est possible grâce à des enregistrement continus de CO_2 et CO de reconstruire la série temporelle de CO_{2ff}. Comme l'ont fait Lopez et al. 2012 dans le projet ANR CO2-MEGAPARIS ou Turnbull et al. 2015 à Indianapolis avec un nombre limité d'échantillons mesurant la teneur en ^{14}C. Gamnitzer et al. 2006 explique une méthode simple qui grâce à des enregistrement continus et un à deux échantillons ^{14}C suffit pour reconstruire une série temporelle de CO_{2ff} avec un biais de 1ppm par semaine. Cette méthode a été testée en utilisant des inventaires (EDGAR et IER) sur 3 sites différents (Heidelberg, Lutera, Schauni) et a montré de bon résultats (Gamnitzer et al. 2006).

Le ΔCO et le CO_{2ff} sont bien corrélés en hiver avec des coefficients de corrélation allant de 0,7 à 0,96 selon les études (Djuricin et al. 2010, Miller et al. 2012, Turnbull et al. 2015) et moins bien en été avec des corrélations proches de 0,5 voir inférieurs dû aux autres sources et puits qui apparaissent l'été telles que la photochimie ou la photosynthèse. Le ΔCO_2 est une approximation correcte du CO_{2ff} lorsque les flux biogéniques sont faibles (Miller et al. 2012, Turnbull et al. 2015) typiquement en hiver. On peut alors utiliser le ΔCO et le ΔCO_2 pour approximer le RCO.

En hiver le RCO obtenu d'après le CO_{2ff} des échantillons et le RCO obtenu d'après le ΔCO_2 des mesures continues ont une bonne corrélation par Lopez et al. 2012 et Turnbull et al. 2015 c'est-à-dire que :

$$RCO = \frac{\Delta CO}{CO_{2ff}} \sim \frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$$

Le RCO à partir des données continues à Indianapolis a été trouvé autour de 7ppb/ppm (Avec un R^2 de 0,8 pour la totalité du cycle diurne et un R^2 de 0,6 pour les heures entre 12h00 et 16h00). Un RCO d'échantillons (flacon) a été trouvé proche de 8 ± 2 ppb/ppm à Indianapolis pour le projet INFLUX (Turnbull et al. 2015) mais peut aller jusqu'à 14

ppb/ppm (Miller et al. 2012). Ce ratio a notamment permis de montrer que les inventaires d'émissions de CO_2 américains (CDIAC 2009, EDGAR 4,1, NEI2005, NEI2011) avaient tendance à surestimer les émissions de CO (Miller et al. 2012, Kim et al. 2013, Turnbull et al. 2015). Le ratio RCO mesuré par d'autres études (Bishop et al. 2008, Popa et al. 2011, Ammoura et al. 2018) obtiennent des rapports RCO proches de 4 à 10 ppb/ppm pour les véhicules routiers. Les valeurs de RCO trouvées dans la littérature seront discutées et comparés à nos résultats en section 3.3.1.2

2.4.2. L'isotope 13 : ^{13}C

L'étude de l'isotope 13 du carbone permet d'identifier les sources de CO_2 car chaque source possède une signature en ^{13}C spécifique comme l'illustre la **Figure 2-8**.Lors des échanges entre l'atmosphère et les végétaux. Un fractionnement isotopique biologique s'opère. Le ^{12}C est préférentiellement absorbé par les plantes lors de la photosynthèse (Bender et al. 1968, Werner et al. 2011). De plus, le ^{12}C est d'avantage fixé sous forme de sucres que le ^{13}C. Ainsi Il en résulte un rapport ^{13}C / ^{12}C plus faible dans les matières organiques que dans l'atmosphère. Les combustibles fossiles étant des matières organiques fossilisées. Le $^{13}C/^{12}C$ des matières fossiles est donc plus faible que celui de l'atmosphère. De plus lors de la formation des combustibles fossiles des changements de phase s'opèrent induisant des fractionnements isotopiques. Les isotopes légers comme le ^{12}C allant préférentiellement dans les phases moins denses. Les isotopes lourds sont plus concentrés dans les phases denses. Une modification du rapport isotopique ^{13}C / ^{12}C est donc faite quand la matière organique fossilisées est sous forme de gaz. De liquide ou de solide (charbon). Lors. De l'utilisation des combustibles fossiles les molécules de CO_2 émises par la combustion des énergies fossiles sont donc moins riches en ^{13}C que l'atmosphère actuelle. Les combustibles sous forme de gaz sont souvent appauvris en ^{13}C avec des valeurs proches de –40‰ tandis que les énergies liquides ont des teneurs en ^{13}C proches de -28‰. Les combustibles solides sont plus enrichis en ^{13}C avec des valeurs proches de -24‰ (Widory et al. 2006). Dans la littérature les valeurs typiques sont : -24.6 to -24.1 ‰ pour la combustion de charbons, -27‰ pour le trafic routier, entre -29 to -52‰ pour le gaz naturel (Ehleringer et al. 1998, Widory et al. 2006, Gorka et al. 2011, Bakkaloglu et al. 2022), entre -26,5‰ à – 20,0‰ pour les respirations des plantes en C3 (Szaran et al. 1998, Pataki et al. 2003, Das et al. 2011, Kawashima et al. 2012, Martinsson et al. 2017) voir -29‰ à -32‰ pour les conifères (Moura et al. 2008, Moni et al. 2014) et -20‰ à -8‰ pour la respiration des plantes C4 et CAM (Ehleringer et al. 1997, Martinelli et al. 2002, Kawashima et al. 2012, Sun et al. 2012, Cernusak et al. 2013).

Néanmoins la signature en ^{13}C de chaque source peut varier comme celle du gaz naturel qui peut varier de -40 à -55 ‰ selon la provenance géographique (Schwietzke et al. 2016). Ces variations de signature pour une même source seront prises en compte dans l'interprétation des résultats dans la section 3.3.1.2

.

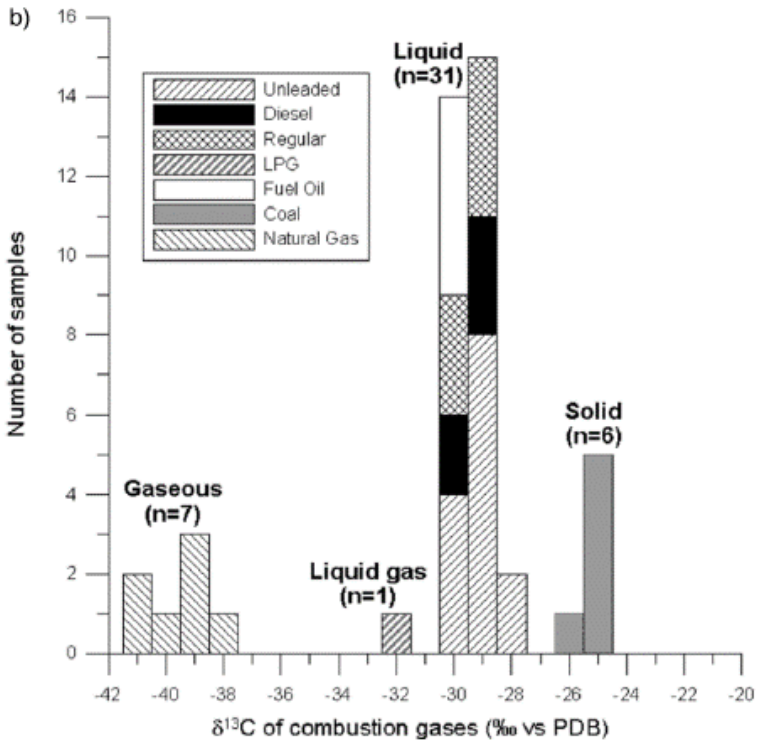


Figure 2-8 : Distribution des signatures $\delta^{13}C$ du CO_2 selon les types de combustibles fossiles (Widory et al. 2006).

Afin d'identifier la signature $\delta^{13}C$ des sources anthropiques à partir du CO_2 et de la signature $\delta^{13}C$ du CO_2 observé. Quelques étapes sont nécessaires et sont détaillées ci-dessous :

En supposant un équilibre des masses et en considérant que le CO_2 observé en milieu urbain est la somme du CO_2 de fond et du CO_2 émis par la ville on obtient :

$$CO_{2obs} = CO_{2fond} + CO_{2urb}$$

On peut ainsi intégrer les signatures ^{13}C dans l'équation obtenant ainsi :

$$\delta^{13}C_{obs} * CO_{2obs} = \delta^{13}C_{fond} * CO_{2fond} + \delta^{13}C_{urb} * CO_{2urb}$$

En manipulant les termes de l'équation on arrive donc à la forme :

$$\delta^{13}C_{obs} = \frac{CO_{2fond}}{CO_{2obs}}\left(\delta^{13}C_{fond} - \delta^{13}C_{urb}\right) + \delta^{13}C_{urb}$$

En utilisant un Keeling plot. C'est-à-dire un graphique illustrant la relation entre le $\delta^{13}C$ et l'inverse du CO_{2obs} on peut identifier la signature $\delta^{13}C_{urb}$ du CO_2 émis (Keeling et al. 1958, 1961). Cette technique est couramment utilisée (Turnbull et al. 2015, Venturi et al. 2020). En traçant une droite de régression entre la signature ${}^1\delta^{13}C_{obs}$et $\frac{1}{CO_{2obs}}$. On peut obtenir $\delta^{13}C_{urb}$ comme étant l'ordonnée à l'origine de la droite.

Cependant le Keeling plot suppose une concentration et une signature en ^{13}C constante du signal de fond. Dans le cas où l'on connait la signature en ^{13}C et la concentration en CO_2 du fond. Une méthode dérivée du Keeling plot développée par J-B-Miller Tans en 2003 permet de calculer le $\delta^{13}C_{urb}$ avec un signal de fond variable comme étant le coefficient directeur de la pente de l'équation :

$$\delta^{13}C_{obs} - \delta^{13}C_{fond} * = \delta^{13}C_{urb} * (CO_{2obs} - CO_{2fond})$$

Équation 3 : Calcul du $13C_{urb}$ en supposant un fond non constant partir des équations de Miller Tans 2003

Une fois la signature $\delta^{13}C_{urbain}$ calculée pour le panache urbain. En reprenant l'équation de bilan de masse et en supposant que les signature ^{13}C des émissions urbaines sont la somme des signatures ^{13}C des émissions de CO_2 émis par la combustion d'énergie fossiles et la signature ^{13}C des sources modernes on obtient :

$$\delta^{13}C_{urb} = \delta^{13}C_{ff} + \delta^{13}C_{mod}$$

A l'aide du ^{14}C en connaissant la contribution X du CO_{2ff} au CO_{2urb} on peut donc définir la $\delta^{13}C_{ff}$ selon l'équation :

$$\delta^{13}C_{urb} = X * \delta^{13}C_{ff} + (1 - X) * \delta^{13}C_{mod}$$

On obtient alors :

$$\delta^{13}C_{ff} = \frac{\delta^{13}C_{urb} - \delta^{13}C_{mod} * (1 - X)}{X}$$

Équation 4 : Calcul du $\delta^{13}C_{ff}$ à partir du $\delta^{13}C_{urb}$ et de la part de CO_2 fossile

En ville les sources modernes sont principalement les sources biogéniques. Dans la littérature (Lopez et al. 2013, Turnbull et al. 2015, Venturi et al. 2020) la signature $\delta^{13}C_{mod}$ couramment utilisée est celle de la végétation proche de -24‰ néanmoins cette valeur peut ne pas être adaptée selon la répartition et les types de plantes présent sur le site d'études. En effet les plantes peuvent être classée en deux grandes catégories selon leur métabolisme. Les plantes C3 et C4. Ces deux types de métabolisme ne capture pas le

CO_2 de la même façon et conduit à une signature ^{13}C différentes pour les plantes C3 et C4. Cette variabilité sera discutée en section 3.3.1.2

Une fois le $\delta^{13}C_{ff}$ identifié il est possible au maximum de quantifier la contribution du type de sources fossiles uniquement en supposant que ces sources ne sont qu'au nombre de deux :

$$\delta^{13}C_{ff} = a * \delta^{13}C_{source1} + (1-a) * \delta^{13}C_{source2}$$

Si on fixe a comme étant la part de gaz, alors on obtient :

$$a = \frac{(\delta^{13}C_{ff} - \delta^{13}C_{liq})}{(\delta^{13}C_{gaz} - \delta^{13}C_{liq})}$$

Équation 5 : Part des sources de CO2 fossile à partir de la signature $^{13}C_{ff}$

Cette méthode utilisée pour le partitionnement des sources de CO_2 fonctionne donc bien dans le cas où seules une ou deux sources de CO_2 sont majoritaires dans les émissions de la ville. En milieu urbain un ou deux types de combustibles sont majoritaires car un ou deux secteurs d'activités maximums sont responsables de la majorité des émissions urbaines. Les combustibles solides fossile (charbon) sont souvent négligés car ils représentent une part faible des émissions urbaines. Cependant le type de source majoritaire peut varier selon la saison : par exemple en été le trafic est une source qui représente à Florence presque 90% des émissions de CO_2 (Venturi et al. 2019) tandis que le chauffage principalement au gaz représente lui presque 75% des émissions en hiver. Le chauffage au gaz naturel peut être considéré comme la source principale d'émissions dans de nombreuses villes en hiver (Florence : Venturi et al. 2019, Pologne : Gorka et al. 2013, Chicago : Moore & Jacobson 2015, Beijing : Pang et al. 2016). Cependant, dans le cas où trois ou plus types de sources coexistent dans le panache urbain. Il est nécessaire de regrouper certaines sources entre elles, comme l'ont fait (Pugliese et al. 2017). A Marseille les sources prédominantes de CO_2 sont le trafic routier et le secteur résidentiel qui représentent près de 70% des émissions (**Tableau 21**). Le secteur résidentiel provient à près de 20% d'électricité, 12% de fioul domestique, 2~3% de gaz de pétrole liquéfié et à près de 50% du gaz de ville. Les combustibles liquides et gazeux représentent donc près de 65 % des émissions de CO_2 du secteur résidentiel et près de 20% ne sont pas associés à la libération de CO_2. Le secteur trafic n'utilise pas de source solide tel que le charbon ou le quasiment uniquement du pétrole liquide. Les liquides et les gaz sont donc théoriquement les sources majoritaires à Marseille et permettent l'application de cette méthode.

2.4.3. Le monoxyde de carbone : CO

En supplément de l'étude des isotopes du carbone dans le CO_2, il est possible d'utiliser d'autres espèces chimiques pour identifier les sources contribuant au CO_2 atmosphérique mesuré sur un site, notamment en milieu urbain. En effet lors de la combustion d'une matière carbonée comme les combustibles fossiles par exemple, le carbone du combustible est transformé majoritairement en CO_2 lorsqu'il est en présence de suffisamment d'oxygène. Cependant, il est fréquent que la combustion ne soit pas complète. Dans ces cas, d'autres espèces intermédiaires comme le monoxyde de carbone, les oxydes d'azotes et des composés organiques volatils peuvent être émises sous forme de fumée et de particules. Ces espèces intermédiaires sont co-émises avec le CO_2 dans des rapports qui sont supposés fixes et spécifiques. En effet chaque secteur ayant des conditions de pression, de température et des combustibles spécifiques, chaque secteur possède théoriquement des rapports d'émissions qui lui sont propres. Cependant comme nous l'avons vu en section 1.5, les rapports d'émissions varient selon l'âge des équipement (chaudière, voitures, etc..), l'état des routes, des pneus, de la température et restent théoriques. Les facteurs d'émissions moyens des inventaires sont utilisés mais ces facteurs restent théoriques : les mesures atmosphériques permettent de les estimer indépendamment voire d'améliorer les inventaires en collant plus à la réalité. Cette approche dites « multi espèces » permet d'aider à l'identification des sources de CO_2. Dans ce contexte, le monoxyde de carbone est un des traceurs principaux utilisé comme marqueur de la combustion anthropique car c'est un gaz co-émis de façon assez forte et systématique avec le CO_2 lorsque la combustion est incomplète.

Les corrélations entre le CO et le CO_2 sont étudiées dans plusieurs études pour partitionner les sources d'émissions anthropiques (Tsutsumi et al. 2006, Wang et al. 2007, Zhang et al. 2013). On peut étudier le rapport CO/CO_2 en traçant les concentrations de CO en fonction des concentrations de CO_2. Le rapport moyen entre ces deux espèces est alors donné par le coefficient de la pente correspondant à une régression linéaire entre les concentrations de CO et de CO_2 (Huang et al. 2015, Satar et al. 2016, Conil et al. 2019).

Pour étudier ces rapports, il faut désaisonnaliser le CO_2 et enlever la tendance sur les séries de données couvrant plusieurs années. Plusieurs méthodes existent et sont détaillés en section 2.6.1.3. D'après Huang et al. 2015, tenir compte des saisons permet d'améliorer les corrélations entre ces deux espèces. La saisonnalité des sources et puits, mais aussi de la dynamique atmosphérique induit variation saisonnière du CO_2 et du CO avec par exemple une dilution des émissions plus importante l'été dû à une hauteur de couche limite plus grande en été qu'en hiver. Sans tenir compte de la saisonnalité Huang et al. 2015 obtient une corrélation de 0,56 entre le CO_2 et le CO tandis qu'après avoir appliqué une moyenne glissante de 30 jours il obtient une corrélation de 0,62.

Les sources d'émissions anthropiques de CO et de CO_2 sont communes le CO étant libéré lors d'une combustion incomplète en même temps que le CO_2, la corrélation entre ces deux espèces est donc très bonne en hiver du fait de émissions plus importantes et une concentration plus forte dû à la dynamique atmosphérique et l'absence du puits photosynthétique.

Le rapport moyen obtenu par l'étude des pentes entre $\Delta CO/\Delta CO_2$ pour les combustibles fossiles varie beaucoup selon les conditions, la localisation, le type et la modernité des technologies utilisées ou même la proximité des sources. Par exemple le rapport $\Delta CO/\Delta CO_2$ est d'environ 37,7-36, ppb/ppm à Gulou, un peu plus bas que 41,6

ppb/ppm observé à Miyun (Wang et al. 2007) et 38,4 ppb/ppm pour la Chine qui possédaient en 2004 beaucoup d'émissions dues à la combustion de charbon et un parc technologique ancien (Suntharalingam et al. 2004). Bishop et Stedman en 2008 ont trouvé des rapports $\Delta CO/\Delta CO_2$ proches de 9,3 dans plusieurs villes américaines (Denvers, Chicago, Los Angeles…) avec des niveaux d'avancement technologiques différents des pays asiatiques. Plus récemment, à Paris en 2015, Ammoura et son équipe ont trouvés des rapports bien plus faibles également en milieu urbain avec des rapports oscillants (selon les conditions de trafic saturées ou fluides) entre 5,68 et 8,44 ppb/ppm. En revanche en milieu rural des rapports plus faibles sont trouvés comme l'illustre Satar et al. 2016 qui ont trouvé des rapports $\Delta CO/\Delta CO_2$ variant entre 0,92 et 0,80 selon la saison.

2.4.4. Le carbone suie : le BC

Le carbone suie (souvent noté BC pour Black Carbon) est un autre traceur des émissions anthropiques. En milieu urbain il est principalement émis par le chauffage résidentiel au bois et les moteurs thermiques (Chirico et al. 2010, Ammoura et al. 2015, Diapuli et al. 2020, Hudda et al. 2020). A Marseille le BC est mesuré depuis 2014 sur le site de Marseille Longchamp avec des aethlomètre (AE33) qui permettent de distinguer le BC issue de la combustion d'énergie fossile noté BC_{ff} et le BC issu de la combustion de biomasse noté BC_{bb}. Ce modèle a déjà été utilisé dans plusieurs études urbaines (Sandradewi et al. 2008, Petit et al. 2014, Foret et al. 2022). La précision de l'instrument est donnée par le constructeur à 0,001 µg/m^3 sur une gamme de 0,01ng à 100 µg/m^3. A Marseille le BC est dominé par les émissions de BC_{ff}. Néanmoins certaines nuits en hiver le BC_{bb} peut représenter 80% à 100% du BC total qui est relié à la diminution du trafic routier la nuit et à l'augmentation des émissions domestiques la nuit (Chazeau et al. 2021).

2.4.5. Les oxides d'azotes : NOx

Les NOx sont principalement surveillés pour des questions de santé publique et de qualité de l'air mais sont également d'excellents traceurs des émissions anthropiques (Lopez et al. 2013). Ils peuvent servir à différencier les émissions provenant des moteurs de véhicules des émissions liés à la combustion de charbon. (Huang et al. 2015). Le couple CO_2-NOx a été étudiés tout comme le CO_2-CO présenté en section 2.4.3. A titre d'exemple à Pékin, les rapports NOx/CO_2 proche de 4 ont été mesurés et associé au trafic (Huang et al. 2015) similaire ceux mesurés à Paris en hiver (Ammoura et al. 2014). A Marseille, en 2020 les NOx proviennent à 30% du trafic routier, 50% du trafic maritime, à 6 % du secteur résidentiel, 6% de l'industrie et un peu moins de 5% du secteur tertiaires (ATMOSUD). L'instrument mesurant les NOx à Marseille Longchamp est un analyseur modèle M200E (Teledyne API, Californie, USA). La précision de l'instrument est inférieure à 1 µg.m^3 et la justesse est inférieure à 0,5 µg.m^3.

2.4.6. Les composés organiques volatils : COV

Les composés organiques volatils notés COV sont les composés organiques comprenant au moins un atome de carbone et un ou plusieurs atomes de : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore silicium ou azote. Les COV sont regroupés en plusieurs familles aux propriétés physico chimiques spécifiques telles que les alcanes, les alcènes, les aldéhydes, les aromatiques ou les alcools par exemples. Les COV sont classés selon leur volatilité en conditions de pression et de températures normales. Les sources principales sont les combustions incomplètes, l'évaporation d'hydrocarbures, l'industrie ou les émissions biogéniques notamment d'isoprène émis par la végétation. A Paris, plusieurs études se sont intéressées au COV (Gaimoz et al. 2011, Borbon et al., 2013, Ait-Helal et al. 2014) et ont identifiés certaines espèces comme marqueur de combustion ou de fuites de gaz. Parmi eux, l'acétylène, le toluène, le benzène, l'éthane sont associés à de combustion (Hong et al. 2006, Leuchner et al. 2010, Gros et al. 2011, Dumanoglu et al. 2014 ,Zheng et al. 2022, Wu et al. 2023). Le propane est un gaz particulièrement présent dans les gaz de ville (Baudic et al. 2016) et identifié comme traceurs de l'usage du gaz de ville et donc des émissions domestiques (Leuchner et al. 2009, Baudic et al. 2016). A Marseille, les travaux de M. Dufresne ont enregistré des pics de concentrations de propane le matin et le soir toutes les saisons et plus particulièrement marqué en hiver (Dufresne et al. 2022). Ils ont également montré que les concentrations de propane étaient diffusent et n'étaient pas associées à un secteur de vent particulier indiquant une origine diffuse autour de la station de Marseille Longchamp. Par ailleurs, l'éthane est associé au gaz de ville et identifié comme le composé majoritaire du gaz de ville (Na et al. 2004, Baudic et al. 2016). La corrélation éthane propane permet de confirmer l'usage du gaz de ville.

Les xylènes utilisés comme marqueurs de combustion ont été identifiés à Marseille comme également traceurs d'une source industrielle. Tout comme le cyclohexane associé à une deuxième source industrielle, les m-p xylènes, le o-xylène seront donc considérés comme des traceurs de combustion et industriels. Le cyclohexane lui sera considéré comme un traceur industriel uniquement.

Parmi les rapports de COV, le ratio benzène/ toluène est souvent utilisé pour identifier si la masse d'air a une composante trafic majoritaire ou non. Un ratio B/T compris entre 0,2 et 0,5 est associé une combustion liée au trafic routier (Hoque et al. 2008, Liu et al. 2009, Herbarth et al. 2010, Alghamdi et al. 2014, Jiang et al. 2017). Un ratio B/T supérieur à 0,5 indique une combustion issue d'autre source et notamment la combustion de charbon et de biomasse (Sauvage et al. 2009 ; Araizaga et al. 2013 ; Yurdakul et al. 2013, Wang et al. 2014, Omidi et al. 2018, Shinohara et al. 2019).

Les travaux d'Ammoura et al. entre 2016 et 2018 ont permis d'étudier les rapports d'émissions COV/CO_2 pour la première fois à Paris. Ces rapports seront comparés plus bas à ceux obtenus dans cette étude. Par ailleurs, des travaux menés à Los Angeles et Paris ont étudié les rapports d'émissions de plusieurs couples de COV et de COV avec le CO (Borbon et al. 2013). Ces travaux ont notamment utilisé le rapport (m+p) Xylènes / acétylène et benzène / Acétylène pour estimer l'âge de la masse d'air. À Marseille, une étude approfondie des COV dans le panache urbain a été menée par Marvin Dufresne (Dufresne 2022). Ces travaux ont permis d'identifier plusieurs sources en analysant près de 70 COV en continu entre le printemps 2019 et l'été 2020. Les principaux secteurs d'émissions qui s'ajoutent au fond urbain et régional de COV étaient l'industrie, le trafic routier à travers la combustion liée au trafic et l'évaporation de carburant. De plus les

concentrations les plus fortes en COV ont été obtenues entre novembre 2019 et janvier 2020. Dans ce jeu de donnée le mois de janvier 2020 sera utilisé pour identifier des rapports d'émissions COV/CO_2. De plus, à Marseille en hiver une corrélation éthane propane de 0,74 a été quantifiée (Dufresne et al. 2022) indiquant une utilisation importante du gaz de ville. Enfin en janvier 2020 un rapport Benzène toluène de 0,65 a été identifié indiquant l'existence d'autres sources non négligeables comme la combustion de biomasse à Marseille.

2.4.7. Les particules fines : PM

Les particules fines, tout comme les différents traceurs énoncés précédemment, sont issues de sources naturelles et anthropiques (Salvador et al. 2004, Mazzei et al. 2008). Les sources anthropiques ne sont pas uniquement des processus de combustions incomplètes mais également plusieurs autres processus comme l'usure des freins ou des pneumatiques sur la route. A Pékin le trafic routier, les poussières, l'industrie et la combustion de charbon ont été identifiés comme étant les principales sources de PM2.5 (Yu et al. 2013, LV et al. 2016). En Italie également les PM apparaissent corrélées au CO_2 avec comme sources principales le trafic routier, le chauffage résidentiel (Contini et al. 2010, Deventer et al. 2015, Simonetti et al. 2018). Les concentrations de particules fines tout comme celles des NOx sont généralement plus élevés en période froide et la nuit du fait des combustions supplémentaires induites par le chauffage domestique (Deventer et al. 2015). Cependant Donateo et al. (2019) a démontré que les particules ultrafines du trafic sont mieux corrélées au CO_2.et concluent que le cycle saisonnier et le cycle diurne des particules fines sont principalement dû au trafic et au chauffage dans les zones périurbaines italiennes. A Marseille en 2020, les particules fines PM2.5 provenaient à 40% du secteur résidentiel, 22% de l'industrie, 14% du secteur routier (ATMOSUD).

2.5. La campagne de mesure

Afin de répondre aux objectifs de la thèse une campagne de mesures a été réalisée entre le 14 janvier et le 31 janvier 2020. L'objectif de cette campagne était de pouvoir approfondir la composition et les sources à l'origine du panache marseillais, lorsque les émissions sont les plus fortes et les moins diluées. L'objectif principal de cette campagne était la collecte d'échantillons afin de déterminer la composition isotopique en ^{13}C et ^{14}C du CO_2.

En compléments des échantillons et des séries temporelles de CO_2, NOx, BC et PM disponibles à Marseille, plusieurs instruments ont été déployés dans le cadre du projet de recherche PAREA porté par l'ADEME (https ://www.ATMOSUD.org/etude/parea) et du projet européen SCIPPER (*https ://www.scipper-project.eu/)* deux chromatographes pour l'analyse de la composition des composés organiques volatils (thèse de Marvin Dufresne). Un analyseur de CO a également été déployé par nos soin.

2.5.1. Les mesures de CO

Durant la campagne un analyseur de monoxyde de carbone 48i- TL de la marque Thermo Fisher prêté par le LSCE a été déployé à Marseille Longchamp entre le 06 janvier 2020 et le 03 février 2020. Cet instrument mesure la concentration en CO grâce à l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par le CO à une longueur d'onde de 4.6 µm. L'instrument possède une source IR qui envoie une radiation qui passe à travers une roue de filtre qui contient une cellule remplie de N_2 et une remplie de CO. La radiation passe par le filtre avant d'atteindre l'échantillon dans lequel le CO à mesurer interagit avec la radiation puis atteint un capteur IR. Le filtre CO permet de produire un rayonnement de référence qui ne peut plus être atténué par le CO de l'échantillon. A l'inverse, la lumière qui passe par la cellule contenant du N_2 sera atténuée par le CO contenu dans l'échantillon. La mesure en CO est obtenue à partir du rapport entre le signal de référence et le signal mesuré à travers l'échantillon. Les autres constituants de l'échantillon n'ont pas d'impact sur la mesure car ils sont impactés de manière équivalente par les deux filtres. La mesure obtenue est donc directement dépendante de la concentration en CO. Les mesures sont enregistrées avec un pas de temps d'une minute.

Tout comme le Picarro, les données ont été traitées avec plusieurs filtres selon la température, la pression et le flux entrant dans la cavité de mesure. D'après les données constructeur, les conditions de fonctionnement de l'instrument étaient : une température de la cavité comprise entre 40 et 59°C, une pression dans la cavité comprise entre 250 et 1000 mm Hg et un flux compris entre 0,4 et 0,6 L/min. Les valeurs aberrantes ou jugées non physiques c'est-à-dire les moyennes minute supérieures à 3000 ppb (20 minutes) et inférieures à 0 ppb (56 minutes) ont également été retirées. Une fois ces filtres appliqués, 89,8% des données ont été conservées.

L'analyseur de CO n'étant pas relié à une multi vanne permettant un cycle régulier de calibration, les calibrations ont été faites manuellement durant 15 minutes chacune. Avant chaque calibration, 3 purges avec de l'air provenant de la bouteille de calibration ont été effectuées. Celles-ci avaient pour but de nettoyer l'air contenu dans le manomètre, la ligne de raccordement entre la bouteille et l'instrument ainsi que l'air contenu dans l'instrument. Au total 6 calibrations ont été effectuées entre le 06 janvier et le 03 février illustrées sur la **Figure 2-9** par les barres jaunes. L'instrument ayant une fonction de mesure d'un signal zéro interne, celle-ci a été appliquée toutes les 4h pendant 30 minutes selon le protocole donné par le LSCE. Ces 30 minutes comportaient 20 minutes de mesure du signal zéro interne et 10 minutes de purge.

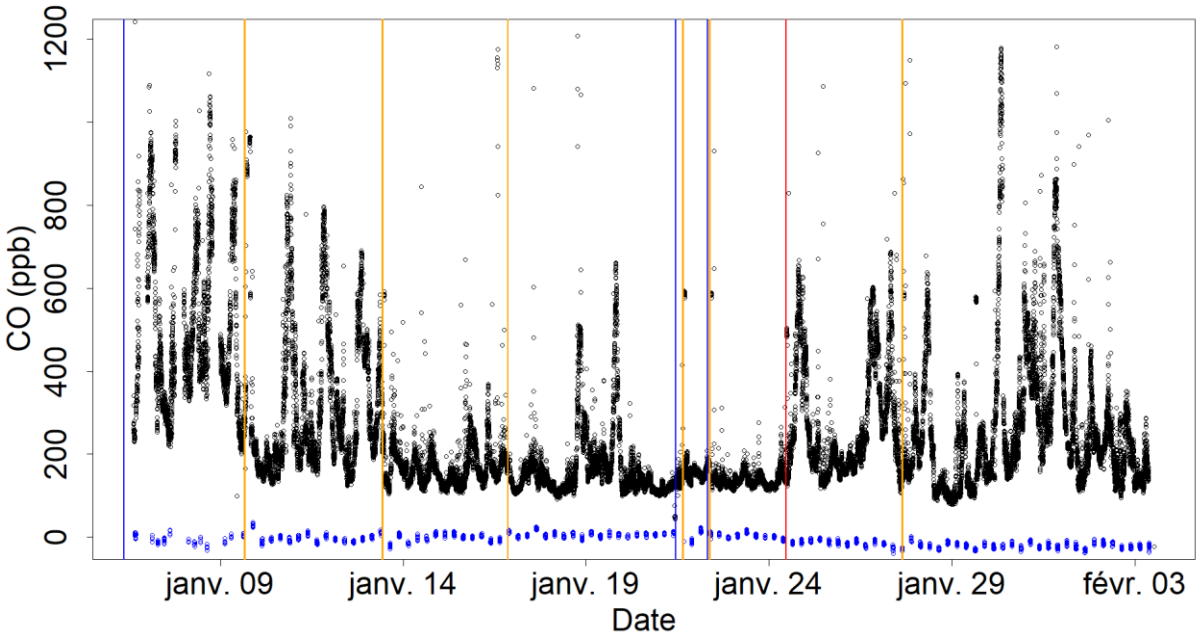


Figure 2-9 : Série temporelle des moyennes minute de CO (en noir) entre le 06/01/2020 et le 03/02/2020. Les barres jaunes représentent les calibrations manuelles, les barres rouges les interventions dans la station et les barres bleues les zéros internes réalisés manuellement. Les points bleus représentent les mesures minutes réalisées durant les cycles de zéro interne automatiques.

Afin de calibrer les données, à chaque passage de la bouteille de calibration illustré par la **Figure 2-9**, seules les 5 dernières minutes ont été retenues. Pour chaque séquence la différence entre la moyennes mesurée et la valeur réelle a été calculée avec le cycle de zéro associé. Les deux points (la bouteille et le zéro interne) ont permis de calculer une droite de calibration de la forme y = a * x + b qui a été appliquée sur les données. Cependant lors du calcul de cette droite de calibration, nous nous sommes aperçu qu'un très fort coefficient de correction de fond était calculé. L'instrument applique automatiquement des coefficients de correction du signal de fond calculé à chaque zéro interne. Les données brutes et les coefficients appliqués par l'instrument ne sont pas enregistrés, seules les données minutes corrigées le sont. Lors de la première calibration le 09 janvier 2020, un ajustement manuel du coefficient de correction du signal de fond a été appliqué en calculant la différence entre la valeur affichée par l'instrument et la

véritable valeur (proche de 600 ppb). L'écart entre ces deux valeurs était d'environ 300 ppb illustré sur la **Figure 2-10**. Cependant lors de la deuxième calibration (présentée en jaune, un écart important entre la véritable valeur et la mesure était à nouveau observé, l'instrument ayant modifié la correction du signal de fond. Ainsi une correction du signal de fond variant entre 300 ppb lors des premières calibrations à 600 ppm sur les dernières calibrations a dû être effectuée.

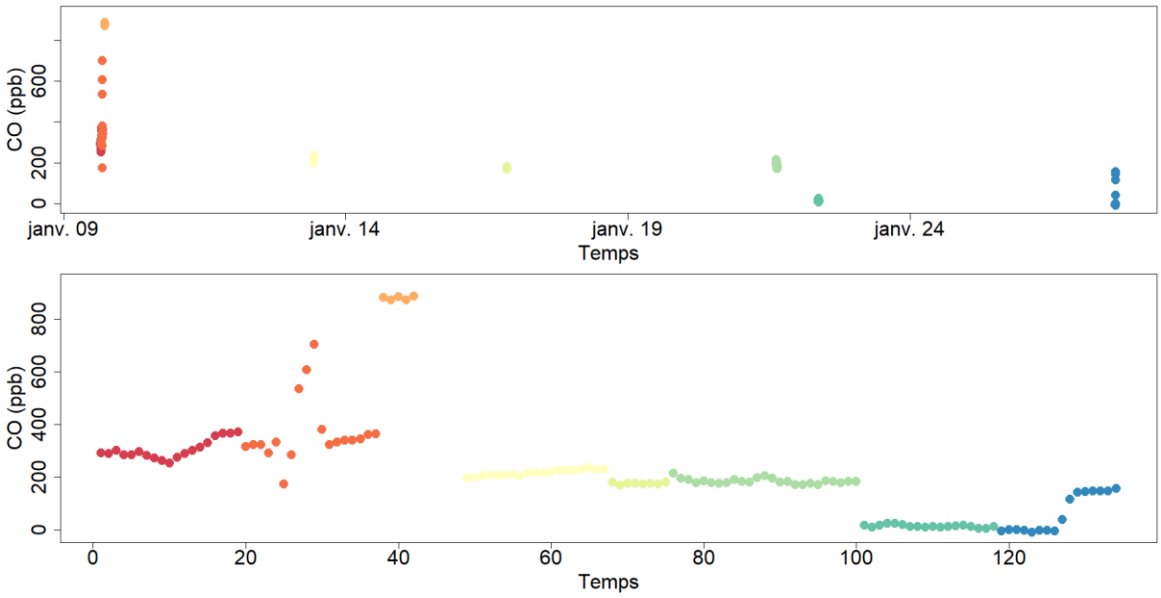


Figure 2-10 : Séquence de calibration (haut) et moyennes minutes mesurées (en ppb) lors du passage de la bouteille de calibration (bas)

En utilisant les 5 dernières minutes de zéro interne la précision moyenne de l'instrument est de 15,2 ppb et sa justesse est de 10ppb et est illustré en **Figure 2-11**

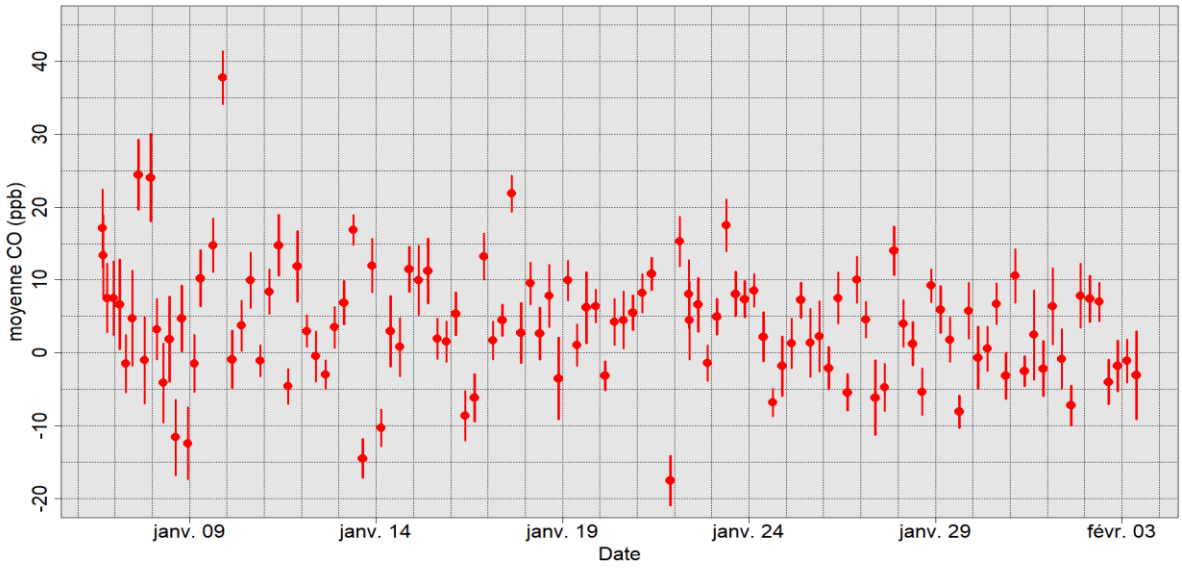


Figure 2-11 : Evolution des concentrations moyennes lors des cycles de zéro interne entre le 06/01/2020 et le 03/02/2020.Les barres représentent les écart types associés à chaque moyenne.

2.5.2. Les mesures de COV

Durant la campagne deux instruments destinés à mesurer les composés organiques volatils ont été installés : un TD-GC-2FID de la marque Perkin-Elmer et un TD-GC-FID de chez Chromatotec par Marvin Dufresne et Stéphane Sauvage. Ces deux analyseurs sont des chromatographes en phase gazeuse. Le TD-GC-2FID permet de mesurer les COV comportant entre 2 et 6 atomes de carbone tandis que le TD-GC-FID permet de mesurer les COV contenant entre 6 et 16 atomes de carbone. Les instruments ont enregistré les concentrations en COV avec un pas de temps horaire. Le signal était intégré sur 30 minutes et 30 minutes de purge étaient effectuées. Plus de 50 espèces ont été enregistrées. Pour notre étude, seules 9 espèces ont été retenues comme étant caractéristiques des sources anthropiques : l'acétylène, le benzène, le cyclohexane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le toluène, les m-p. xylènes et le o-xylène.

Tableau 4 : Durée de vie et traceurs associés au COV à Marseille

	Durée de vie	Considérés comme traceurs pour
Acétylène	1,3 jours	La combustion liée au trafic
Benzène	9 jours	La combustion trafic / résidentielle (et utilisation gaz de ville)
Cyclohexane		L'industrie
Ethane	48,1 jours	Le chauffage résidentiel (et utilisation gaz de ville)
Ethylène	1,4 jours	Le chauffage résidentiel (bois) et la combustion
Propane	10,6 jours	Le chauffage résidentiel (et utilisation gaz de ville)
Toluène	1,9 jours	La combustion trafic / résidentielle
m-p. xylènes	m-xylène : 5,7 heures p-xylène : 9,1 heures	La combustion de trafic et l'industrie
o-xylène		La combustion de trafic et l'industrie

La précision et la répétabilité des instruments ont été calculées par Marvin Dufresne (Dufresne 2022). Sur la période étudiée, le coefficient de variations des mesures (sur 5 réplicas) étaient inférieurs à 2% pour le TD-GC-FID et compris entre 3 et 10% pour le TD-GC-FI2D. Lorsque les espèces étaient mesurées par les deux instruments, la meilleure mesure a été conservée. Une fois la propagation des erreurs appliquée des incertitudes pouvant aller jusqu'à 25% ont pu être enregistrées :

Tableau 5 : Précision et incertitudes sur les concentrations de COV des deux instruments TD-GC-FID et TD-GC-FI2D entre le printemps 2019 et l'été 2020 (Dufresne 2022)

	TD-GC-FID		TD-GC-FI2D	
	Médiane des concentrations (en ppb)	Médiane des incertitudes étendues relatives (en %)	Médiane des concentrations (en ppb)	Médiane des incertitudes étendues relatives (en %)
Acétylène	0,308	23.8		
Benzène	0,187	13,9	0,135	8
Cyclohexane				
Ethane	1,752	20,1		
Ethylène	0,356	19		
Propane	0,779	22,9		
Toluène	0,346	13,6	0,370	4,4
m-p-xylènes	0,213	16,8	0,253	4
o-xylène	0,076	25,7	0,085	9

2.5.3. Les mesures ponctuelles (flacons)

Entre le 14 janvier et le 31 janvier 2020. Près de 40 flacons ont été prélevés sur les deux sites sur 5 jours.24 flacons ont été prélevés à Marseille en milieu urbain et 16 à Fontblanche.

Les jours de prélèvements ont été choisis afin d'avoir deux journées « intenses » de prélèvement afin d'avoir deux cycles diurnes. Ces jours ont été le 16 et le 28 janvier 2020. L'objectifs principal de ces deux cycles diurnes était d'encadrer les pics d'émissions du matin et du soir observés sur les cycles diurne du CO_2. En complément afin d'avoir des informations sur l'atmosphère urbaine lorsque celle-ci est bien mélangée. Des paires de flacons ont été prélevées à 14h00 lors des deux journées intensives du 16 et 28 janvier mais aussi sur 3 jours encadrants les cycles diurnes. Le 13. 21 et 31 janvier 2020 ont été retenus. Le choix des jours a été dicté partiellement par la stratégie d'échantillonnage qui nécessitait 2 journées intensives encadrées par 3 jours et par les conditions météorologiques. Le début de la campagne et les jours de prélèvement se sont fait « sur alerte » en fonction des conditions météorologiques prévues pour le lendemain. Les jours où de fortes vitesses de vent ou lorsque des précipitations étaient prévues ne pouvant pas être des jours de prélèvement.

Malheureusement. Lors du transport entre le laboratoire et celui de Groningen où les mesures en ^{13}C et ^{14}C ont été effectuées 3 flacons ont cassé. De plus, les robinets des flacons n'ayant pas été graissés quand nous les avons montés plusieurs flacons ont également cassé rendant la mesure du radiocarbone et du ^{13}C impossible.

Tableau 6 : Informations sur les flacons non utilisés.

Flacon	Cause	Site	Horaire
IRX-FA-007	CIO	Urbain	21-01-2020 14h00
IRX-FA-021	CIO	Rural	16-01-2020 18h00
IRX-FA-031	CIO	Rural	28-01-2020 14h00
IRX-FA-035	CIO	Rural	21-01-2020 14h00
IRX-FA-037	Transport	Urbain	28-01-2020 08h00
IRX-FA-039	Transport	Urbain	28-01-2020 16h00
IRX-FA-042	Transport	Urbain	28-01-2020 13h00

Enfin, après analyse 6 flacons prélevés le 16 janvier ont révélé des concentrations de CO_2 anormales comme illustré en **Figure 2-12** Les concentrations enregistrées dans les flacons étaient supérieures d'en moyenne 40 ppm aux concentrations mesurées par le Picarro. Ces flacons ont donc été retirés des analyses. La journée du 16 janvier a commencé avec des problèmes matériels et des fuites récurrentes du système à Marseille. Bien que les problèmes et fuites aient été corrigée en suivant un protocole de détection de fuite stricte, un problème d'échantillonnage est possible sur ces flacons.

Par ailleurs, le laboratoire d'analyse nous a fait part qu'un fort taux de vapeur d'eau 0,31 ± 0,14% avait été enregistrés dans les échantillons. Bien qu'une correction en vapeur d'eau ait été appliquée par le laboratoire, un biais de mesure dans ces échantillons peut être à l'origine des écarts très importants observés. La correction en vapeur d'eau appliquée par le laboratoire a consisté à réanalyser 13 échantillons aléatoires sur les 42 flacons de la campagne avec deux instruments. Un Picarro comportant une correction interne de la vapeur d'eau et un chromatographe HP-GC ont été utilisé. La corrélation entre les deux analyseurs présentait un R^2 de 0,9994 pour le CO_2. Une correction linéaire entre les mesures corrigées par le Picarro et les mesures du HP-GC a été appliquée sur les données. Les concentrations fournit correspondent à la moyenne des deux instruments. Par ailleurs le laboratoire d'analyse nous a confirmé que le biais de vapeur d'eau possible impactait la précision et justesse des mesures de concentrations mais que les mesures de ^{14}C et ^{13}C contenues dans le CO_2 n'étaient pas impactées par la présence d'eau.

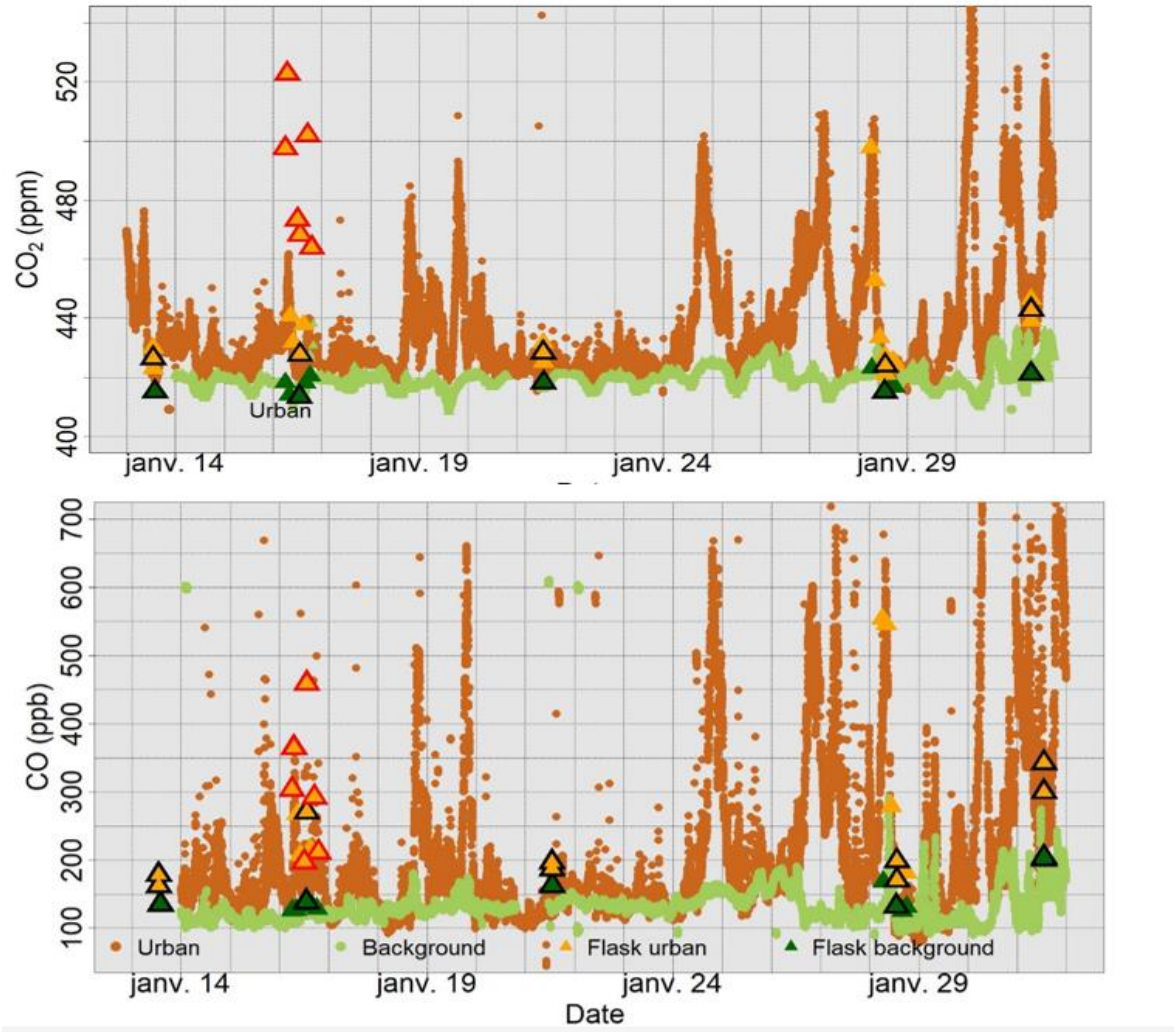


Figure 2-12 : Séries temporelles de CO_2 (haut) CO (milieu) enregistrées de manière continue à Marseille (marron) et fontblanche (vert) ainsi que dans les flacons (points vert et rouge clair) entre le 13/01/2020 et le 31/01/2020. Les points entourés en noir sont les moyennes des paires faites à 14h00 .Les flacons encadrés en rouge représentes ceux présentant une possible contamination ou biais à la vapeur d'eau.

2.5.3.1. Protocole de collecte des flacons

Afin de prélever des échantillons pour les mesures isotopiques, des flacons en verre de 2,5L ont été utilisés. Deux nouvelles lignes de Synflex de diamètre 4,3 mm ont été installées en haut de la tour de Fontblanche et au sommet de la station de mesure de Marseille Longchamp. Au bout de ces lignes ont été mis 3 filtres de 40µm, 10 et 2,5µm afin de filtrer les particules et poussières. A la suite de la ligne, à Fontblanche une pompe ayant un débit de 5 L/min a été utilisée. A Marseille, un contrôleur de flux réglé à 150 mL/min a été branché avant une pompe de 5L/min également. La pompe remplissant le flacon en moins d'une minute, le contrôleur de flux permettait de rallonger le temps de remplissage des flacons à 10 minutes afin d'obtenir un signal intégré sur un pas de temps plus long et

donc plus représentatif de l'atmosphère marseillaise. A Fontblanche, la ligne étant de près de 18m, la perte de charge était trop importante et le flacon avec un contrôleur de flux ne pouvait pas se remplir suffisamment. C'est pourquoi aucun contrôleur de flux n'a été installé à Fontblanche. Après la pompe, une cartouche contenant du perchlorate de magnésium a été connectée. Celle-ci a pour but de sécher l'air et retirer toute trace d'humidité (Guha et al. 2010). A la suite de de ce montage, un ou deux flacons (selon les horaires) étaient branchés en série. A 14h00 les flacons étaient systématiquement prélevés par paires. A la sortie des flacons étaient connectés à un manomètre afin de connaitre la pression dans les flacons et la ligne, une soupape de sécurité de 1 bar et une vanne d'ouverture et fermeture du système de prélèvement.

Une fois le montage effectué, avant chaque prélèvement un test de fuite lentes et un test de fuite fortes ont été effectués afin de s'assurer de l'étanchéité du montage et réduire au maximum le risque de contamination des échantillons. Le test de fuites fortes correspondait à mettre un liquide savonneux (Snoop) sur tous les raccords de la ligne, une fuite forte induisant l'apparition de bulles sur les raccords défectueux. Une fois tous les raccords vérifiés le système était fermé et mis en pression à 1 bar. Après environ 10 minutes, si aucune baisse de pression n'était observée le système était considéré comme étanche.

2.5.3.2. Précision et justesse des flacons

L'analyse de la concentration de CO_2 dans les flacons ainsi que la concentration en ^{13}C et ^{14}C du CO_2 contenu dans les échantillons a été effectuée par le centre isotopique du laboratoire de l'université de Groningen au pays bas. Les protocoles de mesure du ^{13}C et ^{14}C sont détaillés en **Annexe 9**. Afin de mesurer la concentration en CO_2. CO et CH_4, un chromatographe en phase gazeuse et un Picarro ont été utilisés .de plus 13 échantillons ont été analysé aléatoirement à l'aide d'un Picarro pour assurer un contrôle qualité plus précis. Les analyses sur le Picarro et le chromatographe ont révélé des concentrations en vapeur d'eau conséquente de 0,31 ± 0,14 % de vapeur d'eau. Une correction linéaire pour tenir compte de la vapeur d'eau a donc été appliquée. L'incertitude absolue pour le CO_2, le CO et le CH_4 ont été estimées à 0,65 ppm. 1,6 ppb et 1,7 ppb respectivement.

La précision de la mesure de ^{13}C a été définie comme étant l'erreur standard mesurée sur lors de la mesure de chaque échantillon mesurée 9 fois d'affilé. Elle varie entre 0,002 et 0,036 ‰ avec une moyenne de 0,014 ‰. En prenant en compte l'incertitude liée à la méthode et la comparaison avec la valeur de référence V-PDB utilisée, l'incertitude absolue varie donc entre 0,036 ‰ et 0,083‰ avec une moyenne de 0,047 ‰.

Lors de l'analyse ^{14}C des flacons une incertitude comprise entre 1,8 et 4,9 ‰ a été mesurée par l'instrument (indiquées pour chaque flacon dans l'**Annexe 10**). Cependant le laboratoire d'analyse nous a partagé que ces incertitudes de mesures semblaient sous évaluées et qu'elles ne tenaient pas comptes des incertitudes liées à la méthode elle-même. Ainsi grâce à leur expérience en analyse ^{14}C pour les sciences de l'atmosphère, une incertitude de ± 0,5% du $F^{14}C$ soit ± 5‰ sur le $\Delta^{14}C$ était plus réaliste et prenait en compte l'incertitude instrumentale et celle de la méthode.

Les différences entre les concentrations enregistrées dans les flacons et le Picarro de Marseille Longchamp sont en moyenne de 18,5 ± 23,3 ppm allant de 0,17 à 76,03 ppm. Les valeurs de CO_2, CO et la différence moyenne entre les données continues enregistrées au même moment sont regroupés dans l'**Annexe 10**.

La précision de l'instrument ayant mesuré le CO_2 dans les flacons est de 0,65 ppm et la précision du Picarro de Marseille étant de 0,11 ppm sur la période de la campagne. De plus l'échelle de calibration utilisée par le laboratoire d'analyse n'étant pas la même que celle utilisée pour calibrer l'instrument de Marseille, un biais d'environ 0,05 ppm est à ajouter à l'incertitude totale. L'incertitude totale de la mesure est donc de 0,8 ppm. Seuls 3 flacons enregistrés à Marseille présentent un écart de concentrations avec celles du Picarro inférieur à 0,8 ppm. 6 flacons présentent des concentrations de CO_2 supérieures d'au moins 30 ppm aux données continues et n'étaient pas en accord avec la dynamique observée sur les données continues. Ces flacons ont donc été retirés des analyses. De plus en observant les concentrations de CO_2 mesurées dans les paires de flacons réalisées à 14h00 à Marseille. Le flacon situé en deuxième position dans le montage présentait des concentrations de CO_2 et CO systématiquement plus élevées que celle du premier flacon. L'écart avec les données continues de CO_2 et CO sont d'en moyenne 2,6 ppm et 68,2 ppb pour le premier flacon et de 16,15 ppm et 109,96 ppb pour le deuxième flacon. Comme l'illustre le **Tableau 7**, les flacons positionnés en deuxième dans le montage des paires de flacons ont donc également été retirés des analyses.

Tableau 7 : Concentrations de CO_2 et CO mesurées dans les paires de flacons à Marseille en fonction de la position du flacon dans le montage.

Position dans le montage	Date et début du prélèvement	CO_2	CO	Différence de CO_2 avec mesures continues	Différence CO avec mesures continues (ppb)
1	13/01/2020 14 :00	422,90	162,00	3,05	37,39
2	13/01/2020 14 :00	430,00	178,10	10,15	53,49
1	16/01/2020 14 :15	427,70	270,30	5,16	119,27
2	16/01/2020 14:15	468,20	458,80	45,66	307,77
1	21/01/2020 14 :56	425,00	196,50	1,54	34,10
2	21/01/2020 14 :56	431,70	186,50	8,24	24,10
1	28/01/2020 14 :15	421,00	198,80	0,22	92,27
2	28/01/2020 14 :15	427,10	170,30	6,32	63,77
1	31/01/2020	439,10	299,70	2,97	57,97

	14 :00				
2	31/01/2020 14 :00	446,50	342,40	10,37	100,67

A Fontblanche l'écart de concentration entre les flacons et les mesures continues est homogène et est compris entre 0,24 et 1,25 ppm de CO_2 avec une différence médiane de 0,65 ppm. Les concentrations de CO_2 mesurées dans les flacons et par le Picarro montrant peu de différence les concentrations mesurées dans les flacons à Fontblanche seront utilisées. La différence moyenne de concentration entre les paires de flacons de 0,2±0,2 ppm de CO_2 et 1,1 ± 1,2 ppb de CO. Ces paires présentant un faible écart de concentration de CO_2 et CO. pour la suite des analyses la moyenne de chaque paire a été calculée et utilisée contrairement à Marseille où seul le premier flacon de chaque paire sera utilisé.

La différence médiane des concentrations de CO enregistrées dans les flacons à Marseille et l'analyseur Thermo est de 56 ppb. En excluant les flacons présentant une grande différence de concentrations de CO_2 les différences de concentrations varient de 36 ppb à 119 ppb. L'a justesse et précision de l'analyseur continu est de 15 ± 10 ppb et celle des flacons de 1,6 ppb. L'incertitude totale est donc comprise entre 17 et 27 ppb. La différence de CO à Fontblanche varie entre 125 et 200 ppb avec une valeur médiane de 133.7 ppb. Les différences de concentrations en CO et CO_2 entre les flacons et les données continues sont illustrées en **Annexe 8** et regroupées en **Annexe 10**.

2.6. La détermination du signal de fond

Le CO_2 ayant une longue durée de vie dans l'atmosphère une fois émis dans l'atmosphère il s'y accumule. Les concentrations de CO_2 mesurées dans l'atmosphère sont donc le résultat de plusieurs signaux d'origine et d'âge différents. Un des signaux majeurs pour le CO est le signal de fond sur lequel viennent s'ajouter les flux biosphérique et anthropique locaux. Selon l'échelle de l'étude plusieurs signaux peuvent être considérées de fond. Pour une étude urbaine le signal hémisphérique et régional seront considérés comme un fond. Selon les caractéristiques de la région sa topographie, l'occupation des sols, sa position géographique ou son taux d'urbanisation les flux biosphériques et anthropiques n'ont pas les mêmes intensités et produisent une variabilité régionale qui varie. Il est important de reconnaitre ces différents signaux pour pouvoir isoler le signal propre à la ville étudiée ou la zone d'étude. Identifier et connaitre la variabilité du ou des signaux qui impacte notre zone d'étude est essentiel pour caractériser correctement le signal propre à la station. Il existe plusieurs critères de sélection pour définir le signal de fond. La méthode pour quantifier le signal de fond (régional voir hémisphérique) a retiré du signal observé est particulièrement discutée et le choix du background est souvent critiqué (Turnbull et al. 2015). Il existe plusieurs méthodes.

2.6.1. Les différentes approches possibles

2.6.1.1. A l'aide d'une deuxième station de « fond »

Une première méthode consiste à utiliser la troposphère libre pour comprendre l'impact du signal régional. Cependant, hors de la couche limite atmosphérique, des processus additionnels peuvent induire un choix de fond biaisé. Par exemple, pour l'étude du ^{14}C. la production de ^{14}C cosmogénique en haute altitude peut venir modifier les teneurs en ^{14}C de la troposphère libre pourtant loin des émissions anthropiques situées en surface (Turnbull et al. 2009). Par ailleurs, pour l'études des concentrations de CO_2, la troposphère libre à un endroit donnée peut donc être influencée par des flux de CO_2 provenant de zone très éloignées la circulation des masses d'air étant plus rapide dans la troposphère libre que dans la couche limite et (Ramonet et al. 2010).

La station de fond doit donc être choisie en fonction de l'étude en question. Si l'étude porte sur les signaux régionaux un site de fond continental ou global sera privilégier tandis que si l'étude se porte sur des émissions locales, un fond régional sera plus adapté.

Pour déterminer un signal de fond continental ou global la méthode la plus répandue consiste à choisir une station placée en altitude ou dans une zone reculée et loin des émissions dans des environnement très peu anthropisé (comme les pôles ou la Sibérie par exemple) ou au milieu de l'océan. Parmi le plus utilisées on peut citer Niwot Ridge au Colorado pour les Etats-Unis (Lehman et al. 2013). Jungfraujoch dans les Alpes (7°59'E. 46°32'N. 3580 m d'altitude) ou de Mace Head (9°54'O. 53''19'N. 25 m d'altitude) en

Irlande (Vogel et al. 2010, Lopez et al. 2013). Ces stations de fond global sont utiles pour étudier les tendances, cycle saisonnier. Cependant lorsque celles-ci sont très éloignées du site d'intérêt il est parfois difficile d'étudier les variations de plus courtes durée (Curcol et al. 2019 Espagne). Ces stations sont par exemple utilisées dans Lopez et al. 2013, pour étudier le signal urbain à Paris ou bien d'autre signaux locaux (Levin et al. 2003 ou Hsueh et al. 2007). Cette technique est critiquée (Turnbull et al. 2015. Ammoura et al. 2018) car la distance parfois de plusieurs centaines de kilomètres séparant la station de fond du site d'intérêt peut induire plusieurs biais : En effet, lors du trajet de la masse d'air entre les 2 sites, plusieurs processus additionnels peuvent entrer en jeu selon les types de surfaces survolées par la masse d'air. Les flux biogéniques ou anthropiques d'autres zones urbanisées peuvent en effet venir s'ajouter à la masse d'air et modifier le signal que l'on considère de fond.

Les tours de mesures situées en milieu rural ou péri-urbain sont souvent représentatives d'un signal régional comme local. Souvent situées plus proche du site d'étude que les sites de « fond global » elles apparaissent comme étant une bonne solution pour représenter un signal régional. Une tour de mesure de 500 m de haut peut représenter un signal représentatif d'une région de 10^6 km^2 (Gloor et al. 2001). La tour de Cabauw mesure 200m de haut et représente un périmètre d'environ 500 – 700 km et (Vermeulen et al. 2011). De plus, les tours peuvent s'avérer être un atout exceptionnel pour compléter et vérifier les modèles d'émissions basés sur des inventaires d'émissions et des modèles de transport. En effet les modèles de transports ont plusieurs limites. Il est notamment difficile de modéliser correctement certaines conditions de l'atmosphère telle que la stratification nocturne ou hivernale (Bergamaschi et al. 2010, Chevalier et al. 2010, Peters et al. 2010). A ces difficultés de modélisations s'ajoutent les incertitudes liées aux inventaires d'émissions et aux données météorologiques servant au transport. Les tours de mesure permettent de combler une partie de ces limites. En effet, une tour de 330m ou plus peut sans souci obtenir les concentrations de CO_2 sur toute la hauteur de la couche limite atmosphérique (Haszpra et al. 2015). Une station d'environ 100m peut estimer la concentration en CO_2 au milieu de la couche limite (ABL) avec un biais médian de 0,8 µmol/mol (+1µmol/mol) et avec une sous-estimation < à 1 µmol/mol avec une probabilité de 75% (50%) en été (hiver). Un concept de tour virtuelle nommé VTT mis au point par Haszpra et al. en 2015 permets d'améliorer la précision d'estimation sur la distribution verticale de CO_2 à partir des tours de mesures et peut diviser par deux le biais médian.

L'utilisation d'une deuxième station servant de référence n'est pas restreint à l'utilisation des tours de mesures. Il est possible de réaliser des enregistrements dans un site de fond naturel et situé proche du site de mesure et de contraindre les émissions de CO_2 d'une zone urbaine en comparant le gradient entre une paire de station situé en dehors et sous l'influence de la ville. (Bréon et al. 2015, Turnbull et al. 2015, Xueref-Remy et al. 2018).

L'avantage de choisir une station de fond plus proche du site de mesure que les stations de fond global est d'éliminer la variabilité du CO_2 causé par le transport entre une station de fond éloignée et le site de mesure mais aussi de tenir compte de la variabilité régionale et locale du CO_2.

Avec le développement des nombreuses stations et des réseaux de mesures présentés précédemment il existe désormais de nombreuses stations dites de fond et caractéristiques d'un signal régional. Cependant ces stations peuvent tout de même être impactées par des émissions locales. Du fait de l'expansion urbaine et de la croissance de la population et des émissions, certaines tours autrefois considérées comme rurales sont désormais péri urbaines et plus souvent impactées par les émissions anthropiques. Il existe alors plusieurs méthodes pour trier les données de ces stations afin de s'affranchir de l'impact humain

2.6.1.2. De la station d'intérêt

Critère de sélection selon la répartition des données

D'autres études se basent sur la distribution de leurs données. Vermeulen et al. 2011 par exemple ayant testé plusieurs méthodes a entre autres enlevé les 25% plus basses valeurs, conservé uniquement les valeurs moyennes excluant les 25% plus hautes et plus basses valeurs, ou pris la valeur horaire minimales par jour. D'autres études ont utilisé d'autres critère dans la distribution des données. Par exemple en site urbain le signal de fond a été définit comme étant les 5% des données les plus faibles (Ammoura et al. 2018). D'autres études ne se basent néanmoins pas sur la distribution des données mais sur d'autres critères.

Critère de sélection selon l'origine des vents et les conditions météorologiques

Selon la position géographique des stations, des sélections peuvent être faites en excluant ou gardant les mesures réalisées lorsque les directions de vents correspondent des secteurs spécifiques. Des zones urbaines ou naturelles plus ou moins éloignées et situées dans une certaine direction de la station peuvent influencer les concentrations mesurées sur le site. Des flux biosphériques ou anthropiques peuvent impacter les masses d'air qui arrivent ensuite à la station et donc avoir un impact sur les concentrations mesurées. Pour calculer un signal de fond, un filtre couramment utilisé consiste à ne garder que les données enregistrées lorsque les directions de vents correspondent à l'arrivée de masses d'air océaniques ou maritimes (Zhou et al. 2005). Ce filtre est principalement utilisé sur les stations situées en bord de côtes pour lesquelles un secteur océanique est facilement identifiable. Des modèles de transport lagrangiens ou de rétro-trajectoires peuvent également être utilisés pour identifier les trajectoires des masses d'airs et identifier les zones géographiques influençant la station ou apportant à l'inverse, des masses d'air n'ayant pas été influencées par des zones pouvant influencer les concentrations. Un filtre sur les directions de vents provenant de certaines zones peut ensuite être appliqué pour exclure ou ne conserver que certains secteurs. Plusieurs études utilisent ce type de sélections selon la direction du vent et des masses d'airs (Derwent et al. 1998, Artuso et al. 2009, Hirdman et al. 2010, Zhang et al. 2013).

Par ailleurs, des critères sur d'autres paramètres météorologiques typiques de certains évènements peuvent être appliqués. Ainsi pour les stations situées en altitude le contenu en vapeur d'eau ou des conditions météorologiques typiques de certains évènements propres aux montagnes (évènement de foehn, transport vertical thermique…) ont été utilisé pour enlever certaines données des analyses (Zellweger et al. 2003, Oney et al, 2005). Ces méthodes bien qu'efficaces sont néanmoins « site dépendantes » et ne peuvent être appliquées de la même façon sur toutes les stations.

Critère de sélection selon la composition chimique de la masse d'air

Certaines études tels que Carpenter et al. 2000 ou Zanis et al. 2007 utilisent la concentration de gaz trace ou bien le ratio de ces gaz trace pour définir le signal de fond vierge d'émissions anthropiques pour l'étude de NOx ou d'Ozone Par exemple, Cette méthode de fond basée sur la concentration chimique de la masse d'air est cependant limitée à définir un signal de fond non influencé par les émissions anthropiques mais qui peut cependant être fortement influencé par des puits ou des sources biogéniques. Elle est donc utilisée lorsque les sources et les puits de l'espèce étudiée sont bien connues sur le site et que seule l'influence anthropique locale veut être retirée.

Critère de sélection selon la variation horaire standard

L'étude de la variation du CO_2 à l'échelle horaire a révélé que les stations situées très loin des émissions et des puits telles que celles aux pôles, en Antarctique possède une variabilité horaire très faible, inférieure à 0,1 ppm (Sun Y et al. 2014). En comparaison, le CO_2 varie d'une heure à l'autre de 1.5 ppm en hiver et 2 ppm en été à Lampedusa pourtant en pleine Mer Méditerranée par exemple (Artuso et al. 2009). Ainsi plusieurs études se basent sur la variation à l'échelle horaire pour ne garder que les données considérées comme stables sur une heure et donc représentatives de la station sans influence extérieure. Thoning et al. 1989, une des premières études, fixe un seuil de déviation standard horaire compris entre 0,2 et 0,6 ppm pour conserver les données. De nombreuse études ont fixés des seuils similaires. < 0,4 ppm (Bousquet et al. 1996). 0,5 ppm (Ivakhov et al. 2019 Sibérie). A cette sélection sur l'erreur standard peuvent venir s'ajouter des filtres supplémentaires selon les conditions de vents (Bousquet et al. 1996) ou bien la variation entre 2 heures consécutives (Thoning et al. 1989) et des courbes théoriques lissées.

2.6.1.3. Les méthodes de détermination du fond

Sur les données filtrées selon les critères vus ci-dessus, certaines procédures peuvent être appliquées pour extraire / définir le signal de fond. Une méthode couramment utilisée est de considérer comme mesure de fond uniquement les données proches d'un signal lissé théorique ajusté aux données filtrées. L'un de plus utilisé est le programme CCGCRV de la NOAA premièrement expliqué par Thoning et al. 1989. Il consiste à appliquer une fonction quadratique à quatre harmoniques (une pour chaque

cycle) sur le signal filtré selon les critères vu précédemment. Le signal est décomposé comme étant la somme de 4 sinusoïdes dont les paramètres sont ajustés au mieux. Ces 4 sinusoïdes correspondent aux 4 échelles de variations du CO_2 que sont la variabilité pluriannuelle. Saisonnière, diurne et ponctuelle. Cela permet de s'affranchir des échelles de variabilités non souhaitées. Pour définir un signal de fond hémisphérique (ou global) et quantifier l'augmentation de CO_2 par an par exemple les cycles diurnes, saisonniers et les variations locales peuvent être retirée pour ne retenir que le signal lissé correspondant à la variabilité pluriannuelle (Vermeulen et al. 2011, Conil et al. 2019).

D'autres procédures visent à caractériser chaque donnée comme étant polluées ou non. Ces méthodes sont une succession d'étapes comprenant des sélections sur des moyennes glissantes et les critères pour filtrer les différents cycles. Les moyennes glissantes et les filtres varient selon chaque étape. Les filtres se basent souvent sur l'écart entre les mesures à analyser et un seuil de référence déterminé en fonction des moyennes glissantes. Le seuil peut correspondre à un signal lissé, une moyenne ou une valeur typique d'un événement de pollution de référence. O 'Doherty et al. 2001 décrit par exemple une méthode utilisée dans le réseau AGAGE. Prenons l'exemple de la méthode BaDS pour Background adaptative data sélection (Apadula et al. 2019). Un premier filtre est basé sur la déviation standard horaire qui doit être inférieure à 0,7 ppm. Chaque heure dont les concentrations présentent une déviation standard supérieure à 0,7 ppm est exclue. Puis un second basé sur la différence entre les moyennes horaires sur deux heures consécutives est appliqué. Toutes les moyennes horaires dont la différence avec la précédente est supérieures à δ = 0,3 ppm sera exclue. Un troisième filtre consiste à calculer une concentration médiane glissante sur les données ayant passées les deux premiers filtres. Chaque moyenne horaire est comparée à cette médiane et si la différence est supérieure à p = 7* δ la moyenne horaire est retirée du jeu de données. Une moyenne glissante (dont la fenêtre dépend du fond souhaité. Annuelle, mensuel…) est ensuite appliquée et le même seuil p = 7*δ est appliqué. Enfin parmi toutes les valeurs horaires flaggées dans les étapes précédentes, celles dont l'écart avec la moyenne glissante est inférieur ou égal à p sont considérées comme fond.

Une autre méthode se base sur une approche statistique pure et non sur des évènements de référence ou des signaux lissés. Couramment employée, elle est nommée REBS pour « Robust Extraction of Baseline signal (REBS) décrite par Ruckstuhl et al. 2012. Tout comme CCGCRV, elle permet d'extraire un signal de fond d'un enregistrement continu. De nombreuses études l'utilisent pour isoler le signal de la station de celui du fond pour ensuite calculer des ratios (Satar et al. 2016). Cette technique n'est cependant pas conseillée pour des stations ayant des puits importants, tel qu'un puit biosphérique marqué pour le CO_2.

D'après Bréon et al. 2015 et Xueref-Remy et al. 2018, l'écart entre le signal de fond et le signal urbain est important lorsque cette procédure est appliquée sur un jeu de concentration cependant il diminue drastiquement lorsqu'on applique cette méthode sur un gradient de concentration établis entre plusieurs stations. Utiliser un gradient de concentration entre une station urbaine et une station de fond n'est efficace que si le gradient reste positif. Pour que cette méthode en utilisant un gradient soit efficace il faut que la station urbaine soit toujours dominée par le signal urbain et n'enregistre pas de

concentrations proches de celles de la station de fond ce qui n'est pas toujours le cas même pour des sites d'études très urbanisés tels que Paris (Staufer et al. 2016).

2.6.2. Les méthodes utilisées

2.6.2.1. Pour les sites de l'OHP et Fontblanche : l'écart au signal médian

Afin d'analyser les données de nos stations, plusieurs méthodologies et choix de fond ont été appliqués selon chaque station. L'OHP a pour objectif de représenter le fond régional. Néanmoins des émissions anthropiques ponctuelles sont enregistrées à la station. Bien qu'elles ne représentent qu'une faible partie des données, un tri des données enregistrées sur la station même a été appliqué afin de s'affranchir de ces signaux. Les premières méthodes utilisées pour isoler le signal de fond de la station des éventuelles influences ont été de prendre les données inférieures au 5ème percentile de toute la série continue ou bien la moyenne horaire minimale enregistrée chaque jour. Ces méthodes n'ont pas été retenues car la présence d'un puit biosphérique important autour de la station induisait un biais dans le signal de fond.

Les données retenues pour le signal de fond correspondaient à des heures situées en milieu de journée ou au printemps et été, c'est à dire lorsque la photosynthèse est la plus active et la hauteur de couche limite la plus grande. Le fond n'était donc pas représentatif de l'ensemble des données incluant aussi les valeurs hivernales et nocturnes ainsi que toutes les conditions météorologiques

. Afin de tenir compte de la saisonnalité du puit de carbone et de la dynamique atmosphérique, un fond mensuel a été défini. Le cycle diurne horaire médian a été calculé ainsi que la variabilité associée appelée sigma. De même, afin de tenir compte de la variabilité interannuelle, un cycle diurne horaire médian a été calculé pour chaque mois de chaque année. Chaque moyenne horaire a été comparée au cycle diurne médian du mois.

Enfin, afin de définir si la valeur horaire était représentative ou impactée par des émissions anthropiques deux seuils ont été testés. Dans un premier temps, la valeur horaire était considérée comme non représentative du signal de fond si elle dépassait la valeur médiane plus 2 sigmas. Le seuil de 2 sigmas considérait les débuts et fin de pics comme représentatifs d'un signal régional de fond comme l'illustre la **Figure 2-13**. Cette méthode était trop inclusive et le seuil médian plus 2 sigmas n'excluait que la moitié supérieure des pics comme illustré pour les pics du 10 août et 13 août 2018. De plus, ce seuil conservait certain pic comme l'illustre la valeur forte du 11 Août d'environ 432 ppm (la courbe noire étant sous la courbe rouge).

Le seuil a donc été rabaissé à la valeur médiane + 1 sigma qui permettait d'exclure du signal de fond plus de valeurs isolées et une plus grande partie des pics. Il est à noter que le seuil d'un sigma exclut plus de données, certaines pouvant être considérées par un opérateur humain comme représentatives du fond ou non impactées par des émissions anthropiques de façon forte. Un exemple de ce cas est visible sur les cycles diurnes du 07

Août et du 9 Août où deux moyennes horaires sont exclues car supérieures au seuil alors que le cycle diurne ne semble pas montrer d'influence anthropique ponctuelle forte. L'objectif du signal de fond étant de s'affranchir au maximum de l'influence anthropique et la longueur des séries temporelles rendant impossible l'identification visuelle des erreurs sur la totalité de la série temporelle, il a été préféré d'exclure quelques valeurs en trop plutôt que de ne pas exclure les débuts et fin des influences anthropiques. De plus, les séries temporelles étant suffisamment longue le signal de fond restait suffisamment robuste et représentait plus de 80% des données. La différence entre le cycle médian et moyen a aussi été testé : le cycle moyen étant plus sensible aux valeurs extrêmes, c'est le cycle médian qui a été retenu.

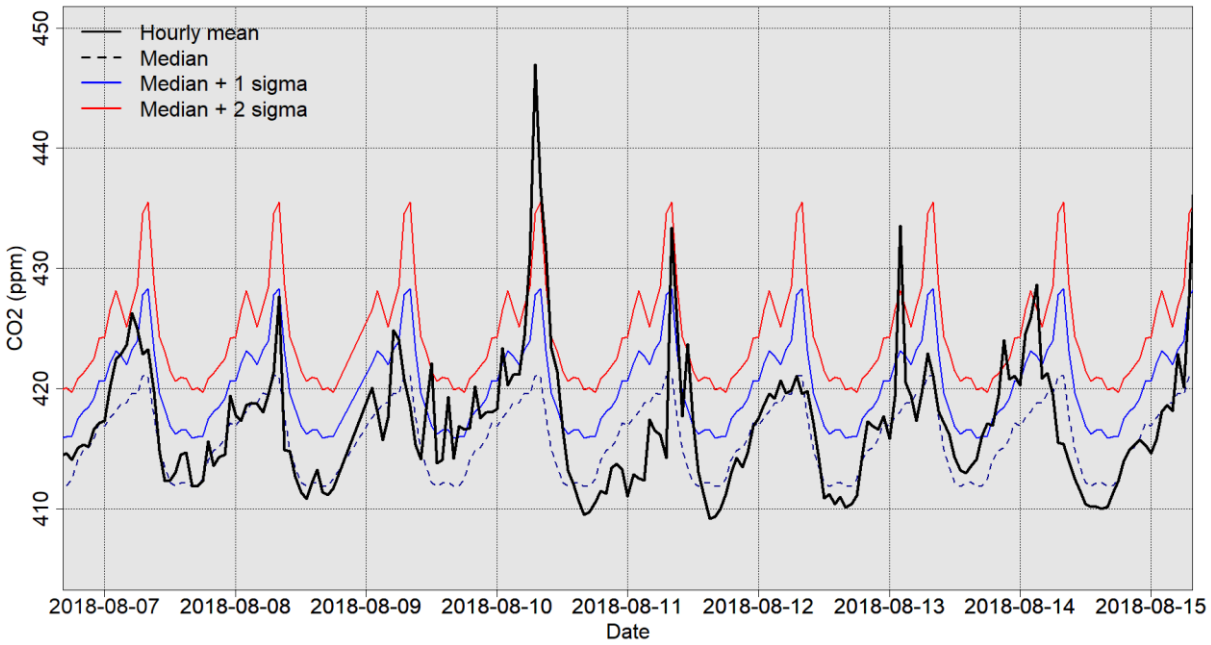


Figure 2-13 : Série temporelle des concentrations de CO_2 horaires moyennes mesurées à 100m à l'OHP entre le 07 et le 15 août 2018 (noir). Le cycle médian du mois d'aout 2018 ainsi que le cycle médian (noir pointillé) plus : 1 (bleu) et deux (rouge) sigma ont été représentés.

2.6.2.2. Pour le site de Marseille Longchamp : le 5è percentile

A Marseille Longchamp, la concentration de CO_2 varie beaucoup plus qu'à l'OHP et qu'à Fontblanche. La méthode utilisée pour les sites de l'OHP (rural) et de Fontblanche (péri-urbain forestier) ne pouvait pas être appliquée à LCP, car la variabilité du cycle diurne y est bien plus grande. Cette variabilité plus grande est expliquée par la proximité du site aux sources anthropiques de CO_2, la quantité d'émissions de CO_2 par ces sources étant bien plus grande à Marseille (**Figure 3-1**). Le choix de la méthode et du signal de fond utilisé a varié selon les possibilités techniques et les objectifs d'analyses. Afin de comparer la variabilité saisonnière et la variabilité diurne du CO_2 enregistré à Marseille, le signal de fond de l'OHP représentatif de la région et le signal complet de Fontblanche

ont été utilisés. Ainsi, la variabilité du CO_2 à Marseille a pu être comparée au signal de fond régional affranchi des émissions anthropiques, mais aussi au signal périurbain représentant l'atmosphère à proximité de Marseille. Pour la campagne de mesure et l'analyse isotopique, seules à les mesures réalisées à Fontblanche ont été utilisées.

Cependant, pour l'étude des coévolutions et la détermination des rapports d'émissions entre le CO_2 et d'autres espèces comme les Nox, les COV et le carbone suie, une autre méthode a été utilisée. En effet, ces espèces n'étant mesurées que sur le site de Marseille Longchamp il a fallu utiliser une méthode basée sur la sélection des données de la station elle-même. Plusieurs méthodes ont été testées, fixant un seuil similaire à celui utilisé pour l'OHP (la médiane plus 1 ou 2 sigmas) sur des fenêtres glissantes allant de 06h00 à 7j. Les fenêtres courtes permettaient un critère de sélection plus strict car la variabilité à l'échelle horaire est très grande à Marseille, ce qui permettait d'identifier les pics d'émissions courts. Cependant les fenêtres courtes ne tiennent pas compte des conditions synoptiques plus longues de plusieurs jours qui induisent l'accumulation ou le balayement des émissions sur plusieurs jours comme en période de mistral Par exemple, A l'inverse, les fenêtres trop longues, plus inclusives, conservait dans le signal de fond des valeurs horaires influencées par des émissions humaines. La moyenne horaire minimale peut être biaisée par le puit biosphérique (Vermeulen et al. 2011). A Marseille, l'influence biosphérique étant encore inconnue, cette méthode ne pouvait être envisagée pour définir un signal de fond. Ainsi c'est la méthode du 5ème percentile utilisée dans l'étude Ammoura et al. 2018 qui a été utilisée. Celle-ci consiste à calculer le 5ème percentile de la série de données sur une fenêtre glissante de 3j. Toutes les valeurs supérieures au 5ème percentile de la période sont exclues et une interpolation linéaire pour combler les données manquantes est réalisée. Cette méthode déjà appliquée à Paris pour calculer des rapports d'émissions avec la méthode asymptotique (Ammoura et al. 2016) a montré de bons résultats sur les séries temporelles de Marseille comme illustré en **Figure 2-14**.

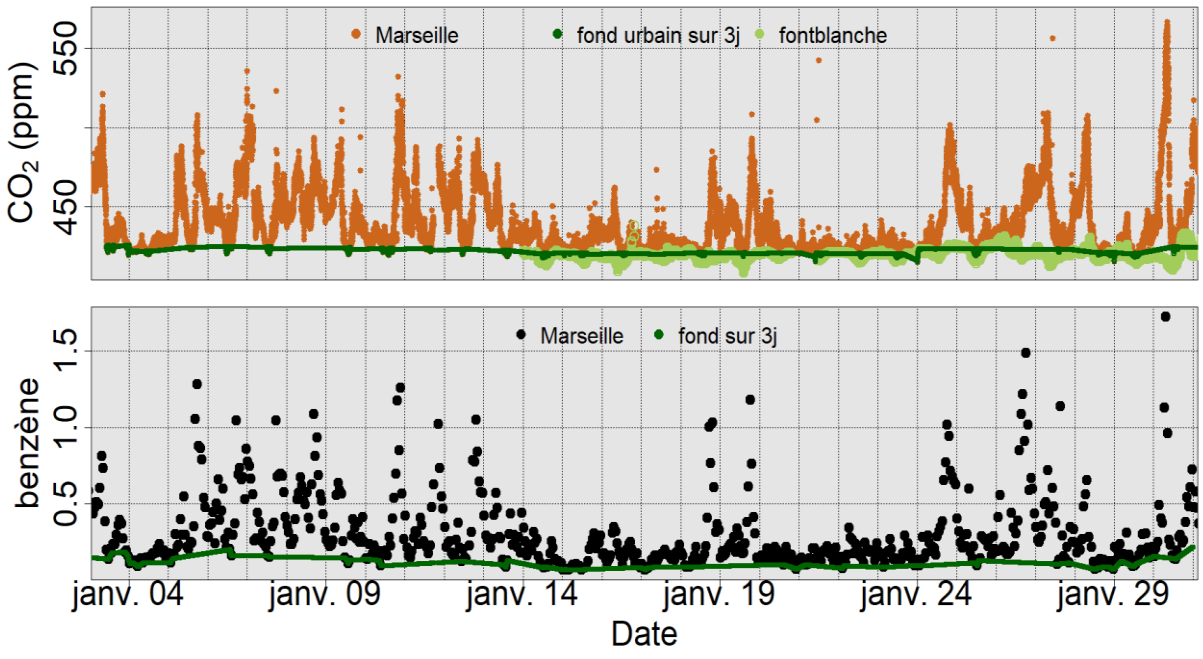


Figure 2-14: Détermination d'un fond urbain représenté par le 5e percentile des données enregistrées à Marseille LCP (vert foncé) pour le CO_2 (haut) et le benzène (bas). Les concentrations de CO_2 enregistrées à Fontblanche (considéré comme un fond périurbain) sont illustrées en vert clair.

2.7. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les sites de mesures mais aussi le traitement et la qualité des données. Nous avons notamment pu voir que les instruments utilisés sur les 3 sites de mesures que sont l'OHP, Fontblanche et Marseille respectent les recommandations internationales avec une précision n'excédant pas de 0,5 ppm de CO_2 et une justesse inférieure à 0,1 ppm. L'analyse de ces séries temporelles visant principalement à mieux décrire la variabilité du CO_2 dans la région et à Marseille sera présentée en section 3.1. L'exploitation de la campagne de mesure réalisée en janvier 2020 et l'utilisation combinée des données isotopiques et de plusieurs espèces traceuses d'activités anthropiques serviront à se focaliser sur les sources d'émissions urbaines marseillaises qui seront isolées grâce aux méthodes présentées ici.

3. Résultats et applications

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats obtenus après l'analyse des données présentées précédemment. Toutes les données présentées ont pour objectif de mieux comprendre la variabilité du CO_2 à Marseille, la deuxième plus grosse ville de France. Les mesures obtenues à l'OHP ont permis la caractérisation de la variabilité du CO_2 de l'échelle hémisphérique à locale mais aussi l'influence de la végétation méditerranéenne. Cette analyse sera présentée en section 3.1. Les données recueillies à Font blanche ont permis l'isolement du panache urbain Marseillais mais également de mieux estimer l'impact de la végétation locale sur les variabilités du CO_2 autour de Marseille. Cette analyse est présentée en section 3.3.1.4. Enfin les données recueillies pendant la campagne hivernale de janvier 2020 ont permis un premier partitionnement du CO_2 total avec la quantification du CO_2 d'origine fossile et du CO_2 d'origine biogénique présentée en section 3.3.1. La répartition du CO_2 émis par la combustion de gaz/ pétrole, de biomasse et par la respiration biologique (humaine et biosphérique) est présentée en section 3.3.1 également . Les données des autres traceurs (CO, NOx, BC, COV) ont quant à eux permis l'identification des sources de CO_2 à Marseille et de mettre en évidence les émissions de CO_2 liées notamment au secteur trafic et résidentiel. Une première comparaison à une partie des inventaires locaux a pu être effectuée.

3.1. La variabilité du CO_2 à l'échelle régionale entre 2014 et 2020

3.1.1. Introduction

Le CO_2 ayant une longue durée de vie dans l'atmosphère une fois émis dans l'atmosphère il s'y accumule pour plusieurs décennies. Une molécule de CO_2 émis à un endroit mettra entre quelques semaines et un mois à parcourir l'hémisphère dans laquelle elle a été émise et en moyenne un an pour être transportée dans l'autre hémisphère. La longue durée de vie du CO_2 implique donc qu'une dilution du CO_2 à l'échelle hémisphérique voir terrestre s'effectue naturellement à l'échelle de quelques mois. Ainsi un signal hémisphérique de CO_2. dit de fond, s'est établi depuis le début des émissions anthropiques de CO_2 qui ont commencé à la révolution industrielle. Sur ce signal viennent s'ajouter les émissions régionales et locales mais aussi les influences des puits biosphériques régionaux et locaux. Ainsi, l'étude de la variabilité des concentrations en CO_2 atmosphérique regroupe donc la nécessité d'étudier plusieurs signaux de CO_2 qui s'additionnent dans l'atmosphère allant de l'échelle hémisphérique à locale. L'étude des émissions urbaines de Marseille ne peut donc pas se faire sans au préalable connaitre les variations régionales du CO_2 et l'influence du signal de fond sur le CO_2 mesuré à Marseille. Dans ce but la station de l'observatoire de haute provence située à environ 100km de Marseille a été développée en 2014 et une tour de mesure de 100m a été érigée. Située dans un milieu rural et entourée de chênes verts sur un rayon de 2km, la tour et ses trois niveaux de mesures 10m. 50m et 100m permet d'enregistrer aussi bien les signaux locaux qu'hémisphériques. Ainsi depuis juillet 2014 le CO_2 mais aussi le CH_4, le CO et la vapeur d'eau sont mesurés par un Picarro G-2401 aux trois niveaux de mesures. La qualité et la justesse des mesures respectant les standards de la WMO ont permis à l'OHP d'être labélisée ICOS-Fr. L'étude des séries temporelles de CO_2. CO et CH_4 entre juillet 2014 et février 2020 a été réalisée dans le but de quantifier la variabilité régionale du CO_2. Néanmoins, des émissions humaines provenant du trafic routier et des émissions domestiques ont été identifiées arrivant à la station et représentant près de 30% des données, une méthodologie a été développée et appliquée afin d'identifier et isoler le signal de fond sur la station rurale de l'OHP. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans le journal Atmospheric Environment 277, elle a été publiée en 2022 (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231022000851) , l'article est inséré ci-dessous.

3.1.2. Article

Atmospheric Environment 277 (2022) 119020

Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Analysis of 5.5 years of atmospheric CO_2, CH_4, CO continuous observations (2014–2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network

L. Lelandais [a,*], I. Xueref-Remy [a], A. Riandet [a], P.E. Blanc [b], A. Armengaud [c], S. Oppo [c], C. Yohia [d], M. Ramonet [e], M. Delmotte [e]

[a] Aix Marseille Univ, CNRS, Avignon Université, Institut de Recherche pour le Développement IRD, Institut Méditerranéen de la Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale IMBE, Technopôle Arbois-Méditerranée Bât, Villemin – BP 80, F-13545, Aix-en-Provence, cedex 04, France
[b] OHP Observatoire de Haute Provence, UMS Pytheas, CNRS, Saint-Michel-l'Observatoire, France
[c] Atmosud, Regional Agency for Air Quality monitoring, Marseille, France
[d] Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, IRD, OSU Institut Pythéas, 13288, Marseille, France
[e] LSCE Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, University of Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, Gif-sur-Yvette, France

HIGHLIGHTS

- First study of atmospheric CO_2, CH_4 and CO time series in southern France.
- CO_2 and CH_4 annual growth rate congruent with north hemisphere annual growth rates.
- 30% of the 6.5 years time series are impacted by anthropic emissions.
- Enhancement ratios for winter anthropic impact reflect traffic and heating emissions.
- Biogenic sink and sources highlighted with vertical gradient between 100 and 10 m.

ARTICLE INFO

Keywords:
Atmospheric greenhouse gases
Enhancement ratio
South France
Observations
ICOS

ABSTRACT

Since 2014, a 100 m tall tower measures continuously greenhouse gases at the Observatoire de haute Provence (OHP) located in the southeast of France (43° 55′ 51″ N, 5° 42′ 48″ E) as a monitoring station of the French National Greenhouse Gases Observation network (ICOS-Fr). This rural station allows to study the short, mid, and long terms variability of atmospheric CO_2, CH_4 and CO concentrations at the continental, regional and local scales in a region characterized by a Mediterranean climate. Measurements are performed using cavity ring-down spectroscopy at three levels above ground level (AGL); 10 m, 50 m and 100 m. Using the ICOS European Infrastructure procedure to calibrate and ensure the data quality control, the precision of our datasets matches the international WMO/GAW recommendations. Time series from July 2014 to February 2020 were analysed. We inferred a mean annual growth rate at 100 m AGL of 2.7 ppm/year for CO_2 (7.8 ppb/year for CH_4) over the period of study, whereas no significant annual growth rate was found for CO. These growth rates are comparable to other remote ICOS and WMO/GAW sites. A seasonal amplitude of 13 ppm, 30 ppb, 45 ppb was found for atmospheric CO_2, CH_4 and CO, respectively. As expected, the amplitude of the diurnal cycle of these three species varies in function of the season, from 2.6 (1.6) ppm in winter and 10.7 (6.6) ppm in summer for CO_2, 3.7 (5.1) and 7.7 (7.1) ppb for CH_4, and contrary to CO2 and CH_4 smaller amplitude in summer with 2.15 (2.5) ppb and 9.3 (8.9) ppb in winter for CO at 10 m (100 m) AGL. Significant correlations (R^2 between 0.67 and 0.91) between the three species have been detected, especially in the winter season. Using thresholds on wind speed and on the standard variation of hourly concentrations, more than 16% of the data were identified to be enriched either: 1/ by regional anthropogenic plumes; 2/during stable synoptic conditions inducing the accumulation of anthropogenic emissions in the atmospheric boundary layer (13%); and 3/by local's sources inducing short pollution

* Corresponding author.
E-mail address: Ludovic.lelandais@imbe.fr (L. Lelandais).

https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119020
Received 10 October 2021; Received in revised form 31 January 2022; Accepted 17 February 2022
Available online 2 March 2022
1352-2310/© 2022 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Analysis of 5.5 years of atmospheric CO_2, CH_4, CO continuous observations (2014-2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network

L. Lelandais[1], I. Xueref-Remy[1], A. Riandet[1], P.E. Blanc[2], A. Armengaud[3], S. Oppo[3], C. Yohia[4,] M. Ramonet[5], M. Delmotte[5]

1 Aix Marseille Univ, CNRS, Avignon Université, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Institut Méditerranéen de la Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale (IMBE), Technopôle Arbois-Méditerranée Bât. Villemin – BP 80, F-13545 Aix-en-Provence cedex 04, France

2 OHP Observatoire de Haute Provence, UMS Pythéas, CNRS, Saint-Michel-l'Observatoire, France

3 ATMOSUD, Regional Agency for Air Quality monitoring, Marseille, France

4 Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, OSU Institut Pythéas, 13288, Marseille, France

5 LSCE Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, University of Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, Gif-sur-Yvette, France

Corresponding author: Lelandais Ludovic, Ludovic.lelandais@imbe.fr

Keywords: Atmospheric greenhouse gases, enhancement ratio, South France, observations, ICOS

Abstract

Since 2014, a 100 m tall tower measures continuously greenhouse gases at the Observatoire de haute Provence (OHP) located in the southeast of France (43° 55′ 51″ N, 5° 42′ 48″ E) as a monitoring station of the French National Greenhouse Gases Observation network (ICOS-Fr). This rural station allows to study the short, mid, and long terms variability of atmospheric CO_2, CH_4 and CO concentrations at the continental, regional and local scales in a region characterized by a Mediterranean climate. Measurements are performed using cavity ring-down spectroscopy at three levels above ground level (AGL); 10m,50m and 100m. Using the ICOS European Infrastructure procedure to calibrate and ensure the data quality control, the precision of our datasets matches the international WMO/GAW recommendations. Time series from July 2014 to February 2020 were analysed. We inferred a mean annual growth rate at 100m AGL of 2.7 ppm/year for CO_2 (7.8 ppb/year for CH_4) over the period of study, whereas no significant annual growth rate was found for CO. These growth rates are comparable to

other remote ICOS and WMO/GAW sites. A seasonal amplitude of 13 ppm, 30 ppb, 45 ppb was found for atmospheric CO_2, CH_4 and CO, respectively. As expected, the amplitude of the diurnal cycle of these three species varies in function of the season, from 2.6 (1.6) ppm in winter and 10,7 (6.6) ppm in summer for CO_2, 3.7 (5.1) and 7.7 (7.1) ppb for CH_4, and contrary to CO_2 and CH_4 smaller amplitude in summer with 2.15 (2.5) ppb and 9.3 (8.9) ppb in winter for CO at 10m (100m) AGL. Significant correlations (R^2 between 0,67 and 0,91) between the three species have been detected, especially in the winter season. Using thresholds on wind speed and on the standard variation of hourly concentrations, more than 16% of the data were identified to be enriched either: 1/ by regional anthropogenic plumes; 2/ during stable synoptic conditions inducing the accumulation of anthropogenic emissions in the atmospheric boundary layer (13%); and 3/ by local's sources inducing short pollution events (3%). On average, $\Delta CO/\Delta CO_2$ ratios of 3.72 ± 0,06 ppb/ppm and 0,8 ± 0,2 ppb/ppm for $\Delta CH_4/\Delta CO$ were inferred during local pollution events in winter and are typical of traffic and residential heating as given by the local bottom-up emissions inventory delivered by the regional air quality agency ATMOSUD. Adding specific tracers or isotopic measurements would be very interesting to distinguish anthropogenic sources and monitor the evolution of their characteristics as emission ratios at the OHP station. Filtering out these conditions, about 84% of the data are not undergoing the influence of local and regional anthropogenic plumes, and are thus representative of "background" CO_2, CO and CH_4 concentrations at the local to the regional scales. These background conditions are shown to be dependent on wind speed and direction.

1. Introduction

The additional greenhouses gases (GHGs) emitted in the atmosphere since the industrial revolution by anthropogenic activities is causing severe changes on the earth radiative balance (IPCC 5th 2014). Major perturbations on the Environment and on the Earth, Climate occur at the global to the local scales (IPCC 5th 2014), and they represent one of the current major scientific and politic concerns. Since the Paris Agreement (UNFCCC 2015), 191 parties have legally committed to reduce their national GHGs emissions. To succeed they must quantify their emissions at the national scale. However, the variability of GHGs sources and sinks outcoming from the response of natural ecosystems to GHGs increase and from anthropogenic emissions (Wu et al. 2015, Xia et al. 2020) make it crucial to better characterize these signals at the regional scale to create efficient policies at the national scale.

Explicit regional budget of GHGs from inversion models based on atmospheric transport model and inventories (Saeki et al. 2013, Houwelling et al. 2015) can be very useful (Broquet et al. 2013; Kountouris et al. 2018) for political decision. However, these models have several uncertainties due to inherent inventories incertitude (Rayner et al. 2010, Mc Kain et al. 2012, Fischer et al. 2017, Hu et al. 2018) and a lack of direct observations to calibrate and validate models. Comparisons to direct observations are essential to assess the quality of the inversion (Chevalier et al. 2010, Bergamashi et al. 2018). In addition, some biases persist in models such as topography which influence the mixing ratio, and atmospheric transport which induces sometimes large uncertainties (Geels et al. 2007).

Thanks to growing political concerns, scientific knowledge and technological improvements, the number of continuous monitoring stations to study GHGs has been increasing quite rapidly in the last decades. More than 100 stations are now gathered within networks under the umbrella of the World Meteorological Organization's (WMO) Global Atmosphere Watch (GAW) program (Schultz et al. 2015). Remote stations located in high altitude or far from sources and sinks such as in Mauna Loa, Hawaï (Keeling et al. 1960), Junfgraujoch, Switzerland (Uglietti et al. 2011) and Aigüestortes, Spain (Curcol et al. 2019) are dedicated to studying continental to global trends and long-term atmospheric GHG variability but not local and regional ones. Until recently, the comparison from a site with a local to regional footprint to a remote station considered as a continental background (i.e., without the influence of local and regional anthropogenic emissions) was performed to isolate the contribution of local and regional GHGs fluxes to atmospheric GHGs concentrations monitored at the local/regional site (Schmidt et al. 2003, Vogel et al. 2010, Lopez et al. 2013, Xueref-Remy et al, 2018). However, the remote continental stations are often too far from the local/regional ones, inducing biases due to additional emissions interacting with the atmosphere during the transect of the air mass to the station (Schmidt et al. 2014, Ammoura et al. 2015). Airborne measurements are an effective way to record regional signal (Xueref-Remy et al. 2011) but the cost and the dependency to clear weather conditions still limit airborne measurements (Abshire et al. 2013). Similarly, the precision of GHGs observations from space is still not enough sufficient (Kort et al. 2012, Ye et al. 2020) to match with the World Meteorological Organization (WMO) Global Atmosphere Watch (GAW) ±0,1 ppm for carbon dioxide in the Northern WMO- CO_2-X2019, (Hall et al. 2020) and ±2 ppb for methane WMO-2004). To be able to monitor local and regional GHG signals, tall towers equipped at different levels appear to be an appropriate tool (Bakwin et al. 1998, Haszpra et al. 2001, Stavert et al. 2019). According to Gloor and al 2001, a 500m tall tower has a spatial footprint of 10^6 km^2 or more. In Europe, the Integrated Carbon Observation System (ICOS) network, operational since 2012, (https://www.icos-ri.eu/) is designed to establish a dense network of regional and local scale stations for the monitoring of atmospheric greenhouse gases, mainly carbon dioxide (CO_2), methane (CH_4), and for some stations nitrous oxide (N_2O) and carbon monoxide (CO), a tracer used to discriminate natural GHG fluxes and emissions outcoming from combustion processes. It contains twenty-seven tall towers and results from some of these towers are published by Vermeulen et al. 2011, Schmidt et al. 2014, Conil et al. 2019 for example. Countries participating to the ICOS European Infrastructure also have complementary stations on their national ground. This is the case of France, which owns the ICOS-France network equipped with 12 stations, among which only 4 belong to the ICOS European network. ICOS-France is a homogeneous network made of one standardized instrumentation, a unique calibration and drift control strategy, as well as homogeneous data treatment and quality control procedures performed within the ICOS database, as described in Hazan et al. (2016) and Conil et al. (2019). The ICOS and ICOS-France stations are dimensioned to meet the WMO/GAW objectives mentioned above.

Our study focuses on the OHP ICOS-France station located in the South-East of France (SUD-PACA region) at the Observatoire de Haute Provence (43° 55′ 51″ N, 5° 42′ 48″ E). According to IPCC 5th (2014), the SUD-PACA region is much exposed to the risks of climate change, which include perturbations of the carbon cycle at the local to the regional scales. The tower, operational since July 2014, has 3 levels of measurements (10m, 50m and 100m AGL) for monitoring continuously atmospheric CO_2, CH_4 and CO. The tower is also equipped at the same levels with meteorological sensors. The site is also monitoring fine particles with a diameter smaller than 2.5µm and 10 µm (PM2.5, PM10), ozone (O_3) and water vapor (H_2O) thanks to regional air quality agency ATMOSUD but will not be described in this study.

In this study, after a description of the site location, of the meteorological conditions and of the instrumental set ups, we analyse the variability of atmospheric CO_2 and CH_4 from July 2014 to February 2020, exploring correlations between CO_2 CH_4 and CO at different spatial and time scales (diurnal, synoptic, seasonal and interannual ones). We then assess the anthropogenic impact of local to synoptic sources on the station. From these results, we conclude on the most appropriate criterion to define when the ICOS-France OHP station is representative of the regional background CO_2 and CH_4 signal i.e., with no influence of local and regional sources.

2. Materials and method

2.1. Site description

The ICOS-France OHP station (43° 55′ 51″ N, 5° 42′ 48″ E, 650 m a.s.l.) is composed of a 100m height tower and is located in the SUD PACA region, southeast of France (Fig1 a), at the Observatoire de haute provence. This region covers 31 400 km^2 i.e., 5.7% of the national territory. In 2015 almost 70% of the region were covered by forest and natural areas, and the population was 5 million habitants. Urbanized and industrialized areas represent 8.2% of the land use (DREAL PACA).

The tower is fully dedicated to atmospheric observations and equipped at three levels for continuous measurements at 10m, 50m and 100m AGL where CO_2, CH_4, CO and water vapor are monitored. In addition, meteorological instruments are installed at the same levels in order to record temperature, atmospheric pressure, relative humidity and wind speed and direction. Air is continuously sucked by the instrumentation located at the bottom of the tower in a 22°±0,1°C temperature-controlled container.

The tower near neighbourhood (< 2km) is a pubescent oak forest (*Quercus pubescents*) with a small village Saint Michel l'Observatoire with about thousand inhabitants located at 3km at the south of the Tower (**Fig 1c**). The nearest city is Forcalquier with five thousand inhabitants located at 4km at the northeast of the OHP station (**Fig 1c**). The major city is Manosque (21 thousand habitants) located at 12km at the South-east of the tower (**Fig 1c**). It concentrates many industrial activities and represent about 107 kt CO_2 emitted in 2017. Major highway passes through Manosque and is located from 20km at the northeast and 20 km at the south of the station. The Aix -Marseille metropolis is located at about 80 km at the south (**Fig 1b**). The Rhone valley which concentrates many

manufactures, industrials sites and major cities as Avignon (with about a hundred thousand inhabitants) and smaller (with about thirty thousand inhabitants) as Cavaillon and Carpentras are located at 70 km at the west of the OHP (Fig 1b). Belviso et al. 2016 shows that industrials carbonyl sulfide emissions from this region could reach OHP and impacted the station. The Aix – Marseille metropolis is located 80 km south of OHP (Fig 1b) and represents the most important anthropogenic area in the region. This metropolis is the second biggest one of France, with about 1.8 million habitants. Its emissions (20Mt CO_2 in 2017 (https://cigale.ATMOSUD.org) are estimated to represent 7% of the national CO_2 emissions (CITEPA 2019) and close to half of the regional emissions (ATMOSUD, https://cigale.ATMOSUD.org). Finally, Lyon the third biggest French city with about half million inhabitants is located at about 200 km at the northwest of the OHP (**Fig 1b**).

Thanks to the high-resolved (1x1 km2, 1h) regional emissions inventory from ATMOSUD, we can identify the main sectors of activity that contribute to emit atmospheric CO_2, CH_4, CO, PM10 and PM2.5, here given for 2017. For the Aix-Marseille metropolis area, four sectors are the main contributor of CO_2 and CO emissions: the industrial sector represents 56% of CO_2 emissions (and for CO 62%), the traffic with 16% (7%) and the residential with 6% (and 16%) and energy production with 14% (6%). These sectors are also responsible of 60% of PM10 and PM2.5 emissions. CH_4 is emitted by other sectors of activity: 78% of CH_4 are estimated to outcome from waste treatment and 5% from the agricultural sector (ATMOSUD, https://cigale.ATMOSUD.org).

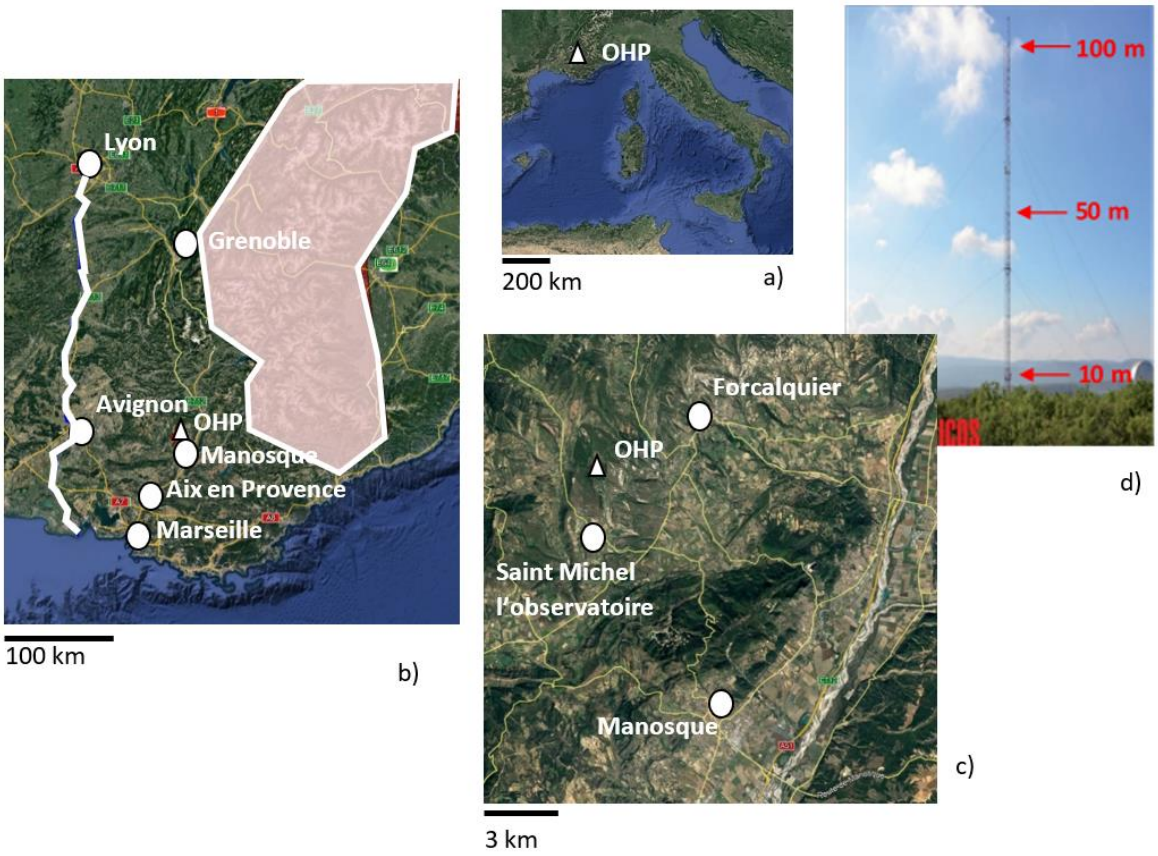


Figure 1 : (colors not required). Photography of OHP tower (d) and 3 satelite pictures (from google earth) illustrating the landscape and location of OHP and main cities at 3 scales (a,b,c). The white area in b) represent Alps mountains and white segment represent Rhone valley.

2.2. Meteorological fields

In this section, we describe the main meteorological patterns at OHP derived from the hourly ICOS-fr datasets at 10m, 50m and 100m AGL on the period of study (07/07/2014 – 02/29/2020).

Regarding synoptic wind patterns, the mean speed is 2.7 ms^{-1}, 3.6 ms^{-1} and 4.9 ms^{-1} at 10, 50 and 100 m AGL at these elevations, the first quartile (25%) is 1.4 ms^{-1}, 2 ms^{-1} and 2.2 ms^{-1}, respectively and the third quartile (75%) is 3.7 ms^{-1}, 6.3 ms^{-1} and 7 ms^{-1}, respectively. The dominant wind sector is the North-West one (NW), which represents 20% of the data on the three levels (Fig.1). About half of wind measured at 100m AGL from the NW have a mean hourly speed higher than 8 ms^{-1} and a maximum speed of 28 ms^{-1}. This dominant wind is endemic of the region and is called 'mistral;' it is created by the corridor made by the Alps on the East side and the Massif Central on the other side. Another regional wind called 'tramontane', formed by the gap between the Massif Central /and the Pyrenees (precisely described in Drobinsky and al 2005 and Jiang Q. and al 2003), is often associated with the mistral because they blow in a similar direction with relatively speed higher than 7 / 8 ms^{-1} (Drobinsky et all 2005). Furthermore, mainly at

50m and 100m, winds coming from the NE sector represent between 10% and 15% of the data with a maximal frequency during winter.

Besides, the area is characterized by local wind patterns. The land/sea breezes process occurs in the southern part of the SUD-PACA region, due to its proximity to the Mediterranean Sea (Delbarre et al. 2005, Drobinsky and al 2006). Within the ESCOMPTE campaign organised in the Marseille area, it was demonstrated that sea breezes can penetrate in land several tens of kilometres from the coast (e.g., Bastin and Drobinsky 2006, Drobinski et al. 2006) but it has not been deeply investigated at the coordinates of OHP. At this site, during summer the South-west (SW) sector becomes more important and represents 15% of the total winds for the three levels (Fig.2). More specifically, between 12h00 and 16h00, south-southwest sector represents more than 40% of wind at the three level (as illustrated in S.1).

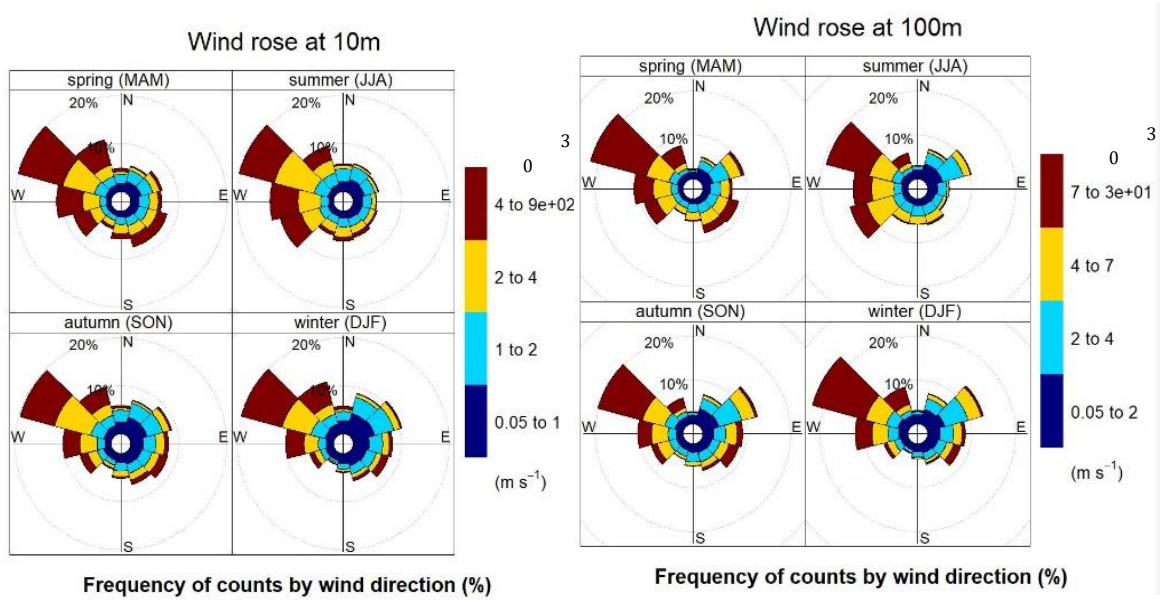


Figure 2: (colors required). Windrose at OHP at 10m AGL (left panel) and 100m AGL (right panel) given by season over the period study (from 26 November 2014 to 29 February 2020). The colours indicate the wind speed values according to the given scale (in ms^{-1}).

The region benefits from a Mediterranean climate with hot dry period during summer and a mild, wet winter. Over the period of study, the temperature ranged from a minimum monthly mean of 2.1 °C in winter at 10m (February 2018) and maximum of 25°C (July 2019) in summer. The summer (winter) mean is about 22 ± 2 °C (6 ± 2°C). Precipitations are not monitored at the station, but relative humidity provides information about the water amount in the atmosphere. The minimal relative humidity monthly mean is during August 2017 with 46.5% and the highest is in November 2018 with 80%. The summer mean is about 56 ± 6 % and the winter mean is 67 ± 6 % at 10m AGL. Temperature means are equal at 10m and 100m AGL and relative humidity mean difference between 10 and 100m AGL is close to 3-5%.

In order to characterize the origin of the air masses arriving at OHP, we calculated backward trajectories using the Hysplit Lagragian model (Draxeler et al. 1998). For this study, the model relies on NCEP reanalysis (with a daily mean resolution and 2.5-degree

latitude x 2.5-degree longitude global grid (144x73)) from the National oceanic and atmospheric administration and the National Center for environmental prediction (NOAA). Seasonal mean backward trajectories were calculated for summer (June, July, and August) and winter (December, January, and February) at 100 m AGL. between 2014 and 2019 every 6 hour over 96h total, then aggregated in order to calculated frequencies showed in fig 3.

Hysplit calculation showed northwest as the dominant sector representing about 50% of total arrival air mass (Fig 3). The geographical origin of the other half depends on the season and of synoptic conditions. In Summer, about 30% of the air masses arrived from the South according to Hysplit and about 21% from the northeast. In winter the other half of winds come from east sector for 30% and west for 20%. Hysplit calculation appeared congruent with wind Rose regarding the dominance of the northwest sector, an impact of the sea in summer with wind coming from south uniquely in summer and the presence of winds from northeast sector arriving at the OHP. Whereas difference and accuracy in the repartition sectors remain between Hysplit reanalysis and Wind roses from observed data due to the large resolution grid (2.5°).

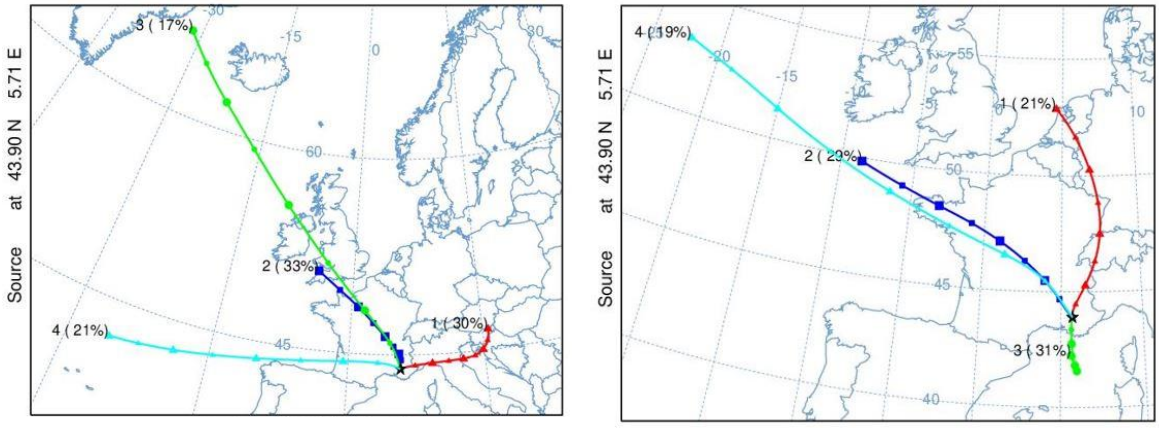


Figure 3: (colors not required). 96h mean back trajectories (and associated frequencies) reaching OHP (100m AGL) over the period of study in winter (left) and in summer (right) from the HYSPLIT model and NCEP data reanalysis (Daily mean resolution with 2.5-degree grid).

2.3. Instrumentation and calibration procedure

The CO_2, CO and CH_4 datasets were collected at a 0,2 Hz frequency and averaged every minute between 07/07/2014 and 02/29/2020 using a cavity ring down spectroscopy analyzer (CRDS) Picarro (G2401 model) at 10, 50 and 100 meters (AGL). Each level is sampled for 20 minutes, alternatively. Due to a technical issue, the data at 50m (AGL) are valid since 29 January 2015 only. Each level is sampled through a Synflex pipe (4.3mm diameter). The automatic ICOS control procedure applies a time correction to take account of the time spend by the air in the volume of the air line (close to 10L for the 100m line) between the time of the sampling and the time of the measurement in the CRDS

analyzer cavity, which represent a correction of about 1.65 minutes. The cavity temperature of the PICARRO analyser is controlled and maintain at 45°C (T0) and the pressure at 140 Torr (P0). In order to protect the cavity of the analyzer, each airline is equipped with a filter (M&C TechGroup) to remove particles larger than 2 µm before air enters the instrument.

The calibration and drift control of the instrument are performed automatically through a rotationnary valve using 6 cylinders qualified on the international World Meteorological Organization (WMO) scales for atmospheric CO_2, CO and CH_4 following the ICOS procedures (Hazan et al. 2016), alternatively with air measurements. These procedures are explained in detail in Conil et al. 2020.

Each night, the datasets are transferred to the ICOS database and then processed according to the ICOS automatic data treatment and quality routines Hazan et al. 2016). Mostly, all data points with |P- P0| > 0,1 Torr and |T -T0| > 0,004 °C are excluded. Furthermore, dead volumes in the setup led to instability in the response of the analyser for less than 5 minutes after switching from one gas line to another. These 5 minutes periods were automatically removed from the datasets. To correct for the superimposition of the species absorption bands monitored in the 1.6 mm wavelength range, a water vapor correction provided by PICARRO is automatically applied on the datasets (Hazan et al. 2016). Finally, the datasets are manually inspected on a regular manner by the station P.I. and flagged for any anomalies (leaks, human respiration during routine operations on the tower…).

The precision and accuracy of the instrument over the period study respect ICOS recommendations reported in Laurent et al. 2017 **Table 3** and fit the WMO GAW compatibility goals perform for CO_2 and CH_4. According to Camille Yver 2015 the precision and the repeatability for the continuous measurements repeatability and the long-term repeatability measurements were calculated. Over period of study the repeatability and the precision are 0,1 (0,02) ppm for CO_2; 0,23 and 0,26 ppb for CH_4 and 4.96 and 0,52 ppb for CO.

In the following study, we use hourly means. Time is given in UTC. Local time at OHP correspond to UTC+2 from April to October and UTC+1 from November to March

2.4. Boundary layer height simulation

The atmospheric boundary layer height was simulated using the WRF-ARW model (Skamarock et al. 2004) forced by ECMWF meteorological fields (ERA reanalysis) at a 2x2 km2 and 1h resolution, on a domain covering about 50 km north of OHP to the bay of Marseille and the east coast of Spain to the east coast of Corsica. Due to some technical and human ressources limitations, we could product a dataset covering the period from 02/11/2015 to 06/05/2019, without the month of January 2018. These data are used to assess the diurnal and seasonal variability of the atmospheric boundary layer height at OHP.

3. Results and discussion

3.1. Timeseries overview

The hourly average concentrations of atmospheric CO_2, CH_4, CO collected at 10m, 50m and 100m (AGL) measured at 4m (AGL) from 07/07/2014 to 02/29/2020 are presented in **Figure 4**. For the three species at 10m and 100m (AGL). The number of valid minute data over the study period for 10m and 100m (AGL) ranges between 480 000 and 490 000 for the three species, representing about 42 000 hourly means. At 50m (AGL), about 450 000 minute data are valid, representing about 36 000 hourly means. The exact numbers of data available for each species and level are listed in Supplementary Material S.2.

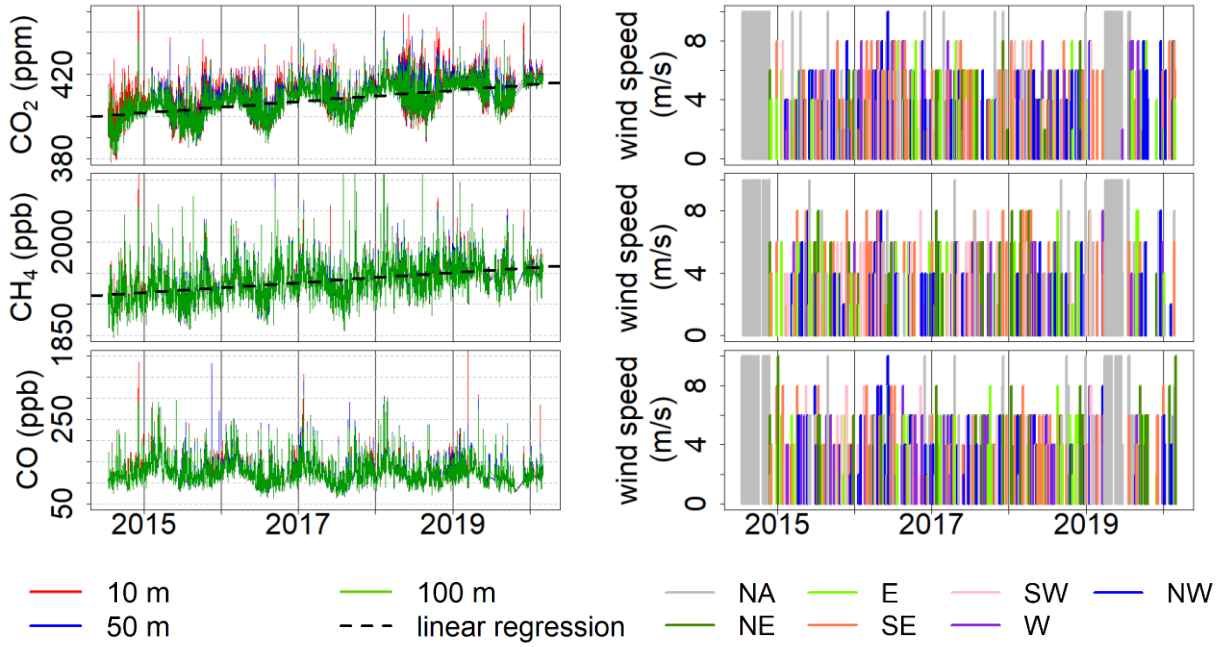


Figure 4: (colors required). Timeseries of atmospheric CO_2, CH_4, CO hourly measurements at 100m (green), 50m (blue) and 10m (red) (AGL) and of atmospheric From July 2014 to February 2020 except for data from 50m which start in January 2015. Bars at the right represents synoptics events occurance, size of the bars represents winds speed categories associated (<2, 2-4, 4-8, >8 ms^{-1}) and each colour represent the main wind sector of an event.

CO_2, CH_4, CO, concentrations reveal an important seasonal pattern. 95% of CO_2 is between 393.1 and 423.5 ppm. CH_4 annual range is close to 100 ppb between 1860 and 1960 ppb. CO_2 and CH_4 pattern have maximal values reached in winter and minimal reached in summer contrary to CO which have low value in winter and high in summer.

All the species presents numerous short periods with high concentrations. During these periods, concentration peaks are often three times higher than the mean monthly

variability (defined as the mean standard deviation of hourly averages for each month) and five time higher for CO. CO highest peaks reach 220 ppb whereas the mean monthly variability is close to 20 ppb. CH_4 and CO_2 highest peaks exceed about 4 times the monthly variability (22 ppb and 4 ppm respectively). The variability of the different species at different time scales and in function of wind conditions is analysed further below.

3.2. Annual growth rates

The annual growth rate of CO_2 and CH_4 was studied before analysing their shorter variations at the seasonal and diurnal scales. The annual growth rate is crucial to monitor average trends of long lifetime species on periods larger than one or more decades. In this study, we analysed the evolution of the annual growth rate of these species over 5 years, and not their trend due to the relative short length of the record (< 10 years).

Firstly, to limit the influence of local emissions, only data collected at 100m AGL were selected. Then, to remove highly polluted data, the Standard deviation method explained by El Yazidi et al. 2018 was applied on the minute data: this first step removed from 2.3 to 3.9% of the data depending on the species and on the measurement's height. Next, the data were hourly averaged and for each hour, the first and third quartiles were calculated. All the data comprised between these two quartiles were retained (Vermeulen et al. 2011). These data were aggregated by day, and then a sliding mean (Roustand et al. 2008) of 365 days was calculated to reduce the impact of seasonal variations. Finally, a linear regression was applied to these datasets to determine the mean annual growth rate, as the coefficient slope of the fit. As in Vermeulen et al. 2011, several filters were tested: (1) taking the lowest hourly daytime mean per day, (2) selecting only the first quartile (25% lowest) of each hour, (3) choosing the data comprised between the 1st and the 3rd quartiles for each hour, and (4) applying the Theilsen function which calculate the robust Sen-Theil slope estimator (Sen et al. 2021) available with R package OpenAir (Carslaw et al. 2012). The results obtained with these four different methods are reported in **Table 1**. The proximity of the tower to potential important biogenic sinks of CO_2 in summer conducted us to the hypothesis that choosing method (1) or the (2) would create a bias related to the interannual variability of biospheric fluxes. As Vermeulen et al. 2011 method (3) based on the selection of the data between the first and the third quartiles was kept limiting the impact of potential strong sources and sinks.

	(1) Minimal hourly mean per day	(2) Data < 25%	(3) Data between 1st and 3rd quartile	(4) Theilsen
CO_2 (ppm)	2.7	2.80	2.7	2.5
CH_4 (ppb)	8.2	7.8	7.9	7.2
CO (ppb)	-1.3	-1.9	-2.0	-2.3

Table 1: Mean annual growth rate over 2015 – 2019 of atmospheric CO_2, CH_4 and CO calculated with the 4 methods explained in the text.

An increase of +2.7 ppm/year is determined. This is concordant with the 2.6 ± 0,09 ppm/year mean growth rate provided by NOAA for the northern hemisphere between 2015 and 2019 (https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gl_gr.html) but a little bit higher than the annual growth rate found at other ICOS sites, e.g. at Cabauw in Holland with 2 ppm/year between 2005 and 2009 (Vermeulen et al. 2011) and at Observatoire pérenne de l'environnement (OPE) station in the East of France with + 2.5 ppm/year between 2011 and 2018 (Conil et al, 2019). The mean growth rate over our period study is little higher than those found in these other studies (Vermeulen et al. 2011, Conil et al. 2019) likely because of the important impact of strong growth years rate 2015 and 2016 coupled with the small number of years. Moreover, the site variability is also explained by geographical differences. Cabauw and OPE station have a temperate oceanic climate with less extreme season contrary to OHP station which has a Mediterranean climat characterize partly by hot and dry summers (Beck et al. 2018). Extreme drought influencing CO_2 emissions by modifying plant response and global carbon cycle (Ramonet et al. 2017, Rodenbeck al 2020, Smith et al. 2020). Besides, as show in Ramonet et al. 2017, interannual variability of atmospheric boundary layer impact the emission footprint of stations. Shalow atmospheric boundary layer height increases footprint of emission on the station, at the OHP, atmospheric boundary layer height observation is not yet available, but it will be interesting in future study to investigate atmospheric boundary layer variability.

Over the period of study, the annual growth rate was very different from one year to the other (**Table 2**). Due to the short record in 2014 (6 months) and in 2020 (2 months), the annual growth rate of these two years was not calculated individually. In 2016, the CO_2 annual growth rate was + 3.68 ppm / years at OHP, which is much stronger than the mean rate observed between 2015 and 2019 on our site. This highest value could be explained by two mechanisms: first, stronger anthropogenic emissions (Cigale inventory, ATMOSUD). In 2016, CO_2 (CH_4) regional anthropogenic emissions were 2.5% (20%) and 1.5% (3%) higher than in 2015 and 2017. Second, an El Niño event occurred in the Winter 2015-2016 (NOAA and Ivakhov and al 2019) and induce increase in CO_2 growth rate (Betts RA. et al. 2018). El Niño events are positively correlated with an increase of the global CO_2 growth rate (Patra et al. 2005, Wang W. and al 2013): for example, an uplift of 1 ppm of the annual mean CO_2 global timeseries was found resulting from El Niño 1983 (Gaudry and al 1986). However, a similar annual growth rate is observed at OHP in 2019, while the El Niño event in 2018-2019 was weaker by far than event in 2015/2016. Regional emissions inventories were not available yet for this year, but one explanation could be the high temperature levels encountered during the Summer 2019. It was the hottest summer of the period of study according to the literature (Oldenborgh et al. 2019, Vautard et al. 2020, https://climate.copernicus.eu/record-breakingtemperatures-june). Unfortunately, meteorological instruments did not record from 08 April 2019 to 30 July 2019 so we cannot compare at the OHP precisely. However, GV Van Oldeborgh et al. 2019 record a highest temperature of two degree compared to the highest values in 1981–2010 in France and explain it by the amplification of the soil moisture drying which amplified temperatures means and extremes. Previous studies showed heat waves induced higher

marine and terrestrial CO_2 emissions which can also partially explain this high rate (e.g., Ramonet et al. 2017, Arias-Ortiz et al. 2018, Gerdol et al. 2008, Ramonet et al. 2020, Smith et al. 2020). Interannual variability of CO_2 growth rate is possibly influenced by interannual variability of meteorological condition, of atmospheric dynamics (as the atmospheric boundary layer height) and annual anthropic emissions.

Over the period of study, the mean CH_4 annual growth rate is 7.85 ± 1.3 ppb/year with a maximal value in 2016 (+12 ppb/year) and a minimum value in 2017 (+3.3 ppb/year). The mean rate at OHP is close to the NOAA global CH_4 growth rate of + 8.2 ± 0,6 ppb/year over the same period (Dlugokencky and Tans, 2020; https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/). Turner et al. 2016 "demonstrate that the problem of attributing methane trends from the current surface observation network, including isotopes, is underdetermined and does not allow unambiguous attribution of decadal trends" this increase can be explained by several factors. Causes of the recent rise since 2007 of atmospheric methane remain not fully understood (Nisbet et al. 2019, Turner et al. 2019) several hypotheses are currently debating in atmospheric community. On one hand a decrease in the oxidation power of the atmosphere due to a decrease of the OH radical which is the main sink of atmospheric CH_4 (Kirschke et al. 2013, Turner et al. 2018) could induced a weaker sink and so the rise of atmospheric CH_4 (Turner et al. 2017 and Rigby et al. 2017). On the other hand, an increase of emissions can also explain this rise. It is important to note that simultaneously to the CH_4 rise, a decrease in global $\delta\,^{13}C_{CH4}$ is observed. Nisbet et al. 2016 and Schaefer et al. 2016 support that an increase of microbial emissions from wetlands and livestock which have strong negative isotopic ratios could explain the actual trend of rising CH_4 and decreasing $\delta\,^{13}C_{CH4}$. Controversely, an increase of emissions from natural gases supported by a rise of ethane of 2.3 [1.8, 2.8] x 10^{-2} ppb. yr^{-1} since 2007, a tracer for oil and gas emissions (Haussman et al. 2016), could also explain the CH_4 rise, but not the isotopic ratio decrease. To explain both trends with a rise of emission from natural gas, a concurrent decrease of a rich ^{13}C source must occurred. Worden et al. in 2017 suggest that the strong rich ^{13}C source concurrent decrease could be biomass burning and fire emissions. It is possible that both changes are indeed occurring. Both microbial and fossil fuel emissions could increase and still explain the isotopic signature decrease and CH_4 increase if microbial isotopic fluxes are higher enough than fossil fuel fluxes or if biomass burning emission are decreasing too. In the PACA region, ATMOSUD inventories found that yearly anthropic CH_4 emissions in the SUD PACA region varies between 2015 and 2018 of about 18%, with maximal amount of CH_4 emit in 2017, which surprisingly correspond to the lower CH_4 annual growth rate (3.3 ppb/year) we found over the period (**Table 2**). Besides, Nisbet et al. 2019 found for populated North area from 30° to 50° that the CH_4 growth "was not led by fossil fuel emissions" which is congruent with the absence of relation observed between the CH_4 annual growth rate and the ATMOSUD inventories. However, Nisbet et al. 2019 found some noticeable episode of growth in 2014 and 2016 with annual growth rate close to 10 ppb which is congruent with our 2016 annual growth rate of 12.2 ppb. They explained these important annual growth rate by annual air temperature warmer but the temperature variation do not match the CH4 annual growth rate. Despite the absence of clear temperature effect to explain 2016 high annual growth rate, Turner et al. 2019 found that ENSO event mostly contributes to the not long-term variability impacting the OH

variability which could be part of explanation for the strong annual growth rate founded in 2016.The lowest annual growth rate of 3.3 ppb found in 2017 remain unexplained. Moreover, as CO_2 annual growth rate variability, the atmospheric dynamics (as the atmospheric boundary layer height variability) should be one of the factors responsible of this strong interannual variability by changing the footprint of emission on the station.

Despite the short lifetime of CO compared to CH_4 and CO_2, we also applied the same method on the CO record of OHP and we obtained a mean rate of – 2 ppb/ year over 2015-2019. Despite the low significance of the regression (R^2 = 0,25), this decrease seems congruent with recent observations in the North Hemisphere (Lowry et al. 2016) resulting of strict emission policies. A longer timeseries of CO measurements at OHP should permit to detect more robustly the regional decrease of atmospheric CO.

Year	CO_2 (ppm/year)	CH_4 (ppb/year)
2015	2.2	7.2
2016	3.7	12.2
2017	2.4	3.3
2018	2.2	9.6
2019	3.8	6.3

Table 2: Annual growth rate of CO_2, CH_4 for each year between 2015 and 2019 at OHP.

3.3. Seasonal cycles

The seasonal cycle of atmospheric CO_2, CH_4, CO, is presented on **Figure 5**. Minute data were aggregated at the hourly scale and then averaged by month. The growth rate of CO_2 and CH_4 was removed from the datasets at the three sampling levels before calculating the means.

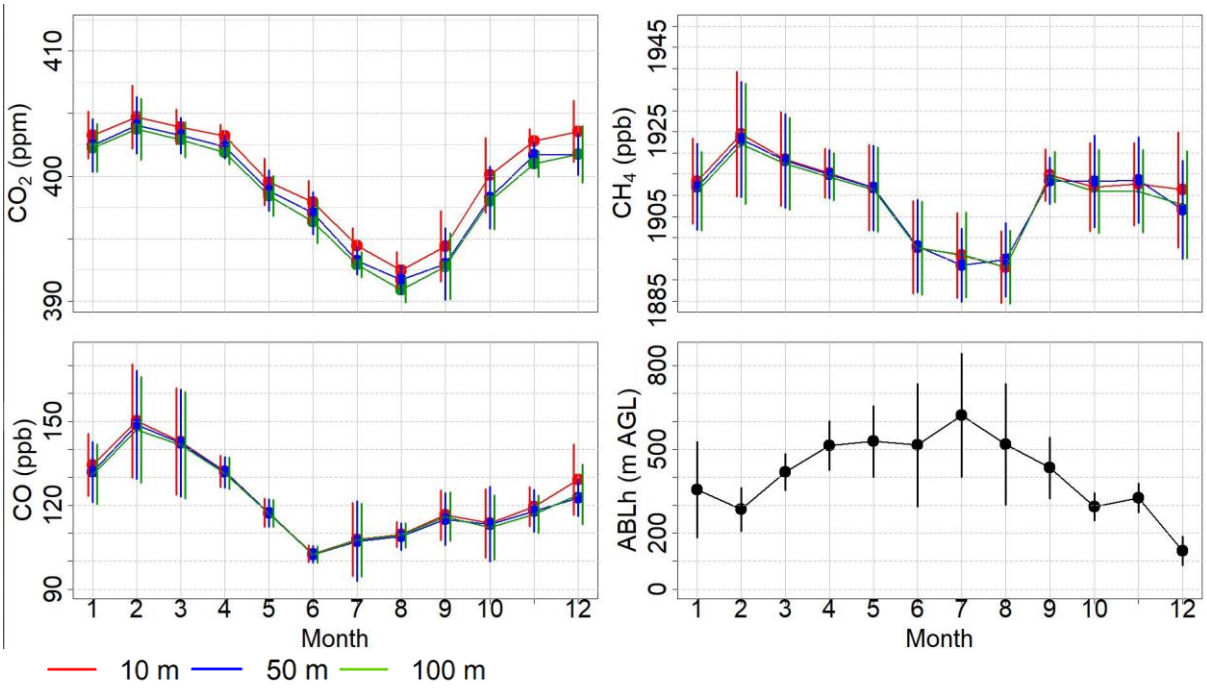


Figure 5: (colors required). Seasonal cycles of CO_2, CH_4, CO at 100m, 50m and 10m and of the atmospheric boundary layer height (ABLh) from our WRF-ECMWF modelling framework. Altitudes are given AGL. The 10m and 100m datasets run from 07/07/2014 to 02/29/2020, and the dataset collected at 50m starts on 29 January 2015. The ABLh dataset covers the period from 02/11/2015 to 06/05/2019 (without January 2018). The bars represent 1-σ of the means.

As expected, (Stanley et al. 2018, Conil et al. 2019) CO_2, CH_4 and CO show higher concentrations in the cold months, and lower concentrations during Summer. The seasonal amplitude of the CO_2 concentration is about 13 ppm with a maximal monthly average of 409.3 ± 2.2 ppm measured at 10m (AGL) in February and a minimal of 396.5 ± 2.4 ppm in August. These variations are partially explained by the atmospheric boundary layer height (ABLh) seasonality which induces a stronger dilution of emitted sources from the surface in Summer than in Winter (560 m AGL on average during summer and 267 m AGL in winter (cf. **Fig.5**). Over the period of study, April has the smallest mean standard deviation with 0,7 ppm while October has the largest one, close to 2.7 ppm. More extreme values are found close to the surface in comparison with the top of the tower because of the higher proximity to sources and sinks. The amplitude of the CO_2 vertical gradient $\Delta V_{[sp]}$ ($\Delta V_{[sp]} = [sp]_{100m} - [sp]_{10m}$ (AGL)) is smaller in winter than in summer and is maximal in May and June (as illustrated in **Fig S.4**). During summer, a strong negative vertical gradient is found with a difference of 5 ppm ± 0,1 between 100m (AGL) and 10m (AGL) due to high CO_2 emissions by plant respiration and the shallow nocturnal boundary layer which is in average lower than 200m during the night (cf. **Fig.6**). In opposite, during daytime in summer, a positive vertical gradient is found with a CO_2 value about 1 ppm ± 0,1 lower at the bottom than at the top induced by the CO_2 uptake by the photosynthesis sink despite a larger atmospheric boundary layer that reaches 1200-1400 m (cf. **Fig.6**). These cyclic variations result from the cumulative effects of the seasonality of the biospheric activity, which induce a local sink of atmospheric CO_2 during spring and

summer and a source in winter (Nasrallah et al. 2003, Miller et al. 2020) and the seasonality of the ABLh, that is higher in Summer than in Winter as it is shown in Fig. 5 and Fig.6 and congruent with literature (Mederios et al. 2005, Koffi et al. 2016, Gu et al. 2020).

The CH_4 seasonal cycle shows an amplitude of about 30 ppb. The maximum occurs in February (1926 ± 12.6 ppb) and the minimum in August (1892.8 ± 10,6 ppb). Similar shape of the CH_4 seasonal cycle is observed in other sites of Europe (Schmidt 2014, Vermeulen 2011, Popa 2010, Fernandez-Duque 2017). The minimal concentrations encountered in summertime are caused by photochemical reactions of methane molecules with hydroxyl radicals (Fernandez-Duque 2017). The vertical gradient $\Delta V_{[sp]}$ ($\Delta V_{[sp]} = [CH_4]_{100m} - [CH_4]_{10m}$ (AGL)) between 10m and 100m (illustrated in Fig S.4) is higher in early winter and close to zero between May and August. Natural CH_4 emissions are higher in winter and autumn in the northern hemisphere and the CH_4 seasonal cycle is directly related to the rate of hydroxyl radical production, which depends on photochemical processes (IPCC 5th 2014). Moreover, according to ATMOSUD inventories, in the vicinity of OHP (~15km around the OHP), there are three main emission sectors of CH_4: animal farming representing about 41% of total emissions, compacted landfill about 38% and residential heating for 15%. Residential heating appears as be the only one with a significant seasonal variation explaining partially higher concentration in winter due to higher emissions coupled as CO_2 concentration to a lower atmospheric boundary layer height (cf. Fig. 5).

The CO seasonal cycle has higher values during winter, especially in February and March, with monthly mean concentrations exceeding 150 ppb. This can be attributed to higher anthropogenic emissions and a smaller atmospheric boundary layer in wintertime (cf. Fig 5.). The lowest monthly mean concentrations occur in June and July (~105 ppb). The CO vertical gradient is the strongest in early Winter, with a maximum difference of 10 ppm ± 0,5. No gradient is observed between April and September. As for CH_4, the CO seasonality is (1) directly linked to the seasonality of his main sink, which is the radical OH: the concentration of this latter depends on sun light and is thus higher in summer than in wintertime; and (2) also controlled by the seasonality of the atmospheric boundary layer height.

3.4. Diurnal cycles

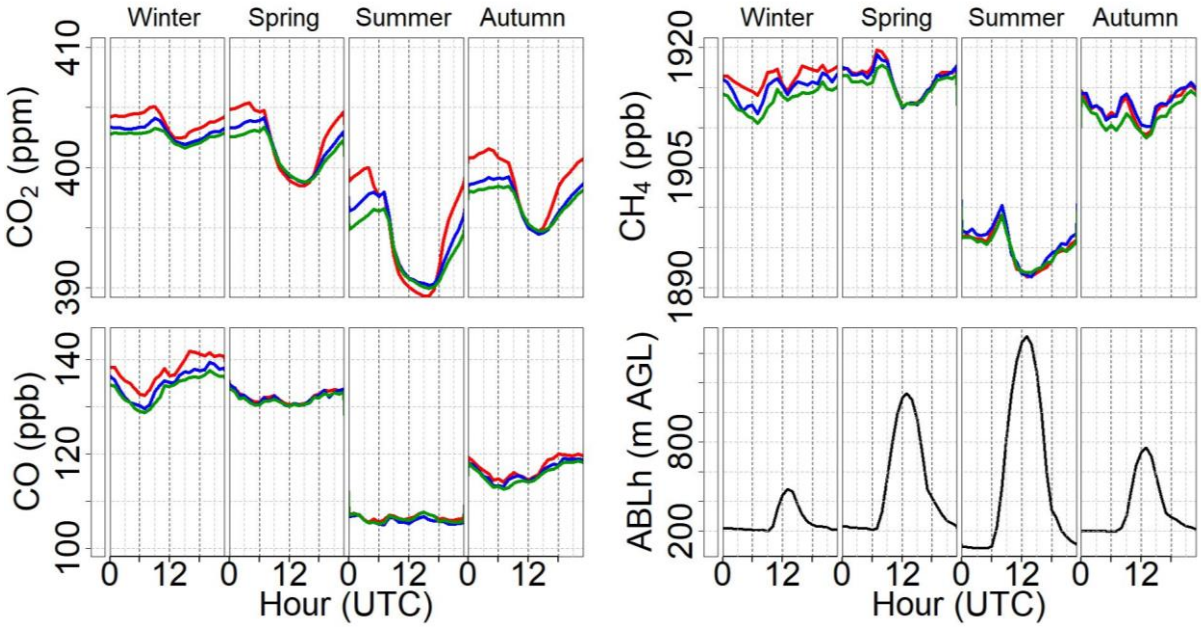


Figure 6: (colors required). Diurnal cycle of atmospheric CO_2, CH_4 and CO at OHP at 100m (green), 50m (blue) and 10m (red) and modelized atmospheric boundary layer height (ABLh) from our WRF-ECMWF modelling framework. The data are averaged from 07/07/2014 to 02/29/2020, except for the data collected at 50m which start on 29 January 2015. Altitude is given AGL. The dataset for the ABLh covers the period from 02/11/2015 to 06/05/2019 (except January 2018).

As for the seasonal cycle, the diurnal cycle of the different species studied here is mainly driven by atmospheric dynamics and biospheric activities but also by human emissions. These factors have different impacts depending on species.

A CO_2 diurnal cycle is observed at each sampling level of the ICOS-Fr OHP tower. its amplitude is higher at 10 m AGL than above, especially in Spring and Summer. Its amplitude depends on the season and varies from 6.0 ± 3.7 ppm in wintertime to 15.9 ± 6.6 ppm in summertime at 10m AGL. CO_2 mean hourly concentrations are higher in night-time than during daytime, because CO_2 emitted by anthropogenic activities and biosphere respiration accumulates into a smaller atmospheric boundary layer (Schmidt et al. 2014). The mean standard deviation of CO_2 is close to 4 ppm (**Fig. S.3**). In winter biogenic CO_2 fluxes from soils are still important and is directly linked with sol temperature (Fang et al. 2016, Doukalianou et al. 2019) if soil temperature stands above 0°C. At OHP, air temperature remains mainly above 0°C even in winter: thus, soil respiration could play an important role on the CO_2 diurnal cycle, even in Winter. As illustrated on **Figure 6**, in wintertime the boundary layer height is close to 200m (AGL) during the night. In the morning, the development of the atmospheric boundary layer (ABL) occurs with sunrise i.e. at 06h00 in Summer and 09h00 UTC in Winter and brings CO_2 at 50m and 100m: this explains the maximum occurring after 09h00 UTC at these levels, visible in winter. CO_2 hourly mean concentrations are the smallest between 12h00 and 18h00 UTC, due to a high well mixed ABL, and photosynthesis activity of local vegetation.

As for CO_2 and CH_4, the CO concentration starts to increase at 07h00 UTC and stops at 11h00 UTC in Winter and 09h00 in Autumn. The CO concentration increases during afternoon (13h00 – 16h00 UTC) close to the surface. The mean interannual variability of the CO diurnal cycle at 10m (AGL) (100m (AGL)) is 25.1±1.5 ppb (23.5±1.3 ppb). The diurnal evolution of the CO vertical gradient during Winter is well correlated with the diurnal cycle of the atmospheric boundary layer height, as already described in the literature (Liu et Lang 2010, Xiang et al. 2019). As for CO_2 and CH_4, higher value close to the surface reflect non negligible sources from human activities (Popa et al. 2010).

At last, in winter and for wind speed lower than 2 ms^{-1}, even after subtracting annual growth rate on CO_2 and CH_4 datasets the diurnal cycle of each species shows some interannual shift as it is illustrated in **Figure 7**. The same interannual variability is visible at 100m (AGL), and only for low wind speed as for the 10 m AGL level. The winter 2019-2020 presents the lowest CO_2 diurnal cycle (402.3 ± 1.1 ppm) contrary to 2017-2018 winter when the mean is 406.3 ± 1.5 ppm with a shift of 4 ppm. For the compared years, the shift for CO diurnal cycle is about 25 ppb and 11 ppb for CH_4 diurnal cycle. Except for the 2015-2016 Winter, which is associated to the lowest CH_4 diurnal cycle, and the 2014-2015 one which is related to atypical and high diurnal cycles for the three species, the CO_2, CO and CH_4 diurnal cycles vary similarly and appeared well correlated with the diurnal cycle of air temperature. One of promising factor influencing this interannual variability of diurnal cycle could be the variability of the atmospheric boundary layer height which is directly linked with the air temperature. Cold years are associated with relative higher diurnal cycle which could be explained by a higher concentration of species in a smaller boundary layer. Indeed, the hottest Winter seasons of our study (2015-2016 and 2019-2020) are associated with the lowest CO and CO_2 diurnal values, and as the opposite, the Winter 2017-2018 is the coolest and the corresponding diurnal cycles are associated with some of the highest values of CO_2 and CO. Local winter emissions are not available for the years of the study and only for 2013, but according to the literature, CO_2 emissions (especially heating) are directly correlated with air temperature and low temperatures reduce the combustion efficiency of engines and increase their CO emissions by a factor 5 to 6 (e.g. Ward et al. 2015, Liu et al. 2012 and Andrew et al. 2004). Carbon isotopic measurements in CO_2, also associated to CO_2 flux measurements, would be interesting to quantify the role of the biogenic and anthropogenic sources. Nevertheless, the analysis of the ratios between CO_2, CO and CH_4 presented in the next section already helps to assess the role of anthropogenic emissions at different spatial scales in Winter.

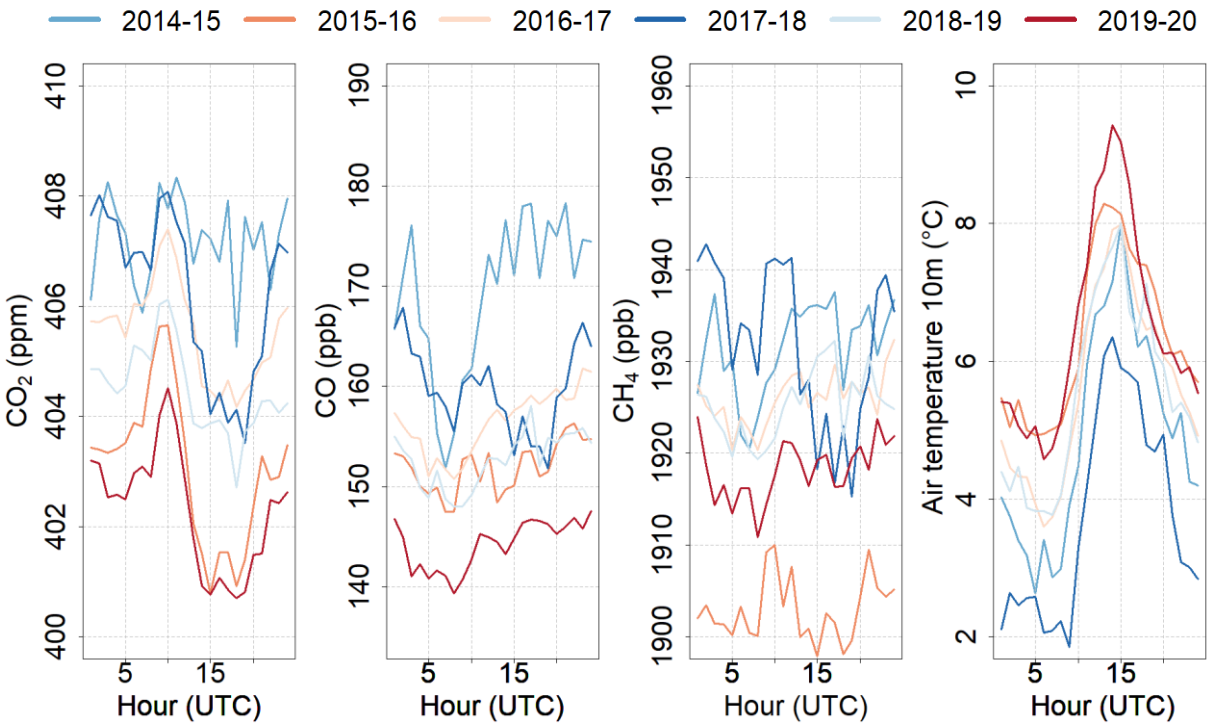


Figure 7: (colors required). Winter diurnal cycle of CO_2, CO and CH_4 for low winds speeds and global air temperature diurnal cycle at 10m (AGL).

3.5. Anthropogenic impact on the OHP station

3.5.1. CO_2, CO and CH_4 correlations

In this section, we investigated the influence of anthropogenic emissions on the timeseries collected at OHP, from the local to the regional (synoptic) scale. We classified the CO_2, CO and CH_4 concentrations in 24 groups according to six wind sectors of 60° each and 4 speed classes (low: 0-2, medium: 2-4, strong: 4-8, and mistral >8 ms^{-1}). Only Winter data were selected, to maximize the impact of emissions. For each group, we be studied the correlation between CO_2, CO and CH_4 using a Spearman correlation test provide by the "stats" R package.

The results are given in **Table 2**. The three species seem well correlated regardless of the wind sector ($R^2 > 0.67$). For strong windspeeds (> 8 ms^{-1}), R^2 was high (>0.8) between the 3 pairs of species but number of data by wind sectors was low so we choose for correlation table to not put them in the table due to the lack of data by sector. For low wind speeds, R^2 is every time higher between CH_4 and CO than between CH_4 and CO_2 and between CO and CO_2. The coefficient of determinations with CO_2 are the lowest of all values given in Table 2: this may be explained by the small biospheric activity persisting during wintertime. The significative correlation between the pairs of species in winter are mainly due to a low ABL height (**Fig. 6**), weak sunlight inducing reduced photochemical

sinks for CO and CH_4, low biospheric activities inducing a reduced source and sink of CO_2 and higher anthropogenic emissions in that season (Xueref Remy et al. 2018, Conil et al. 2019). As a precaution, we also calculated the coefficients of determination between the pairs of atmospheric species for the summer period: congruent with former studies (e.g., Satar et al. 2016, Conil et al. 2019) we found no strong correlation between the three species in summertime. During the warm period, drivers and emissions are different than in the cold months, as the natural biospheric contribution controls much more the CO_2 concentration than in Winter. Despite, we found a certain correlation in Summer for wind speed < 4 ms^{-1} between CO and CH_4 ($R^2 \sim 0,5$), which could originate from their common photochemical sink in Summer.

Wind speed : 0 - 2 ms^{-1}							
Wind sector	N-NE	E	SE-S	S-SW	W	NW-N	All directions
(CH_4, - CO_2)	0.748	0.720	0.719	0.689	0.770	0.770	0.734
(CO, CO_2)	0.686	0.696	0.678	0.649	0.709	0.714	0.685
(CH_4, CO)	0.817	0.835	0.829	0.809	0.826	0.810	0.822
Wind speed : 2 - 4 ms^{-1}							
Wind sector	N-NE	E	SE-S	S-SW	W	NW-N	All directions
(CH_4, CO_2)	0.739	0.731	0.794	0.729	0.775	0.827	0.774
(CO, CO_2)	0.713	0.719	0.749	0.672	0.723	0.826	0.724
(CH_4, CO)	0.761	0.800	0.808	0.802	0.822	0.848	0.808
Wind speed : > 4 ms^{-1}							
Wind sector	N-NE	E	SE-S	S-SW	W	NW-N	All directions
(CH_4, CO_2)	0.911	0.871	0.840	0.727	0.733	0.837	0.808
(CO, CO_2)	0.914	0.878	0.767	0.551	0.755	0.841	0.804
(CH_4, CO)	0.880	0.928	0.802	0.778	0.806	0.826	0.822

Table 3: Coefficient of determination (R^2) between pairs of species measured at 10m (AGL) in function of wind sector (60° each) and windspeed classification during Winter (December, January, February).

In order to quantify the impact of local to regional anthropogenic emissions on atmospheric CO_2, CO and CH_4 at OHP, we defined impacted hours as every hour showing a concentration higher than one standard deviation added to the median diurnal cycle of each month averaged over the entire period of study. Indeed, we tried several methods to define a proper threshold, using the mean diurnal cycle, or moving windows. It appears than the definition that we retained is the best trade-off to detect short events of a few hours and long events of several days, as it keeps any linear relationship existing between different species. An illustration of the results obtained with the different methods tested is available in Supplementary Material **S.5**.

Using the selected method, our analysis shows that between July 2014 and February 2020, for each species and for each sampling level of the OHP ICOS tower (10m, 50m and 100m AGL), the number of impacted hours represents between 14% and 20% of the total dataset (cf. **Table 5**).

3.5.2. Impact of synoptic events

Here, we assessed how regional anthropogenic emissions influence the OHP station by being transported as an anthropogenic plume to the site through synoptic meteorological conditions and lasting a few hours to a few days. We consider a "period" of the timeseries as being "impacted" by such a plume if at least 3 consecutive hours of the data are higher than the threshold defines in **Section 3.5.1**. We consider as the same event two consecutives "impacted period" if the delay between those was lower than 6 hours, to consider atmospheric boundary layer dynamics. By performing this analysis on the CO_2, CO, CH_4 hourly timeseries for the whole period of study, we detected between 347 and 523 independent events regarding the species and the level of measurements of the OHP ICOS tower. The median duration of these events ranges between 7h for CO_2 and 11h for CH_4 (**Table 5**). **Table 4** gives descriptive statistics on these events for each species and each level. The strongest event (illustrated in **Fig. S.6**) recorded for CO_2, CH_4 and Co-occurred early December 2014 and lasted three days from 6 to 8 December with a maximal (mean) increase of concentration recorded at 100m (AGL), reaching 31.8 (21.2) ppm, 142.7 (101.4) ppb and 165.3 (110,7) ppb above the median of the monthly diurnal cycle. Plotting 96h back trajectories from the Hysplit model, we found that the air mass came from the Grenoble area, which is highly urbanized and industrialized. We assumed that the relatively lower number of anthropogenic synoptic events detected at 50m for CO_2, CO and CH_4 are due to the 6 months shorter time series available at 50m (**see Section 2.3**).

Species (Alt AGL)	CO_2 10m	CO_2 50m	CO_2 100m	CH_4 10m	CH_4 50m	CH_4 100m	CO 10m	CO 50m	CO 100m
Number of events	523	448	510	379	347	377	422	395	423
% Of data	14.83	12.45	14.79	15.87	13.54	15.51	17.29	14.80	17.11
Median duration (h)	7	7	7	11	10	11	10	10	10
Maximal duration (h)	91	83	93	100	90	108	116	92	168
Median of all average amplitude (ppm / ppb)	4.70	4.37	4.07	24.48	24.44	24.14	25.09	24.21	23.53
highest average amplitude (ppm / ppb)	25.15	14.55	19.59	116.52	97.75	111.58	128.41	79.34	11360

Table 4: Descriptive statistics of the anthropogenic synoptic events for CO_2, CH_4, CO at the three levels of the OHP ICOS tower. Amplitudes are given in ppm for CO_2 and in ppb for the other species.

At 10m (AGL), almost every event has mean wind speed lower than 4 ms^{-1} Impacted hours at 10m (AGL) with slow winds represent 80% of the total. Slow winds have already been identified as a main factor explaining high concentrations of greenhouse gases (Idso et al. 2002, Xueref et al. 2018). Most of these events are encountered during night-time or/and wintertime. The small and stable boundary layer height occurring in Winter and at night is described in many studies (Fujitani et al. 1967, Koffi et al. 2016, Liu et al. 2020, Bakas et al. 2020) and is favourable to greenhouse gases and pollutants accumulation (e.g., Xueref et al, 2018, Xiang et al. 2019) close to the surface. Small values of the boundary layer height at night and during wintertime at OHP is comforted by WRF model outputs of this parameter (**Fig. 6**). Based on windspeed, we can assume that events at 10m (AGL) are mainly due to stable meteorological conditions inducing surface accumulation speed lower than 4 ms^{-1} represent 80% of the events at 10m (AGL) and about 50% of event recorded a 100m (AGL). The other half at 100m (AGL) corresponds to windspeeds higher than 4 ms^{-1} and may indicate arrivals of polluted air masses from dense urbanized and/or industrialized areas. Although no significative pattern appears on CO_2, CO and CH_4 impacted hours along the day.

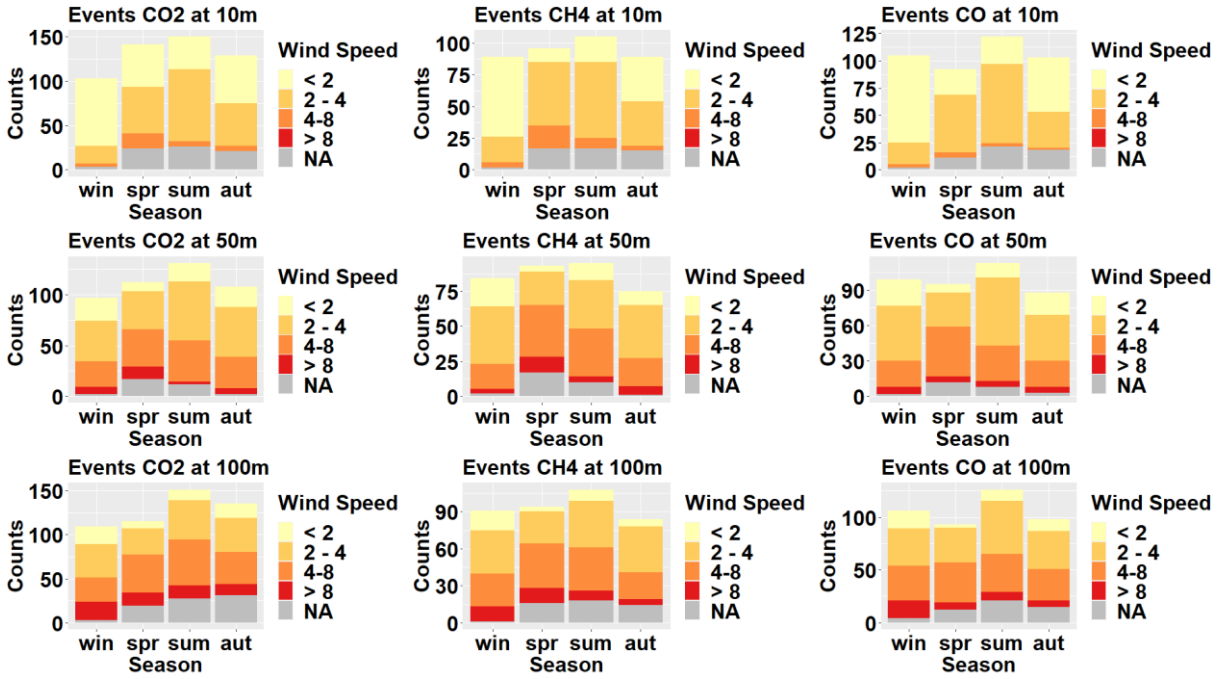


Figure 8: (colors required). Synoptics events of CO_2, CH_4 and CO (at 10m, 50m and 100m AGL) distributed by season and wind speed in m/s.

The distribution of the synoptic anthropogenic events by wind sector is given in Supplementary Material **S.7a**. The West sector (240 – 300°) is associated with the highest number of events (more than 25 % for all species). The West and North-West sectors correspond to the Rhone Valley, which is highly industrialized, and that has already been demonstrated to be a source of atmospheric pollutants for OHP (Belviso et al. 2016). The South-West sector (180-240°), which includes the Aix-Marseille-Provence metropolis represents less than 10% of all events for CO_2 and CH_4 at the three ICOS tower levels (**Fig. S.7b**). This could be explained by the wind distribution pattern at OHP, where winds from the South-West sector are the less occurrent. Back trajectories computed from the HYSPLIT model for several events showed arrivals of air masses at OHP during synoptic events from several urbanized/industrialized areas such as Avignon, Lyon, Grenoble, and Aix Marseille metropolis. As an example, **Figure 9** show a synoptic event that occurred from 14 October 2020 to 17 October 2020 which brought high concentrations of CO_2, CO, to OHP from the Aix-Marseille-Provence metropolis area. During this event CO_2 at 100m (AGL) was in average (maximum) higher of 3.3 ± 4.6 ppm (14.6) than the monthly mean diurnal cycle, CH_4 was higher by 59.6 ± 26.2 (97.9) ppb and CO was higher by 49.9 ± 30.4 (96.9) ppb.

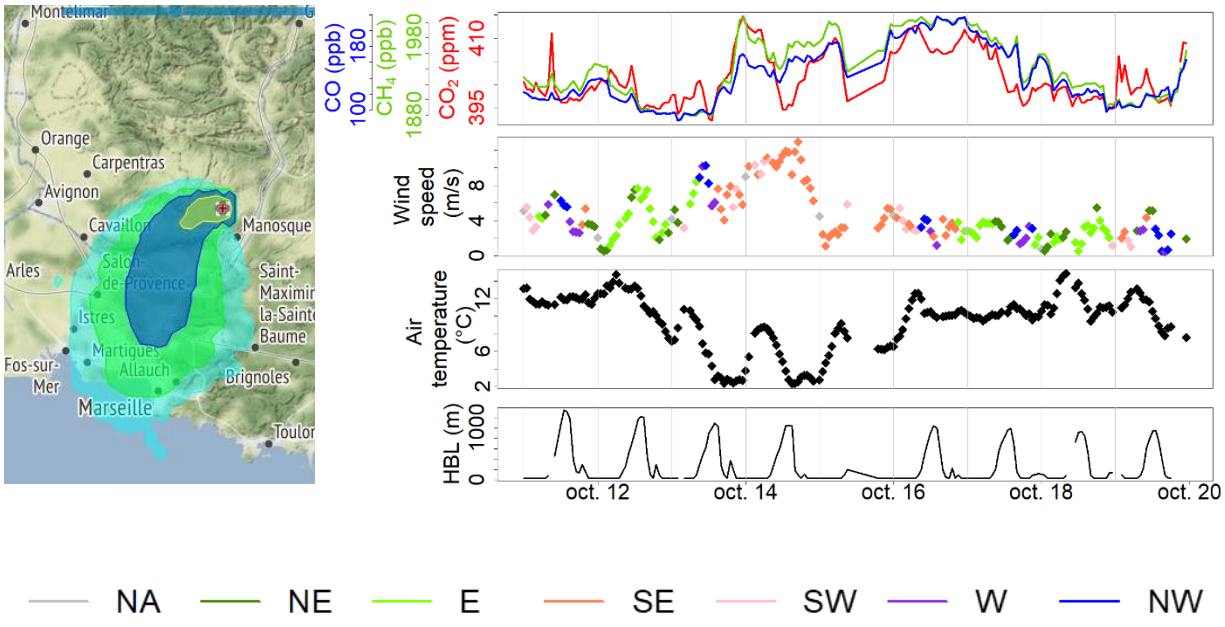


Figure 9: (colors required). Left: Atmospheric CO_2 (red), CH_4 (green) and CO (blue) concentrations at 100m (AGL), during a synoptic event observed on 14 October 2015 at OHP. Right: 48h back dispersion plume from the HYSPLIT model using winds from GDAS archive at a resolution of 0,5 degree and 3 h resolution, starting on 15 October at 18 h UTC.

3.5.3. Impact of local emissions

Finally, to identify the impact of punctual local emissions such as traffic peaks on atmospheric CO_2, CO and CH_4 concentrations at OHP, we focused on isolated impacted hours recorded close to the ground at 10m (AGL), for wind speed lower than 2 ms^{-1}. We excluded hours associated with synoptics events to avoid long term mixing. This selection based on wind speed and duration of high concentration allowed us to reduce the footprint of the data within a radius of 20 km, and to avoid long term transport i.e., longer than 3 hours. As an independent estimate of our results, we also applied another selection method on the datasets, described in El Yazidi et al. 2018 and based on the standard deviation of the data over a moving window of one week. On ours CO_2 CH_4 CO datasets at 10m (AGL) the mean standard deviation over one week is 1.7 ppb, 6.54 ppb and 5.92 ppb, respectively. Both methods gave consistent results, which lead to the estimation that less than 5% of data are impacted by local sources. The main statistics of these data are summarized in **Table 5**. *

Species (at 10m AGL)	CO_2	CH_4	CO
Number of hours	1293	684	870
% Of selected data with our method	3.1	1.6	2.1
% Of selected data with El Yazidi method	2.6	2.6	3.8
Median mean amplitude (ppm for CO_2/ ppb for CO and CH_4)	5	25.3	23.2
Highest mean amplitude (ppm for CO_2 / ppb for CO and CH_4)	32.4	362.6	202.9

Table 5: Descriptive statistics on the locally short-term impacted hours of the datasets collected at 10m AGL for CO_2, CH_4 and CO.

The North-East, East, and South-East sectors represent 71% of the local impacted hours. Along daytime, we notice that the locally impacted hours show specific patterns regarding the predominant wind sector (illustrated for CO on **Fig. 10**). Impacted hours associated with winds from the North occur mainly during night-time and could be reflecting the accumulation of residential emissions in the shallow nocturnal stable boundary layer. Whereas locally impacted hours associated to winds blowing from East and South-East are more frequent the morning and the early afternoon (7h-14h UTC) and could be related to emissions from traffic on the A51 highway and from several cities, such as Manosque located ~15 km further in the South-East. The variability of locally impacted hours of fine Particulate Matter with daily wind patterns follow the one described previously for CO_2, CH_4 and CO. This similar behaviour indicates that CO_2, CO and CH_4 impacted hours are rather due to anthropic emissions as traffic or residential heating, which are also associated with PM emissions (Liu et al. 2020), than to biospheric fluxes.

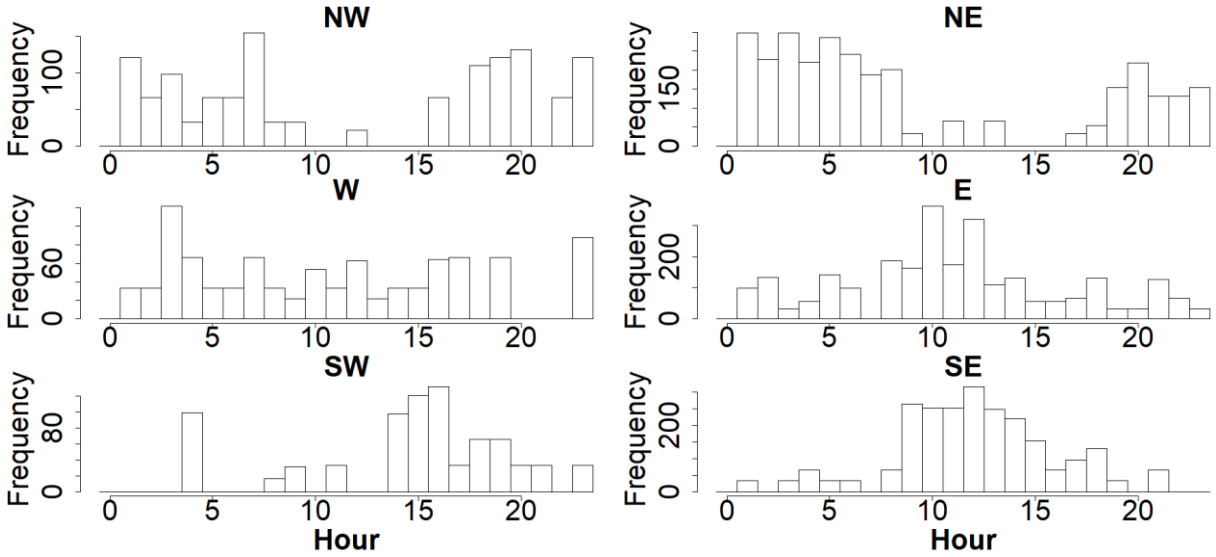


Figure 10: (color not required). Density of locally impacted hours of CO, recorded at 10m AGL on the OHP ICOS tower, and corresponding to wind speed lower than 2 ms^{-1}, in function of daytime and by wind sector.

The calculation of the ratios between the enhancements called Δ of two different species X and Y above the thresholds defined above can help identifying the sources of emissions (e.g., Xueref-Remy et al. 2011, Popa et al. 2014, Ammoura et al. 2016) which impact locally the hourly concentrations. We thus calculated the different combinations of ΔX/ΔY ratios between CO_2, CO and CH_4 for each hour. Using a scatterplot, we use a linear fit applied to a ΔY vs ΔX plot. ΔX (respectively ΔY) is defined as the X (resp. Y) locally impacted hour concentration minus the corresponding hourly mean value of the monthly median cycle. The slope of the line represents the so-called "enhancement ratio." We chose to focus minute data when ΔX and ΔY were correlated with a R^2 coefficient greater than 0.5 and a P value less than 0.05 for the entire hour. The results are given in **Table 6** according to the different wind sectors.

Wind sector	ΔCO/Δ CO_2	Δ CH_4/ΔCO	ΔCH_4/ΔCO_2	Nb of minutes selecte
NW	4.37 ± 0.11 ***	0.98 ± 0.04 **	3.62 ± 0.09 ***	814
NE	3.63 ± 0.17 *	0.58 ± 0.03 *	4.42 ± 0.14 **	1668
W	3.23 ± 0.16 **	1.06 ± 0.04 ***	2.79 ± 0.11 **	660
E	4.10 ± 0.15 **	0.77 ± 0.03 ***	3.96 ± 0.11 **	1086
SW	3.54 ± 0.21 **	0.86 ± 0.04 ***	3.41 ± 0.17 **	538
SE	3.32 ± 0.23	0.58 ± 0.04	3.97 ± 0.16 *	1421

Table 6: OHP enhancement ratios ΔCO/Δ CO_2, ΔCO/Δ CH_4 and Δ CH_4/Δ CO_2 in winter at 10m (AGL) for low wind speed using minute data (indicated in column 5) when the hour correlation between CO_2, CH_4 and CO two by two have a R^2 coefficient greater than 0,5 and a P value less than 0,05. Correlation with *** have a $R^2 \geq 0,8$; ** $R^2 \geq 0,7$; * $R^2 \geq 0,5$.

	Sector	ΔCO/Δ CO_2	Δ CH_4/ΔCO	Δ CH_4 / Δ CO_2
Ammoura et al. 2014	Traffic (fluent)	5.68 ± 2.43		
	Traffic (congested)	8.44 ± 0.45		
Popa et al. 2014	Traffic	4.15 ±0.34		
Buchholtz et al. 2016	Urban	8.26 - 25.2	2.2 - 13	19 - 61
Turnbull et al. 2015	Urban	7		
Bares R et al. 2017	Urban	7.38		
SECTEN 2017 national	Total	7.68	0.86	6.59
	Domestic	25.63	0.12	3.07
	Traffic	2.57	0.01	0.04
SECTEN 2013 national	Total	8.77	0.73	6.43
	Domestic	26.50	0.11	2.81
	Traffic	3.55	0.01	0.05
ATMOSUD 2017 régional	Total	5.86	0.47	2.77
	Domestic	15.76	0.07	1.05
	Traffic	2.43	0.01	0.04
ATMOSUD 2013 regional	Total	5.92	0.40	2.37
	Domestic	12.44	0.07	0.87
	Traffic	4.00	0.01	0.05
ATMOSUD 2013 12 km around OHP	Total	11.09	0.19	1.52
	Domestic	24.14	0.05	1.18
	Traffic	3.24	0.01	0.02

Table 7: enhancement ratio for CO_2, CO and CH_4 from inventories and literature for anthropogenic emissions. ΔCO/Δ CO_2 and Δ CH_4 / Δ CO_2 ratio are à 1/1000 ratio whereas Δ CH_4/ΔCO is a 1/1 ratio.

In the next paragraph observed ratio form literature and OHP station are given with a 1/1000 mass fraction ratio: ppb/ppm for ΔCO/Δ CO_2 and Δ CH_4/Δ CO_2, in ppb/ppb for ΔCO/Δ CH_4, these are directly comparable with SECTEN and ATMOSUD Inventories which give emissions in kg for the three species and are reported in **Table 7**. We found a positive correlation between ΔCO (ppb) and Δ CO_2 (ppm) with a mean ratio of 3.72 ± 0,06, ranging from 3.23 ± 0,16 to 4.37 ± 0,11. These values are consistent with the ones given in the literature. In studies dedicated to traffic, a ΔCO/Δ CO_2 ratio of 5.6+-2.43 (8.4 ± 0,45) was determined from observations for fluent (congested) traffic in Paris, France (Ammoura et al. 2014) and a ΔCO/Δ CO_2 ratio of 4.15 ± 0,34 in Islisberg, Switzerland (Popa et al. 2014) for fluent traffic. Emission inventories estimate a similar range of CO/CO_2 ratio for traffic emissions: at the national level, the SECTEN 2017 inventory gives a CO/CO_2 ratio of 2.57, while at the regional scale, the ATMOSUD 2017 inventory provides a CO/ CO_2 ratio of 2.43. For the year 2013, ATMOSUD provided an emissions inventory for the whole SUD-PACA region at a spatial resolution of 3 km for each month of the year. Using

this inventory, we aggregated CO_2 and CO emissions in winter in a 40 km-side square centred on the OHP site. A mean CO/ CO_2 ratio of 11.09 was calculated, which is much higher than the enhancement ratio observed at OHP. Indeed, the local ATMOSUD 2013 winter inventories provides CO/ CO_2 ratios of 3.25 and 23.34 for domestic heating. At OHP, the mean ratio observed is 3.7. It indicates that local emissions impacting OHP are dominated by the traffic sector because we never observe a $\Delta CO/\Delta CO_2 > 5$. Whereas average emissions ratio for wintertime provided by the literature and by inventories are much higher (R.R. Buchholz et al. 2016: 8.26-25.2, Turnbull et al. 2015: 7, Bares et al. 2017: 7.38, local 2013 ATMOSUD inventory: 11.09). Residential heating emissions ratio provided by inventories are close to 24 (Local and regional ATMOSUD inventories and national SECTEN inventories). Whereas, regarding the temporal variation of this ratio, we observed lower ratios close to 2.8 during the night between 02h00 (UTC) and 04h00 (UTC) than during the day, which is characterized by ratios higher than 4.5. Assuming that local traffic close to the OHP is relatively low during the night, this value could illustrate an improvement of efficiency in heating devices, as it been described in the literature (Ammoura et al. 2016, Popa et al. 2014). Indeed, the CO/ CO_2 enhancement ratio from traffic and domestic emissions has been decreasing since several years because of significant technological improvements in combustion efficiency. The higher global ratios provided by local inventories could be explained by an overestimation of local CO emissions related to heating emissions.

$\Delta CH_4/\Delta CO$ ratios inferred from the OHP timeseries range from 0,88 to 1,86. For wintertime, the ATMOSUD local inventory of 2013 provides a CH_4/CO ratio close to 0,19, which is lower than the ratios provided by the 2017 annual national inventory (SECTEN, 0,88) and regional inventory (ATMOSUD, 0,47).

Moreover, the $\Delta CH_4/\Delta CO_2$ ratio measured at OHP ranges between 2.7 and 4.42, with higher values when winds blow from the East. The 2013 ATMOSUD local inventory provides for wintertime a lower ratio of 1.51. By contrast, the ATMOSUD regional inventories for 2013 and 2017 provide an annual ratio of 2.3 and 2.7, respectively. The SECTEN national inventory delivered an annual $\Delta CH_4/\Delta CO_2$ ratio of 6.4 (6.6) for 2013 (2017). According to Lin et al. 2015 and references therein, $\Delta CH_4/\Delta CO$ ratio > 0,3 in wintertime are in the range of ratios indicatives urban / industrial sources. There are too high to be explained by biomass/biofuel burning which is lower than 0,3 (Andreae et al. 2001, Muhle et al. 2002) which indicates impact of fossil fuel emission. Furthermore, several studies (e.g., Mckain et al. 2015, Boothroyd et al. 2018, Xueref Remy et al. 2020), demonstrated that leaks from natural gas storage sites and distribution networks can lead to important release of methane in atmosphere. At OHP, this CH_4 enrichment could be explained by an additional CH_4 emissions from a potential gas storage site located at 10 km from the station or from the close cities. Regarding wind rose pattern (Fig S.8) a CO and CH_4 concentration at 10m (AGL) are higher with CH_4 concentration reaching 1980 ppb and CO concentration close to 170 ppb when winds come from the Northeast. As we explained previously north is associated with residential emissions from heating. Lower ratio from local inventories could reflect an underestimation of CH_4 emissions from such missing sources and from residential heating. Regarding the emission categories listed in the ATMOSUD local inventory, we noticed that the gas storage and distribution one are not present.

Due to three level alternance measurements and quality process which does not consider five first minutes of each record, we only have 15 minute per hour at 10m, after the data selection on wind speed and correlation of the three species, we retain above 300 independents hours. This number is not enough to establish a significant variability of the ratios per hour, year, or winds sectors, and to clearly separate the influence of traffic emissions from residential heating ones or from other local sources at these spatio-temporal scales. Complement tracers or proxies and longer time series are needed to go further in this investigation with robust statistics. Black carbon data for tracing wood burning for residential heating, NOx measurements as a proxy of traffic, as well as carbon isotopes data to distinguish different combustion sources could provide the complement of information needed. Besides, emission estimates delivered by the inventory at the regional and national scales were available for the entire year and not for Winter, and the local inventory of 2017 were not available during this study; it would be interesting in the future to compare the observed ratios with the data from the 2017 local inventory, and, to compare them with the data from the regional and national inventories for winter only, whenever possible.

3.5.4. Natural vs anthropogenic contributions at OHP

Figure 11 shows the timeseries before (red) and after (green) applying the filter defined in section 3.5.1 on the CO_2, CH_4 and CO data measured at 100m (agl). Including all synoptic events and local emissions, the total contaminated hours represent about than 30% of the data. The differences between the filtered and the non-filtered timeseries range from 1 to 5 ppm for CO_2, and from 10 to 15 ppb for CH_4 and CO. These difference from filtered and non-filtered data represents above 1.25, 0,52 and 7.7% of CO_2, CH_4 and CO signals at the OHP station. This percentage varies with the wind direction (illustrated in **Fig. S.9**), the highest differences between the non-filtered and the filtered datasets being associated with West and North-West winds. As illustrated in Section 3.5.1, West and North-West sectors are related to numerous and strong synoptic events from the Rhône valley and Lyon/Grenoble areas and residential emission especially in winter, which explains a stronger anthropic impact from these sectors. The southwest sector is associated with strong emissions from the Aix-en-Provence city and the Berre lake industries (about 60-80 km), which are especially visible on the CO dataset during the afternoon and the evening (due to the time of traveling to OHP), inducing CO concentration higher of about 20 ppb (about 160 ppb in winter and 110-120 ppb in summer at 10m AGL, cf. **Fig S.10**) compared to the average of CO recorded the afternoon and evening of each season (summer : 108.43 ± 20,1 ppb and winter : 141.2 ± 32.3 ppb) .The CO_2 dataset does not show such increase of concentration, probably due to the biospheric sink induced by the vegetation surrounding OHP (cf **Fig S.11**). Concentrations of CH_4 close to 1900 ppb are associated to the southwest sector in summer from 12h00 to 19h00 (cf. **Fig S.11**) compared to an average of 1893.2 ± 21.3. Sea breezes, which are south-westerly winds (illustrated in **Fig 2 and 3**), are therefore mainly associated to higher CO concentrations.

Some spikes remain on the CO timeseries even after the filtering. The high and fast variability of CO makes it difficult to find the best method to perfectly filter CO anthropogenized data points: we have tested several thresholds as illustrated on **Fig. S4** and although we consider our method to be suitable to this study, more specific tests should be done in future studies to improve the data selection of CO at the OHP station.

After applying the filter, the 3 species concentrations do not show significant variability regarding wind sector and level measurements (All of the value are reported in **Table S.12**). Whereas, the maximal difference between mean concentration regarding the wind sector are 6 ppm for CO_2 with a standard deviation close to 5 ppm regarding wind sector, the difference for CH_4 and CO are about 2 ppb and 6 ppb respectively with a standard deviation close to 20 ppb for both. CO_2 mean concentration associated with Southwest winds are close to 393.8 ppm and whereas when winds come from Northeast and East, there are close to 399.2 ppm. No difference is presented on CH_4 concentrations regarding wind sector and for CO concentration, only mean concentrations from NW sector are lower than 5 ppb compared to other which are associated with CO concentration close to 119 ppb, but the standard deviation is close to 20 ppb so the difference between sector are not quite significant.

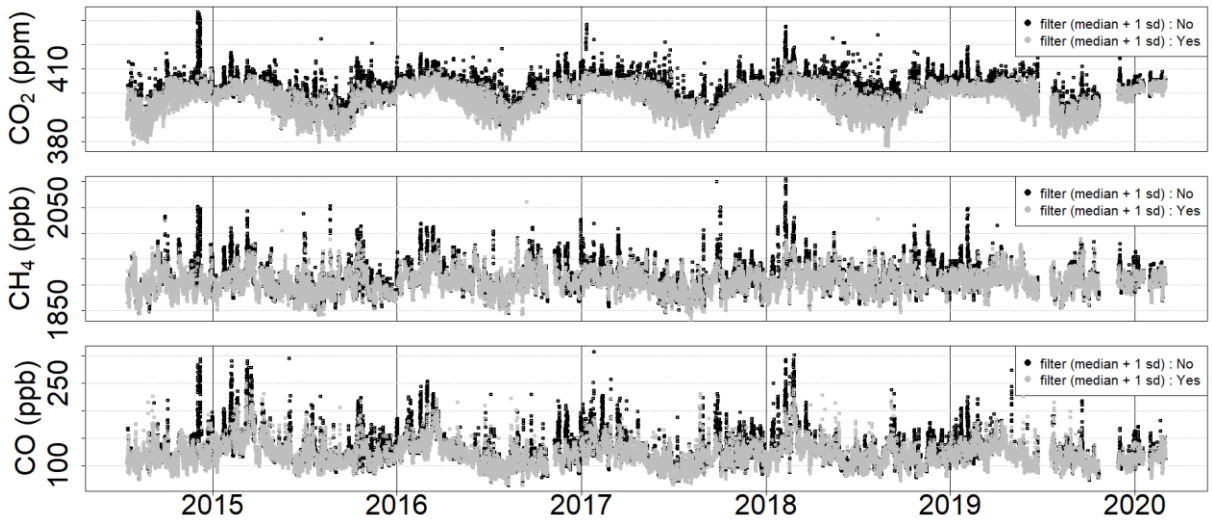


Figure 11: (colors not required). Atmospheric CO_2 (top), CH_4 (center) and CO (bottom) timeseries measured at 100m (AGL) before (black) and after (grey) the data filtering process described in Section 3.5.1.

Conclusion

In this paper, we analysed the atmospheric in-situ data collected at OHP, one of the ICOS-France atmospheric greenhouse gases network stations located in a rural area in south-eastern France, from the 07/07/2014 to the 02/29/2020. The OHP 100m tall tower recorded CO_2, CH_4 and CO at 10m,50m and 100m (AGL) continuously, as well as meteorological parameters. The measurements and calibration process follow the ICOS specifications and are linked to the WMO-GAW international scale.

The mean annual growth rate of CO_2 (CH_4) observed at OHP was close to 2.7 ppm/year (7.8 ppb/year) and was found to be congruent with the Mauna Loa station and other ICOS

stations ones, despite some interannual variations mainly driven by the variability of regional emissions, variability of natural sources and sinks and the variability of atmospheric dynamic and meteorologic conditions.

Typical seasonal variations were found at the three levels, with higher concentrations at the bottom. A seasonal amplitude of 13 ppm, 30 ppb and 45 ppb are found for CO_2, CH_4 and CO, respectively. The maximal vertical gradients are 5 ppm ± 0,1, 6 ppb ± 0,5 and 10 ppb ± 0,5, respectively, and are lower than at other ICOS rural stations (Vermeulen et al. 2011, Schmidt et al. 2014), which can be explained by the higher altitude of OHP, 650m above the sea level (ASL). The seasonal cycle is mainly driven by the annual atmospheric dynamic, the annual vegetation cycle which represent a sink or a source for CO_2 and CH_4 and finally by seasonal variability of anthropic emissions which are higher in winter due to lower temperature inducing more residential heating.

All the species show a diurnal cycle mainly driven by atmospheric boundary layer dynamics, but also by local anthropogenic sources and wind direction/speed. Strong correlations between species (R^2 between 0,67 and 0,91) have been identified in Winter, whereas no significant correlation was found during Summer congruent with Satar et al. 2016. Above 16% of the hourly data has been identified as impacted by anthropic emissions, but less than 5% are due to local short-term sources. A mean CO/ CO_2 ratio of 3.72 ± 0,06 ppb/ppm was found for local sources from the observations (0,8 ± 0,2 ppb/ppm for CH_4/CO). According to the literature and local, regional, and national inventories, these ratios reflect an anthropogenic impact on the OHP station mostly from traffic and residential heating. Whereas the observed enhancements ratios and the comparison with national and literature ratio allow us to assume that 2013 ATMOSUD inventories seems overestimate CO emission from residential heating device around the OHP. For each species, more than 450 synoptics events (representing above 13% of the data), lasting a few hours to 2-3 days, have been identified 80% of these events were associated with stable synoptic meteorological conditions and low wind speeds (especially in Winter or during night-time) favourable to the accumulation of anthropogenic emissions in a shallow boundary layer. Some direct arrivals of human contaminated air masses associated with higher wind speed have been identified from the Rhône valley, the Aix Marseille Metropolis, or the Lyon/Grenoble areas; these events represent more than a half of the recorded events seen at 100m (AGL).

Once the data are filtered of the anthropogenic events, the OHP signal is still dependant of the wind sector. The South-West air masses show lower CO_2 concentration, by contrast with North-East and East ones which are associated with higher CO_2 mean concentration. No significant difference is seen on CH_4 signal and CO signal show lower concentration by 4 to 6 ppb from Northwest and West sectors compared to others wind sectors. Despite some local to regional anthropogenic influence at OHP, which impacts about 30% of hourly data, the OHP station can be used as a CO_2, CO and CH_4 background station using appropriate filters based on wind speed and concentration variability as detailed in this study, allowing the study of diurnal to pluri-annual changes, at the local, regional, and continental scales. Future work could focus on better assessing the footprint of the different cities surrounding OHP and their impacts on the site, and on characterizing the nature of the different sources contributing to this impact. Especially, adding continuous

measurements of specific tracers such as NOx, black carbon, volatile organic compounds, and carbon isotopes at the OHP site would be very interesting to distinguish anthropogenic and biogenic fluxes and sources, to characterize the different anthropogenic sources, to monitor the evolution of these sources such as their enhancement ratios, and to verify independently and improve emissions inventories.

Acknowledgements

We deeply thank the Conseil Regional de la Région SUD - Provence-Alpes-Côtes-d'Azur and the regional air quality monitoring agency ATMOSUD for funding the PhD grant of L. Lelandais. We are grateful to the regional OT-MED Institute at Aix-Marseille University for supporting this study within the Aix-Marseille Carbon Pilot Study (AMC Project, http://www.otmed.fr/observation-systems-and-databases/aix-marseille-carbon-pilot-study-amc).We acknowledge the ECCOREV federation, the Departmental Council of the Alpes de Haute Provence and Europe within the FEDER program for their financial support of the ICOS OHP station. We are grateful to the ICOS-France network team for its technical and financial support of the OHP station. We acknowledge the NOAA Air Resource Laboratory (ARL) for providing the HYSPLIT Transport and dispersion model on READY website (http://www.ready.noaa.gov). We also acknowledge the IT department (SIP) from Institut OSU PYTHEAS for providing us the modeled atmospheric boundary layer height over the OHP station from the WRF-ECMWF model. The authors gratefully acknowledge ATMOSUD for providing the emissions inventory data to perform this study. We also thank the National Research Agency (ANR) for funding the PhD grant of A. Riandet.

Reference

Abshire, J., Ramanathan, A., Riris, H., Mao, J., Allan, G., Hasselbrack, W., Weaver, C., Browell, E., 2013. Airborne Measurements of CO2 Column Concentration and Range Using a Pulsed Direct-Detection IPDA Lidar. Remote Sensing 6, 443–469. https://doi.org/10,3390/rs6010443

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., Chevallier, F., 2014. Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity. Atmos. Chem. Phys. 14, 12871–12882. https://doi.org/10,5194/acp-14-12871-2014

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Vogel, F., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y., Chevallier, F., 2016. Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO_2, CO, and volatile organic compounds in Paris. Atmos. Chem. Phys. 16, 15653–15664. https://doi.org/10,5194/acp-16-15653-2016

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Vogel, F., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y., Chevallier, F., 2015. A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere: examples of ratios to CO_2, CO, and volatile organic compounds in Paris. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 15, 23587–23612. https://doi.org/10,5194/acpd-15-23587-2015

Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. Global Biogeochem. Cycles 15, 955–966. https://doi.org/10,1029/2000GB001382

Andrews, G.E., Zhu, G., Li, H., Simpson, A., Wylie, J.A., Bell, M., Tate, J., 2004. The Effect of Ambient Temperature on Cold Start Urban Traffic Emissions for à Real World SI Car. Presented at the 2004 Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, pp. 2004-01–2903. https://doi.org/10,4271/2004-01-2903

Arias-Ortiz, A., Serrano, O., Masqué, P., Lavery, P.S., Mueller, U., Kendrick, G.A., Rozaimi, M., Esteban, A., Fourqurean, J.W., Marbà, N., Mateo, M.A., Murray, K., Rule, M.J., Duarte, C.M., 2018. A marine heatwave drives massive losses from the world's largest seagrass carbon stocks. Nature Clim Change 8, 338–344. https://doi.org/10,1038/s41558-018-0096-y

Bakas, N.A., Fotiadi, A., Kariofillidi, S., 2020. Climatology of the Boundary Layer Height and of the Wind Field over Greece. Atmosphere 11, 910. https://doi.org/10,3390/atmos11090910

Bakwin, P.S., Tans, P.P., Hurst, D.F., Zhao, C., 1998. Measurements of carbon dioxide on very tall towers: results of the NOAA/CMDL program 15.

Bares, R., Lin, J.C., Hoch, S.W., Baasandorj, M., Mendoza, D.L., Fasoli, B., Mitchell, L., Catharine, D., Stephens, B.B., 2018. The Wintertime Covariation of CO_2 and Criteria Pollutants in an Urban Valley of the Western United States. J. Geophys. Res. Atmos. 123, 2684–2703. https://doi.org/10,1002/2017JD027917

Beck, H.E., Zimmermann, N.E., McVicar, T.R., Vergopolan, N., Berg, A., Wood, E.F., 2018a. Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution. Sci Data 5, 180214. https://doi.org/10,1038/sdata.2018.214

Belviso, S., Reiter, I., Loubet, B., Gros, V., Lathière, J., Montagne, D., Delmotte, M., Ramonet, M., Kalogridis, C., Lebegue, B., Bonnaire, N., Kazan, V., Gauquelin, T., Fernandez, C., Genty, B., 2016. A top-down approach of surface carbonyl sulfide exchange by a Mediterranean oak forest ecosystem in southern France. Atmos. Chem. Phys. 16.

Betts, R.A., Jones, C.D., Knight, Jeff.R., Keeling, Ralph.F., Kennedy, John.J., Wiltshire, A.J., Andrew, R.M., Aragão, L.E.O.C., 2018. A successful prediction of the record CO_2 rise associated with the 2015/2016 El Niño. Phil. Trans. R. Soc. B 373, 20170301. https://doi.org/10,1098/rstb.2017.0301

Boothroyd, I.M., Almond, S., Worrall, F., Davies, R.K., Davies, R.J., 2018. Assessing fugitive emissions of CH4 from high-pressure gas pipelines in the UK. Science of The Total Environment 631–632, 1638–1648. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2018.02.240

Broquet, G., Chevallier, F., Bréon, F.-M., Kadygrov, N., Alemanno, M., Apadula, F., Hammer, S., Haszpra, L., Meinhardt, F., Morguí, J.A., 2013. Regional inversion of CO 2 ecosystem fluxes from atmospheric measurements: reliability of the uncertainty estimates. Atmospheric Chemistry and Physics 13, 9039–9056.

Buchholz, R.R., Paton-Walsh, C., Griffith, D.W.T., Kubistin, D., Caldow, C., Fisher, J.A., Deutscher, N.M., Kettlewell, G., Riggenbach, M., Macatangay, R., Krummel, P.B., Langenfelds, R.L., 2016. Source and meteorological influences on air quality (CO, CH4 & CO2) at a Southern Hemisphere urban site. Atmospheric Environment 126, 274–289. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2015.11.041

Chevallier, F., Ciais, P., Conway, T.J., Aalto, T., Anderson, B.E., Bousquet, P., Brunke, E.G., Ciattaglia, L., Esaki, Y., Fröhlich, M., 2010. CO2 surface fluxes at grid point scale estimated from a global 21-year reanalysis of atmospheric measurements. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 115.

Conil, S., Helle, J., Langrene, L., Laurent, O., Ramonet, M., 2019. Continuous atmospheric CO< sub&gt ;2</sub> CH< sub&gt ;4</sub> and CO measurements at the OPE station in France from 2011 to 2018 (preprint). Gases/In Situ Measurement/Instruments and Platforms. https://doi.org/10,5194/amt-2019-128

Curcoll, R., Camarero, L., Bacardit, M., Àgueda, A., Grossi, C., Gacia, E., Font, A., Morguí, J.-A., 2019. Atmospheric Carbon Dioxide variability at Aigüestortes, Central Pyrenees, Spain. Reg Environ Change 19, 313–324. https://doi.org/10,1007/s10113-018-1443-2

Delbarre, H., Augustin, P., Saïd, F., Campistron, B., Bénech, B., Lohou, F., Puygrenier, V., Moppert, C., Cousin, F., Fréville, P., Fréjafon, E., 2005. Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE. Atmospheric Research 74, 403–433. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2004.04.007

Doukalianou, F., Radoglou, K., Agnelli, A.E., Kitikidou, K., Milios, E., Orfanoudakis, M., Lagomarsino, A., 2019. Annual Greenhouse-Gas Emissions from Forest Soil of a Peri-Urban Conifer Forest in Greece under Different Thinning Intensities and Their Climate-Change Mitigation Potential. Forest Science 65, 387–400. https://doi.org/10,1093/forsci/fxy069

Drobinski, P., Bastin, S., Dabas, A., Delville, P., Reitebuch, O., 2006. Variability of three-dimensional sea breeze structure in southern France: observations and evaluation of empirical scaling laws. Ann. Geophys. 24, 1783–1799. https://doi.org/10,5194/angeo-24-1783-2006

Drobinski, P., Bastin, S., Guenard, V., Caccia, J.-L., Dabas, A.M., Delville, P., Protat, A., Reitebuch, O., Werner, C., 2005. Summer mistral at the exit of the Rhône valley. Q. J. R. Meteorol. Soc. 131, 353–375. https://doi.org/10,1256/qj.04.63

Dlugokencky, E. D. and Tans, P. 2020. Recent Global CO2. www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/.

El Yazidi, A., Ramonet, M., Ciais, P., Broquet, G., Pison, I., Abbaris, A., Brunner, D., Conil, S., Delmotte, M., Gheusi, F., Guerin, F., Hazan, L., Kachroudi, N., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Rivier, L., Serça, D., 2018. Identification of spikes associated with local sources in continuous time series of atmospheric CO, CO $_2$, and CH $_4$. Atmos. Meas. Tech. 11, 1599–1614. https://doi.org/10,5194/amt-11-1599-2018

Fang, S., Lin, D., Tian, Y., Hong, S., 2016. Thinning Intensity Affects Soil-Atmosphere Fluxes of Greenhouse Gases and Soil Nitrogen Mineralization in a Lowland Poplar Plantation. Forests 7, 141. https://doi.org/10,3390/f7070141

Fernández-Duque, B., Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2017. Temporal patterns of CO 2 and CH 4 in a rural area in northern Spain described by a harmonic equation over 2010–2016. Science of The Total Environment 593–594, 1–9. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2017.03.132

Fujitani, T., 1986. Seasonal variation of the structure of the atmospheric boundary layer over a Suburban area. Atmospheric Environment (1967) 20, 1867–1876. https://doi.org/10,1016/0004-6981(86)90327-6

Gaudry, A., Monfray, P., Polian, G., Lambert, G., 1987. The 1982-1983 El Niño: a 6 billions ton CO $_2$ release. Tellus B 39B, 209–213. https://doi.org/10,1111/j.1600-0889.1987.tb00283.x

Geels, C., Gloor, M., Ciais, P., Bousquet, P., Peylin, P., Vermeulen, A.T., Dargaville, R., Aalto, T., Brandt, J., Christensen, J.H., Frohn, L.M., Haszpra, L., Karstens, U., Rödenbeck, C.,

Ramonet, M., Carboni, G., Santaguida, R., 2007. Comparing atmospheric transport models for future regional inversions over Europe – Part 1 : mapping the atmospheric CO_2 signals. Atmos. Chem. Phys. 7, 3461–3479. https://doi.org/10,5194/acp-7-3461-2007

Gerdol, R., Bragazza, L., Brancaleoni, L., 2008. Heatwave 2003: high summer temperature, rather than experimental fertilization, affects vegetation and CO_2 exchange in an alpine bog. New Phytologist 179, 142–154. https://doi.org/10,1111/j.1469-8137.2008.02429.x

Gu, J., Zhang, Y., Yang, N., Wang, R., School of Hydrology and Water Resources, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China, & State Oceanic Administration Key Laboratory for Polar Science, Polar Research Institute of China, Shanghai 200136, China. (2020). Diurnal variability of the planetary boundary layer height estimated from radiosonde data. Earth and Planetary Physics, 4(5), 1-14. https://doi.org/10,26464/epp2020042

Hall, B.D., Crotwell, A.M., Kitzis, D.R., Mefford, T., Miller, B.R., Schibig, M.F., Tans, P.P., 2020. Revision of the WMO/GAW CO< sub&gt ;2</sub> Calibration Scale (preprint). Gases/Laboratory Measurement/Validation and Intercomparisons. https://doi.org/10,5194/amt-2020-408

Haszpra, L., Barcza, Z., Bakwin, P.S., Berger, B.W., Davis, K.J., Weidinger, T., 2001. Measuring system for the long-term monitoring of biosphere/atmosphere exchange of carbon dioxide. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 106, 3057–3069.

Hausmann, P., Sussmann, R., Smale, D., 2016. Contribution of oil and natural gas production to renewed increase in atmospheric methane (2007–2014): top–down estimate from ethane and methane column observations. Atmos. Chem. Phys. 16, 3227–3244. https://doi.org/10,5194/acp-16-3227-2016

Hazan, L., Tarniewicz, J., Ramonet, M., Laurent, O., Abbaris, A., 2016. Automatic processing of atmospheric CO_2 and CH_4 mole fractions atthe ICOS Atmosphere Thematic Centre. Atmos. Meas. Tech. 9, 4719–4736. https://doi.org/10,5194/amt-9-4719-2016

Houweling, S., Baker, D., Basu, S., Boesch, H., Butz, A., Chevallier, F., Deng, F., Dlugokencky, E.J., Feng, L., Ganshin, A., Hasekamp, O., Jones, D., Maksyutov, S., Marshall, J., Oda, T., O'Dell, C.W., Oshchepkov, S., Palmer, P.I., Peylin, P., Poussi, Z., Reum, F., Takagi, H., Yoshida, Y., Zhuravlev, R., 2015. An intercomparison of inverse models for estimating sources and sinks of CO_2 using GOSAT measurements: GOSAT INVERSION INTER-COMPARISON. J. Geophys. Res. Atmos. 120, 5253–5266. https://doi.org/10,1002/2014JD022962

Hu, X., Liu, Q., Fu, Q., Xu, H., Shen, Y., Liu, D., Wang, Y., Jia, H., Cheng, J., 2021. A high-resolution typical pollution source emission inventory and pollution source changes during the COVID-19 lockdown in a megacity, China. Environ Sci Pollut Res. https://doi.org/10,1007/s11356-020-11858-x

Idso, S.B., Idso, C.D., Balling, R.C., 2002. Seasonal and diurnal variations of near-surface atmospheric CO2 concentration within a residential sector of the urban CO2 dome of Phoenix, AZ, USA. Atmospheric Environment 36, 1655–1660. https://doi.org/10,1016/S1352-2310(02)00159-0

Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014. Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10,1017/CBO9781107415416

Jiang, Q., Smith, R.B., Doyle, J., 2003. The nature of the mistral: Observations and modelling of two MAP events. Q. J. R. Meteorol. Soc. 129, 857–875. https://doi.org/10,1256/qj.02.21

Keeling, C.D., 1960. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere. Tellus 12, 200–203. https://doi.org/10,1111/j.2153-3490,1960.tb01300.x

Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J.G., Dlugokencky, E.J., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D.R., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P., Castaldi, S., Chevallier, F., Feng, L., Fraser, A., Heimann, M., Hodson, E.L., Houweling, S., Josse, B., Fraser, P.J., Krummel, P.B., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R.L., Le Quéré, C., Naik, V., O'Doherty, S., Palmer, P.I., Pison, I., Plummer, D., Poulter, B., Prinn, R.G., Rigby, M., Ringeval, B., Santini, M., Schmidt, M., Shindell, D.T., Simpson, I.J., Spahni, R., Steele, L.P., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., van der Werf, G.R., Voulgarakis, A., van Weele, M., Weiss, R.F., Williams, J.E., Zeng, G., 2013. Three decades of global methane sources and sinks. Nature Geosci 6, 813–823. https://doi.org/10,1038/ngeo1955

Koffi, E.N., Bergamaschi, P., Karstens, U., Krol, M., Segers, A., Schmidt, M., Levin, I., Vermeulen, A.T., Fisher, R.E., Kazan, V., Klein Baltink, H., Lowry, D., Manca, G., Meijer, H.A.J., Moncrieff, J., Pal, S., Ramonet, M., Scheeren, H.A., 2016. Evaluation of the boundary layer dynamics of the TM5 model (preprint). Climate and Earth System Modeling. https://doi.org/10,5194/gmd-2016-48

Kort, E.A., Frankenberg, C., Miller, C.E., Oda, T., 2012. Space-based observations of megacity carbon dioxide: SPACE-BASED OBSERVATIONS OF MEGACITY CO 2. Geophys. Res. Lett. 39, n/a-n/a. https://doi.org/10,1029/2012GL052738

Kotthaus, S., Grimmond, C.S.B., 2018. Atmospheric boundary-layer characteristics from ceilometer measurements. Part 2: Application to London's urban boundary layer. Q.J.R. Meteorol. Soc. 144, 1511–1524. https://doi.org/10,1002/qj.3298

Kountouris, P., Gerbig, C., Rödenbeck, C., Karstens, U., Koch, T.F., Heimann, M., 2018. Atmospheric CO2 inversions on the mesoscale using data-driven prior uncertainties: quantification of the European terrestrial CO2 fluxes. Atmospheric Chemistry and Physics 18, 3047–3064.

Laurent, O.: ICOS Atmospheric Station Specifications, ICOS technical report (publicly available on https://icos-tc.lsce.ipsl.fr/doc_public),2017

Lian, J., Bréon, F.-M., Broquet, G., Zaccheo, T.S., Dobler, J., Ramonet, M., Staufer, J., Santaren, D., Xueref-Remy, I., Ciais, P., 2019. Analysis of temporal and spatial variability of atmospheric CO< sub&gt ;2</sub> concentration within Paris from the GreenLITE™ laser imaging experiment. Atmos. Chem. Phys. 19, 13809–13825. https://doi.org/10,5194/acp-19-13809-2019

Lin, X., Indira, N.K., Ramonet, M., Delmotte, M., Ciais, P., Bhatt, B.C., Reddy, M.V., Angchuk, D., Balakrishnan, S., Jorphail, S., Dorjai, T., Mahey, T.T., Patnaik, S., Begum, M., Brenninkmeijer, C., Durairaj, S., Kirubagaran, R., Schmidt, M., Swathi, P.S., Vinithkumar, N.V., Yver Kwok, C., Gaur, V.K., 2015. Long-lived atmospheric trace gases measurements in flask samples from three stations in India. Atmos. Chem. Phys. 15, 9819–9849. https://doi.org/10,5194/acp-15-9819-2015

Liu, C., Huang, J., Wang, Y., Tao, X., Hu, C., Deng, L., Xu, J., Xiao, H.-W., Luo, L., Xiao, H.-Y., Xiao, W., 2020. Vertical distribution of PM2.5 and interactions with the atmospheric boundary layer during the development stage of a heavy haze pollution event. Science of The Total Environment 704, 135329. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2019.135329

Liu, H.Z., Feng, J.W., Järvi, L., Vesala, T., 2012. Four-year (2006–2009) eddy covariance measurements of CO_2 flux over an urban area in Beijing. Atmospheric Chemistry and Physics 12, 7881–7892. https://doi.org/10,5194/acp-12-7881-2012

Liu, S., Liang, X.-Z., 2010. Observed Diurnal Cycle Climatology of Planetary Boundary Layer Height. J. Climate 23, 5790–5809. https://doi.org/10,1175/2010JCLI3552.1

Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S.J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., Bousquet, P., 2013. CO, NO_x and $^{13}CO_2$ as tracers for fossil fuel CO_2: results from a pilot study in Paris during winter 2010. Atmos. Chem. Phys. 13, 7343–7358. https://doi.org/10,5194/acp-13-7343-2013

Lowry, D., Lanoisellé, M.E., Fisher, R.E., Martin, M., Fowler, C.M.R., France, J.L., Hernández-Paniagua, I.Y., Novelli, P.C., Sriskantharajah, S., O'Brien, P., Rata, N.D., Holmes, C.W., Fleming, Z.L., Clemitshaw, K.C., Zazzeri, G., Pommier, M., McLinden, C.A., Nisbet, E.G., 2016. Marked long-term decline in ambient CO mixing ratio in SE England, 1997–2014: evidence of policy success in improving air quality. Sci Rep 6, 25661. https://doi.org/10,1038/srep25661

McKain, K., Wofsy, S.C., Nehrkorn, T., Eluszkiewicz, J., Ehleringer, J.R., Stephens, B.B., 2012. Assessment of ground-based atmospheric observations for verification of greenhouse gas emissions from an urban region. Proceedings of the National Academy of Sciences 109, 8423–8428. https://doi.org/10,1073/pnas.1116645109

Medeiros, B., Hall, A., Stevens, B., 2005. What Controls the Mean Depth of the PBL? Journal of Climate 18, 3157–3172. https://doi.org/10,1175/JCLI3417.1

Miller, J.B., Lehman, S.J., Verhulst, K.R., Miller, C.E., Duren, R.M., Yadav, V., Newman, S., Sloop, C.D., 2020. Large and seasonally varying biospheric CO_2 fluxes in the Los Angeles megacity revealed by atmospheric radiocarbon. Proc Natl Acad Sci USA 117, 26681–26687. https://doi.org/10,1073/pnas.2005253117

Mühle, J., Brenninkmeijer, C.A.M., Rhee, T.S., Slemr, F., Oram, D.E., Penkett, S.A., Zahn, A., 2002. Biomass burning and fossil fuel signatures in the upper troposphere observed during a CARIBIC flight from Namibia to Germany: BIOMASS BURNING AND FOSSIL FUEL SIGNATURES. Geophys. Res. Lett. 29, 16-1-16–4. https://doi.org/10,1029/2002GL015764

Nasrallah, H.A., Balling Jr, R.C., Mohammed Madi, S., Al-Ansari, L., 2003. Temporal variations in atmospheric CO2 concentrations in Kuwait City, Kuwait with comparisons to Phoenix, Arizona, USA. Environmental Pollution 121, 301–305. https://doi.org/10,1016/S0269-7491(02)00221-X

Nisbet, E.G., Dlugokencky, E.J., Bousquet, P., 2014. Methane on the Rise--Again. Science 343, 493–495. https://doi.org/10,1126/science.1247828

Nisbet, E.G., Dlugokencky, E.J., Manning, M.R., Lowry, D., Fisher, R.E., France, J.L., Michel, S.E., Miller, J.B., White, J.W.C., Vaughn, B., Bousquet, P., Pyle, J.A., Warwick, N.J., Cain, M., Brownlow, R., Zazzeri, G., Lanoisellé, M., Manning, A.C., Gloor, E., Worthy, D.E.J., Brunke, E.-G., Labuschagne, C., Wolff, E.W., Ganesan, A.L., 2016. Rising atmospheric methane: 2007-2014 growth and isotopic shift: RISING METHANE 2007-2014. Global Biogeochem. Cycles 30, 1356–1370. https://doi.org/10,1002/2016GB005406

Patra, P.K., Maksyutov, S., Nakazawa, T., 2005. Analysis of atmospheric CO 2 growth rates at Mauna Loa using CO 2 fluxes derived from an inverse model. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 57, 357–365. https://doi.org/10,3402/tellusb.v57i5.16560

Popa, M.E., Gloor, M., Manning, A.C., Jordan, A., Schultz, U., Haensel, F., Seifert, T., Heimann, M., 2010. Measurements of greenhouse gases and related tracers at Bialystok tall tower station in Poland. Atmos. Meas. Tech. 21.

Popa, M.E., Vollmer, M.K., Jordan, A., Brand, W.A., Pathirana, S.L., Rothe, M., Röckmann, T., 2014. Vehicle emissions of greenhouse gases and related tracers from a tunnel study: CO: CO 2, N 2 O: CO 2, CH 4: CO 2, O 2: CO 2 ratios, and the stable isotopes 13 C and 18 O in CO 2 and CO. Atmos. Chem. Phys. 14, 2105–2123. https://doi.org/10,5194/acp-14-2105-2014

Ramonet, M., Ciais, P., Aalto, T., Aulagnier, C., Chevallier, F., Cipriano, D., Conway, T., Haszpra, L., Kazan, V., Meinhardt, F., Paris, J.-D., Schmid, M., Simmonds, P., Xueref-Rémy, Ir., Necki, J., 2010. A recent build-up of atmospheric CO 2 over Europe. Part 1: observed signals and possible explanations. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 62, 1–13. https://doi.org/10,1111/j.1600-0889.2009.00442.x

Ramonet, M., Ciais, P., Apadula, F., Bartyzel, J., Bastos, A., Bergamaschi, P., Blanc, P.E., Brunner, D., Caracciolo di Torchiarolo, L., Calzolari, F., Chen, H., Chmura, L., Colomb, A., Conil, S., Cristofanelli, P., Cuevas, E., Curcoll, R., Delmotte, M., di Sarra, A., Emmenegger, L., Forster, G., Frumau, A., Gerbig, C., Gheusi, F., Hammer, S., Haszpra, L., Hatakka, J., Hazan, L., Heliasz, M., Henne, S., Hensen, A., Hermansen, O., Keronen, P., Kivi, R., Komínková, K., Kubistin, D., Laurent, O., Laurila, T., Lavric, J.V., Lehner, I., Lehtinen, K.E.J., Leskinen, A., Leuenberger, M., Levin, I., Lindauer, M., Lopez, M., Myhre, C.L., Mammarella, I., Manca, G., Manning, A., Marek, M.V., Marklund, P., Martin, D., Meinhardt, F., Mihalopoulos, N., Mölder, M., Morgui, J.A., Necki, J., O'Doherty, S., O'Dowd, C., Ottosson, M., Philippon, C., Piacentino, S., Pichon, J.M., Plass-Duelmer, C., Resovsky, A., Rivier, L., Rodó, X., Sha, M.K., Scheeren, H.A., Sferlazzo, D., Spain, T.G., Stanley, K.M., Steinbacher, M., Trisolino, P., Vermeulen, A., Vítková, G., Weyrauch, D., Xueref-Remy, I., Yala, K., Yver Kwok, C., 2020. The fingerprint of the summer 2018 drought in Europe on ground-based atmospheric CO 2 measurements. Phil. Trans. R. Soc. B 375, 20190513. https://doi.org/10,1098/rstb.2019.0513

Rayner, P.J., Raupach, M.R., Paget, M., Peylin, P., Koffi, E., 2010. A new global gridded data set of CO 2 emissions from fossil fuel combustion: Methodology and evaluation. J. Geophys. Res. 115, D19306. https://doi.org/10,1029/2009JD013439

Rigby, M., Montzka, S.A., Prinn, R.G., White, J.W.C., Young, D., O'Doherty, S., Lunt, M.F., Ganesan, A.L., Manning, A.J., Simmonds, P.G., Salameh, P.K., Harth, C.M., Mühle, J., Weiss, R.F., Fraser, P.J., Steele, L.P., Krummel, P.B., McCulloch, A., Park, S., 2017. Role of atmospheric oxidation in recent methane growth. Proc Natl Acad Sci USA 114, 5373–5377. https://doi.org/10,1073/pnas.1616426114

Rödenbeck, C., Zaehle, S., Keeling, R., Heimann, M., 2020. The European carbon cycle response to heat and drought as seen from atmospheric CO 2 data for 1999–2018. Phil. Trans. R. Soc. B 375, 20190506. https://doi.org/10,1098/rstb.2019.0506

Roustant, O., n.d. INTRODUCTION AUX SÉRIES CHRONOLOGIQUES 51.

Saeki, T., Maksyutov, S., Sasakawa, M., Machida, T., Arshinov, M., Tans, P., Conway, T.J., Saito, M., Valsala, V., Oda, T., Andres, R.J., Belikov, D., 2013. Carbon flux estimation for Siberia by inverse modeling constrained by aircraft and tower CO 2 measurements:

CARBON FLUX ESTIMATION USING SIBERIAN CO 2 MEASUREMENTS. J. Geophys. Res. Atmos. 118, 1100–1122. https://doi.org/10,1002/jgrd.50127

Satar, E., Berhanu, T.A., Brunner, D., Henne, S., Leuenberger, M., 2016. Continuous CO2/CH4/CO measurements (2012–2014) at Beromünster tall tower station in Switzerland. Biogeosciences 13, 2623–2635. https://doi.org/10,5194/bg-13-2623-2016

Schaefer, H., et al. (2016), A 21st century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by 13CH4, Science, 352, 80–84.

Schmidt, M., 2003. The Schauinsland CO 2 record: 30 years of continental observations and their implications for the variability of the European CO 2 budget. J. Geophys. Res. 108, 4619. https://doi.org/10,1029/2002JD003085

Schmidt, M., Graul, R., Sartorius, H., Levin, I., 2003. The Schauinsland CO2 record: 30 years of continental observations and their implications for the variability of the European CO2 budget. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 108.

Schmidt, M., Lopez, M., Yver Kwok, C., Messager, C., Ramonet, M., Wastine, B., Vuillemin, C., Truong, F., Gal, B., Parmentier, E., Cloué, O., Ciais, P., 2014. High-precision quasi-continuous atmospheric greenhouse gas measurements at Trainou tower (Orléans forest, France). Atmos. Meas. Tech. 7, 2283–2296. https://doi.org/10,5194/amt-7-2283-2014

Schultz, M.G., Akimoto, H., Bottenheim, J., Buchmann, B., Galbally, I.E., Gilge, S., Helmig, D., Koide, H., Lewis, A.C., Novelli, P.C., Plass-Dülmer, C., Ryerson, T.B., Steinbacher, M., Steinbrecher, R., Tarasova, O., Tørseth, K., Thouret, V., Zellweger, C., 2015. The Global Atmosphere Watch reactive gases measurement network. Elem Sci Anth 3, 000067. https://doi.org/10,12952/journal.elementa.000067

Sen, P.K., 2021. Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau 12.

Skamarock, W. C., 2004: Evaluating Mesoscale NWP Models Using Kinetic Energy Spectra. Mon. Wea., Rev., 132, 3019-3032.

Smith, N.E., Kooijmans, L.M.J., Koren, G., van Schaik, E., van der Woude, A.M., Wanders, N., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., Siebicke, L., Manca, G., Brümmer, C., Baker, I.T., Haynes, K.D., Luijkx, I.T., Peters, W., 2020. Spring enhancement and summer reduction in carbon uptake during the 2018 drought in northwestern Europe. Phil. Trans. R. Soc. B 375, 20190509. https://doi.org/10,1098/rstb.2019.0509

Stanley, K.M., Grant, A., O& apos; Doherty, S., Young, D., Manning, A.J., Stavert, A.R., Spain, T.G., Salameh, P.K., Harth, C.M., Simmonds, P.G., Sturges, W.T., Oram, D.E., Derwent, R.G., 2018. Greenhouse gas measurements from a UK network of tall towers: technical description and first results. Atmos. Meas. Tech. 11, 1437–1458. https://doi.org/10,5194/amt-11-1437-2018

Stavert, A.R., O& apos; Doherty, S., Stanley, K., Young, D., Manning, A.J., Lunt, M.F., Rennick, C., Arnold, T., 2019. UK greenhouse gas measurements at two new tall towers for aiding emissions verification. Atmos. Meas. Tech. 12, 4495–4518. https://doi.org/10,5194/amt-12-4495-2019

Szaran, J., 1998. Seasonal Variations of δ ^{13} C Values and CO 2 Concentration in the Air During Vegetation Growth. Isotopes in Environmental and Health Studies 34, 341–348. https://doi.org/10,1080/10256019808234071

Tang, J., Li, Y., Li, X., Jing, S., Huang, C., Zhu, J., Hu, Q., Wang, H., Lu, J., Lou, S., Rao, P., Huang, D., 2021. Intermediate volatile organic compounds emissions from vehicles under

real world conditions. Science of The Total Environment 788, 147795. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2021.147795

Tans, P.P., Fung, I.Y., Takahashi, T., n.d. Observational Constraints on the Global Atmospheric CO2 Budget 247, 8.

Turner, A.J., Frankenberg, C., Wennberg, P.O., Jacob, D.J., 2017. Ambiguity in the causes for decadal trends in atmospheric methane and hydroxyl. Proc Natl Acad Sci USA 114, 5367–5372. https://doi.org/10,1073/pnas.1616020114

Turner, A.J., Frankenberg, C., Kort, E.A., 2019. Interpreting contemporary trends in atmospheric methane. Proc Natl Acad Sci USA 116, 2805–2813. https://doi.org/10,1073/pnas.1814297116

United Nation Climate Change, Paris agreements 2015 https://unfccc.int/process-and meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement/key-aspects-of-the-paris-agreement

Uglietti, C., Leuenberger, M., Brunner, D., 2011. Large-scale European source and flow patterns retrieved from back-trajectory interpretations of CO< sub&gt ;2</sub> at the high alpine research station Jungfraujoch. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 11, 813–857. https://doi.org/10,5194/acpd-11-813-2011

van Oldenborgh, G.J., Philip, S., Kew, S., Otto, F., Haustein, K., Vautard, R., Boucher, O., Soubeyroux, J.-M., Ribes, A., Robin, Y., Seneviratne, S.I., Vogel, M.M., Stott, P., van Aalst, M., n.d. Human contribution to the record-breaking June 2019 heat wave in France 32.

Vautard, R., van Aalst, M., Boucher, O., Drouin, A., Haustein, K., Kreienkamp, F., van Oldenborgh, G.J., Otto, F.E.L., Ribes, A., Robin, Y., Schneider, M., Soubeyroux, J.-M., Stott, P., Seneviratne, S.I., Vogel, M.M., Wehner, M., 2020. Human contribution to the record-breaking June and July 2019 heatwaves in Western Europe. Environ. Res. Lett. 15, 094077. https://doi.org/10,1088/1748-9326/aba3d4

Vermeulen, A.T., Hensen, A., Popa, M.E., van den Bulk, W.C.M., Jongejan, P.A.C., 2011. Greenhouse gas observations from Cabauw Tall Tower (1992–2010). Atmos. Meas. Tech. 4, 617–644. https://doi.org/10,5194/amt-4-617-2011

Vogel, F., Hamme, S., Steinhof, A., Kromer, B., Levin, I., 2010. Implication of weekly and diurnal ^{14} C calibration on hourly estimates of CO-based fossil fuel CO $_2$ ata moderately polluted site in southwestern Germany. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 62, 512–520. https://doi.org/10,1111/j.1600-0889.2010,00477.x

Wang, W., Ciais, P., Nemani, R.R., Canadell, J.G., Piao, S., Sitch, S., White, M.A., Hashimoto, H., Milesi, C., Myneni, R.B., 2013. Variations in atmospheric CO2 growth rates coupled with tropical temperature. Proceedings of the National Academy of Sciences 110, 13061–13066. https://doi.org/10,1073/pnas.1219683110

Wu, D., Zhao, X., Liang, S., Zhou, T., Huang, K., Tang, B., Zhao, W., 2015. Time-lag effects of global vegetation responses to climate change. Glob Change Biol 21, 3520–3531. https://doi.org/10,1111/gcb.12945

Xia, L., Zhang, G., Liu, L., Li, B., Zhan, M., Kong, P., Wang, H., 2020. Atmospheric CO2 and CO at Jingdezhen station in central China: Understanding the regional transport and combustion efficiency. Atmospheric Environment 222, 117104. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2019.117104

Xiang, Y., Zhang, T., Liu, J., Lv, L., Dong, Y., Chen, Z., 2019. Atmosphere boundary layer height and its effect on air pollutants in Beijing during winter heavy pollution. Atmospheric Research 215, 305–316. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2018.09.014

Xueref-Remy, I., Dieudonné, E., Vuillemin, C., Lopez, M., Lac, C., Schmidt, M., Delmotte, M., Chevallier, F., Ravetta, F., Perrussel, O., Ciais, P., Bréon, F.-M., Broquet, G., Ramonet, M., Spain, T.G., Ampe, C., 2018. Diurnal, synoptic, and seasonal variability of atmospheric CO 2 in the Paris megacity area. Atmos. Chem. Phys. 18, 3335–3362. https://doi.org/10,5194/acp-18-3335-2018

Xueref-Remy, I., Messager, C., Filippi, D., Pastel, M., Nedelec, P., Ramonet, M., Paris, J.D., Ciais, P., 2011. Variability and budget of CO 2 in Europe: analysis of the CAATER airborne campaigns – Part 1: Observed variability. Atmos. Chem. Phys. 11, 5655–5672. https://doi.org/10,5194/acp-11-5655-2011

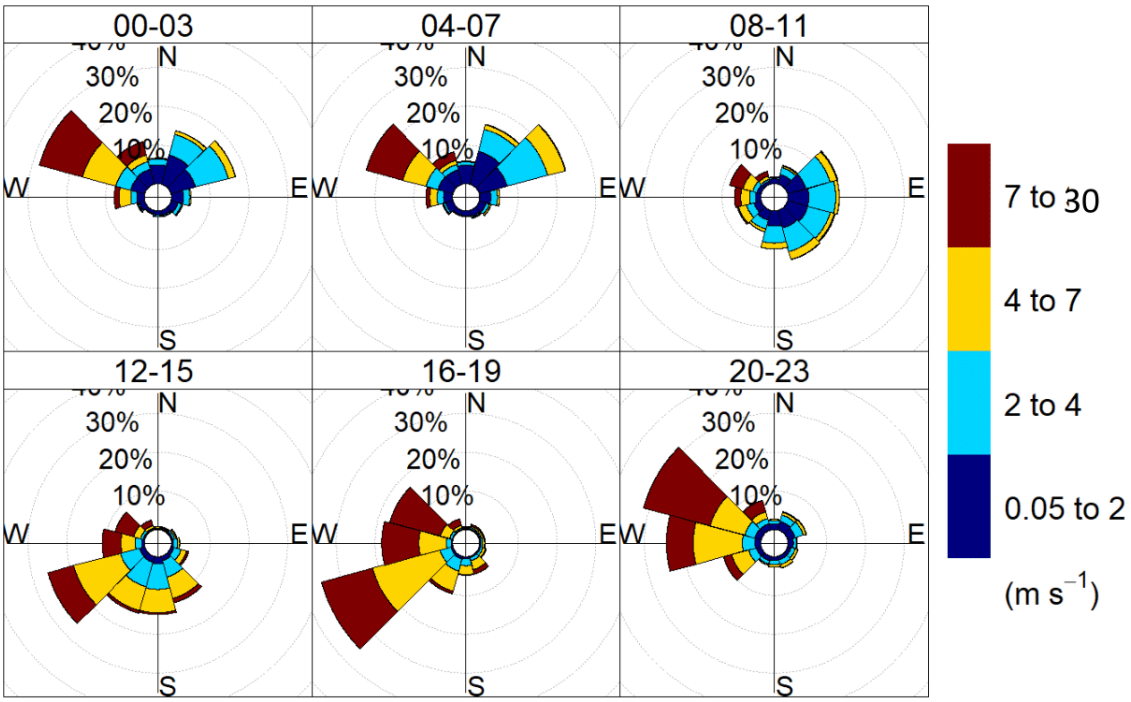
Xueref-Remy, I., Zazzeri, G., Bréon, F.M., Vogel, F., Ciais, P., Lowry, D., Nisbet, E.G., 2020. Anthropogenic methane plume detection from point sources in the Paris megacity area and characterization of their δ13C signature. Atmospheric Environment 222, 117055. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2019.117055

Ye, X., Lauvaux, T., Kort, E.A., Oda, T., Feng, S., Lin, J.C., Yang, E.G., Wu, D., 2020. Constraining Fossil Fuel CO 2 Emissions from Urban Area Using OCO-2 Observations of Total Column CO 2. J. Geophys. Res. Atmos. 125. https://doi.org/10,1029/2019JD030528

Yver Kwok, C., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C.W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmotte, M., Kazan, V., Darding, M., Lebègue, B., Kaiser, C., Xueref-Rémy, I., Ramonet, M., 2015. Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H 2 O, CO 2, CH 4, and CO. Atmos. Meas. Tech. 8, 3867–3892. https://doi.org/10,5194/amt-8-3867-2015

Supplementary Material

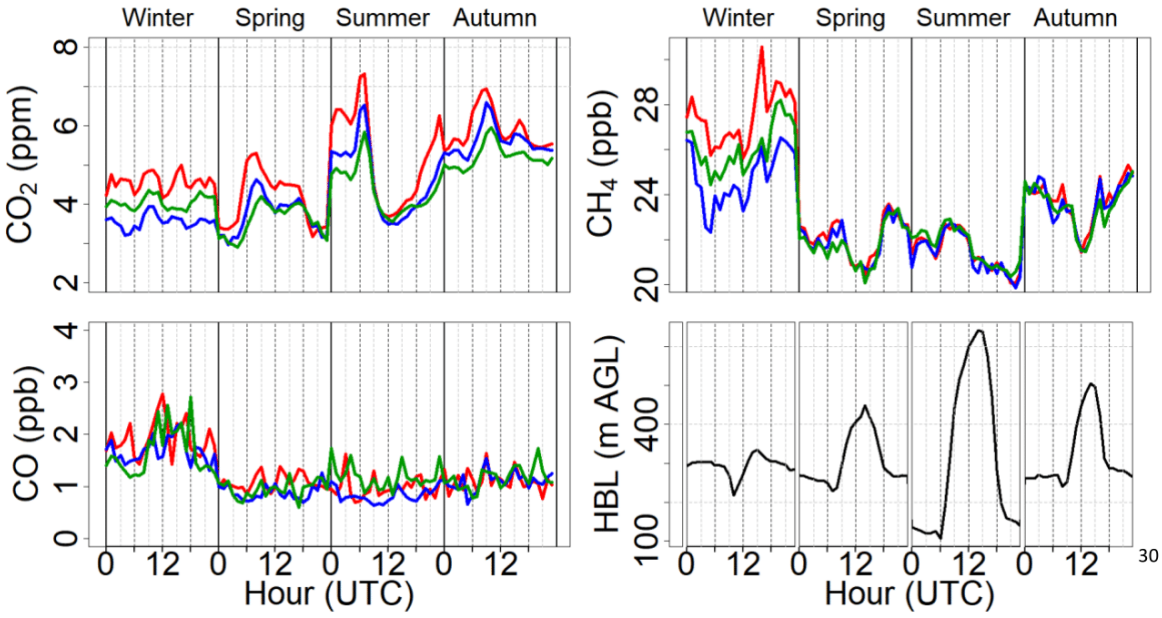
S.1: Windrose at OHP at 100m (AGL) for summer over the period of study (from 26 November 2014 to 01 March 2020) grouped by 4h in UTC. The colours indicate the wind speed values according to the given scale (in ms^{-1}).



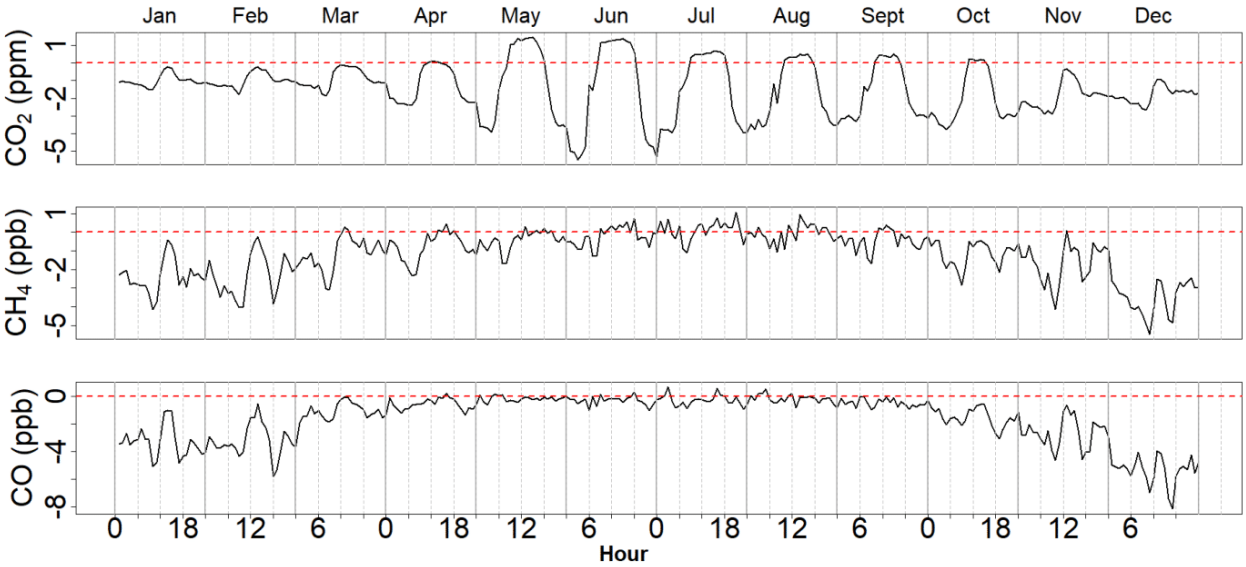
S.2: Amount of valid minute data and valid hourly means for CO_2, CH_4 and CO at 10m, 50m and 100m (AGL)

Hourly means	10m	50m	100m
CO_2	41668	41668	41668
CO	41668	36337	41668
CH_4	41185	36026	41185
Minute data	10m	50m	100m
CO_2	493092	450555	478534
CO	494445	452380	479849
CH_4	494518	452215	479807

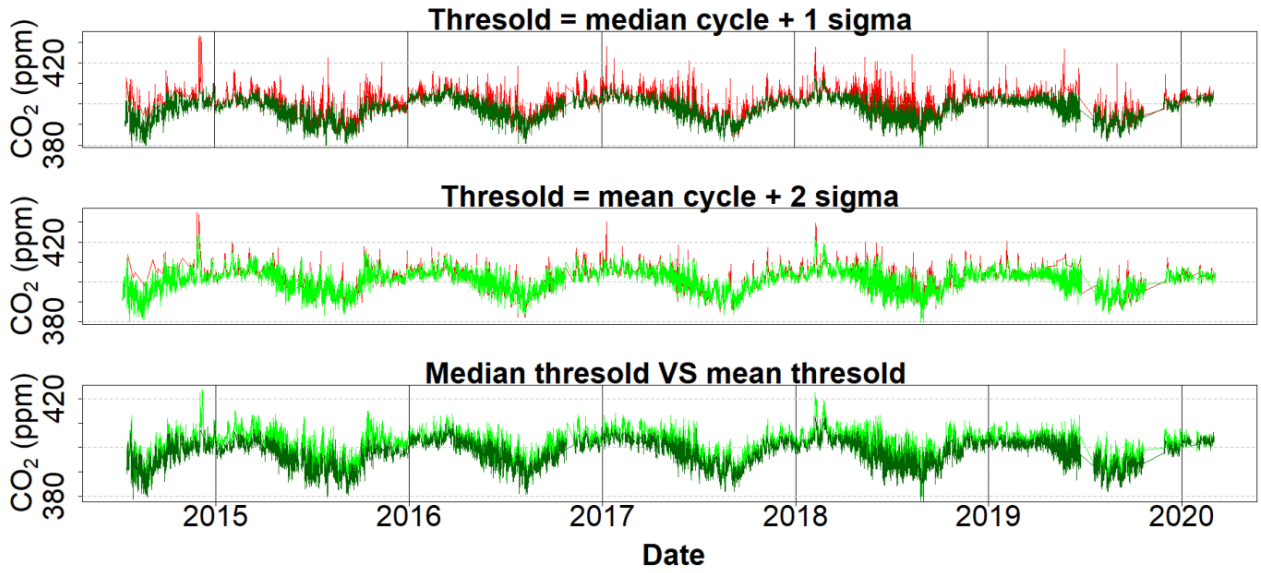
S.3: Mean diurnal cycle of the hourly standard deviation associated with the mean concentration given by season for each species monitored at OHP.



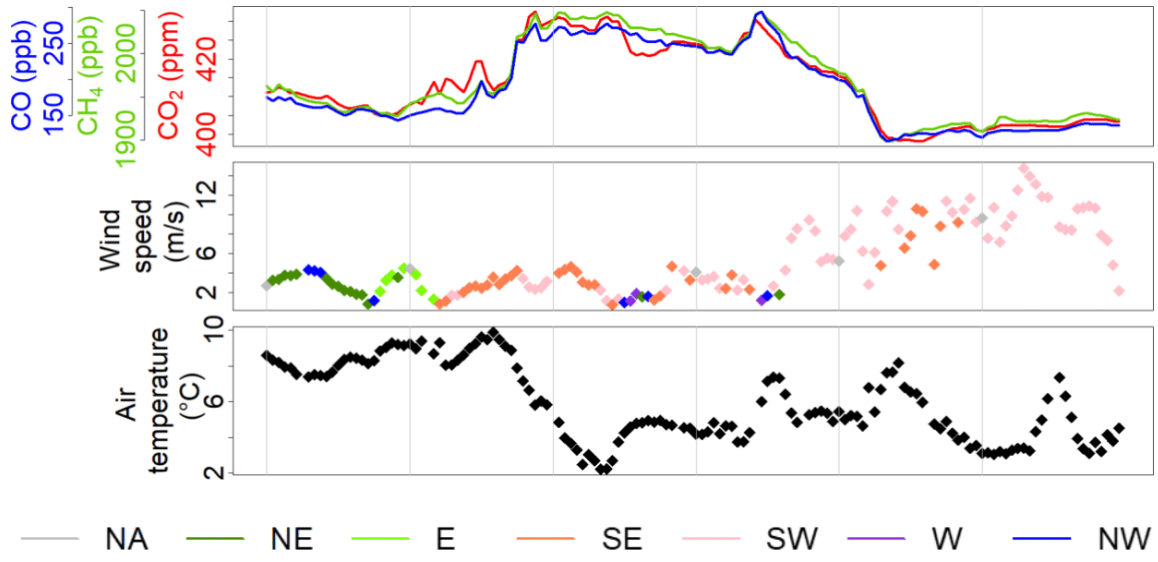
S.4: Diurnal cycle of CO_2, CH_4, and CO vertical gradient $\Delta V_{[sp]}$ ($\Delta V_{[sp]} = [CO_2]_{100m} - [CO_2]_{10m}$ (AGL)) given by month



S.5: Comparison between the mean diurnal cycle plus two standard deviations (green), the median diurnal cycle plus one standard deviation (dark green) of CO_2 at 100m AGL, and the timeseries of CO_2 at 100m (red).

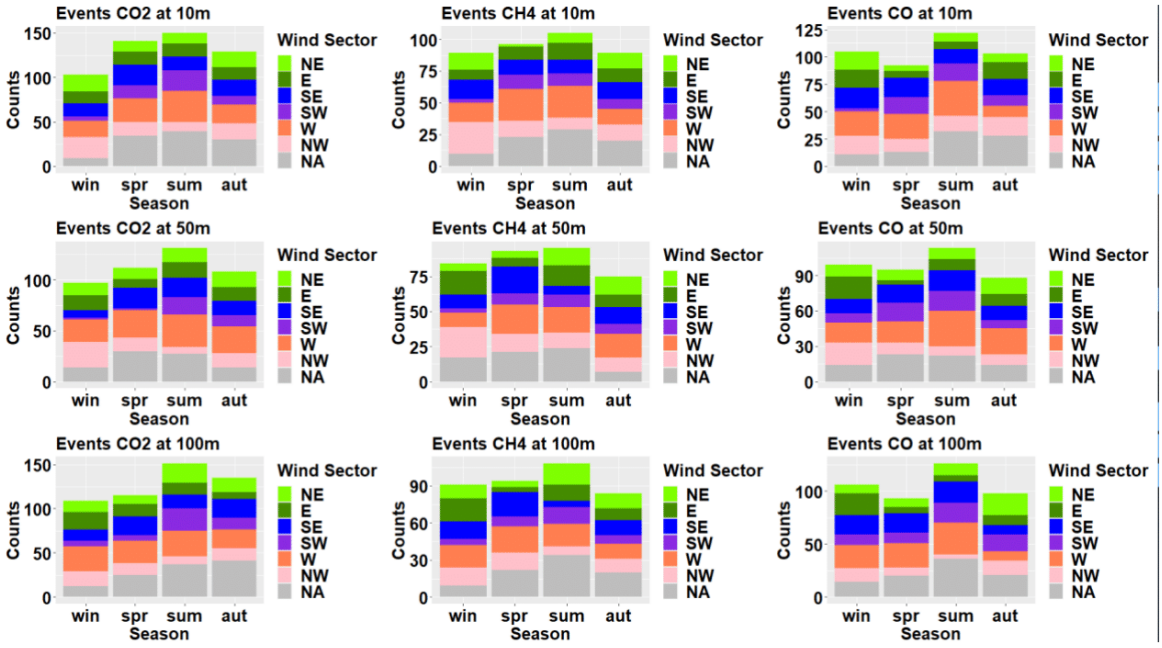


S.6: CO_2 (red), CH_4 (green) and CO (blue) concentrations at 100m (AGL) during the strongest synoptic event encountered during the period of study, which occurred from 6 December 2014 to 8 December 2014. Hourly means of wind speed are presented at the bottom and coloured by the predominant wind sector over the hour.

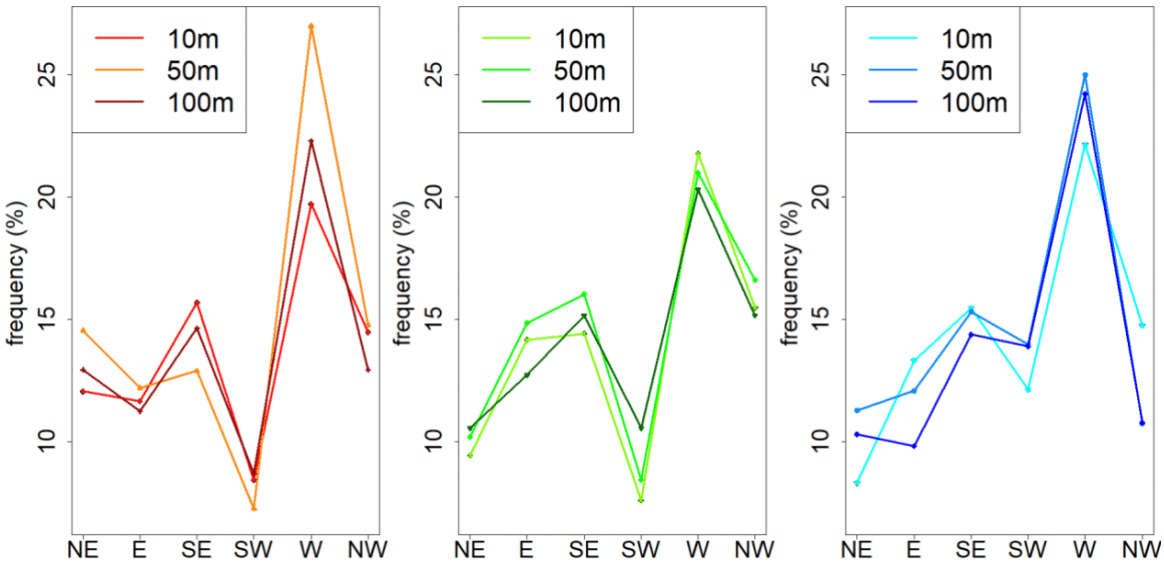


S.7: Number of anthropogenic events for CO_2, (left panel) CH_4, (enter panel) CO (right panel) for each level by predominant wind direction and season (a). Frequency of anthropogenic events for CO_2, (left panel) CH_4, (enter panel) CO (right panel) for each level by predominant wind direction (b).

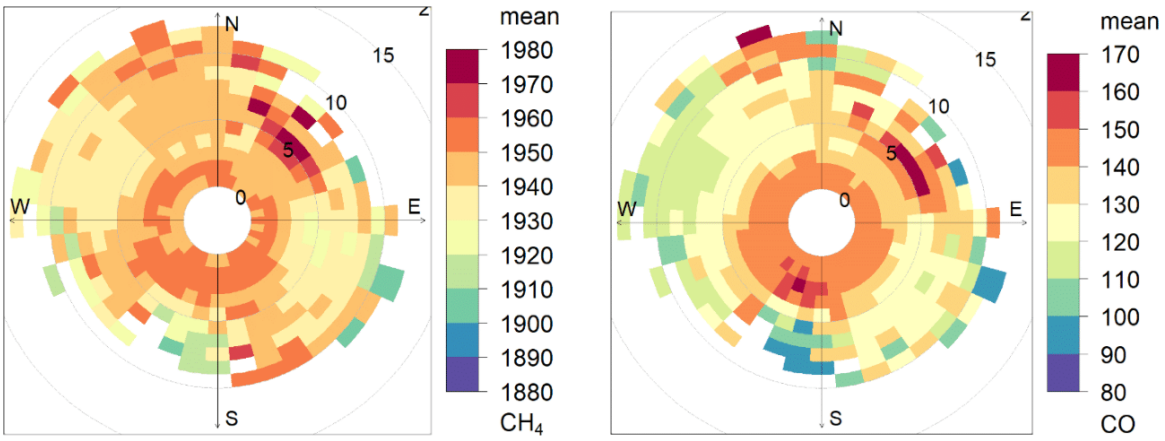
a)



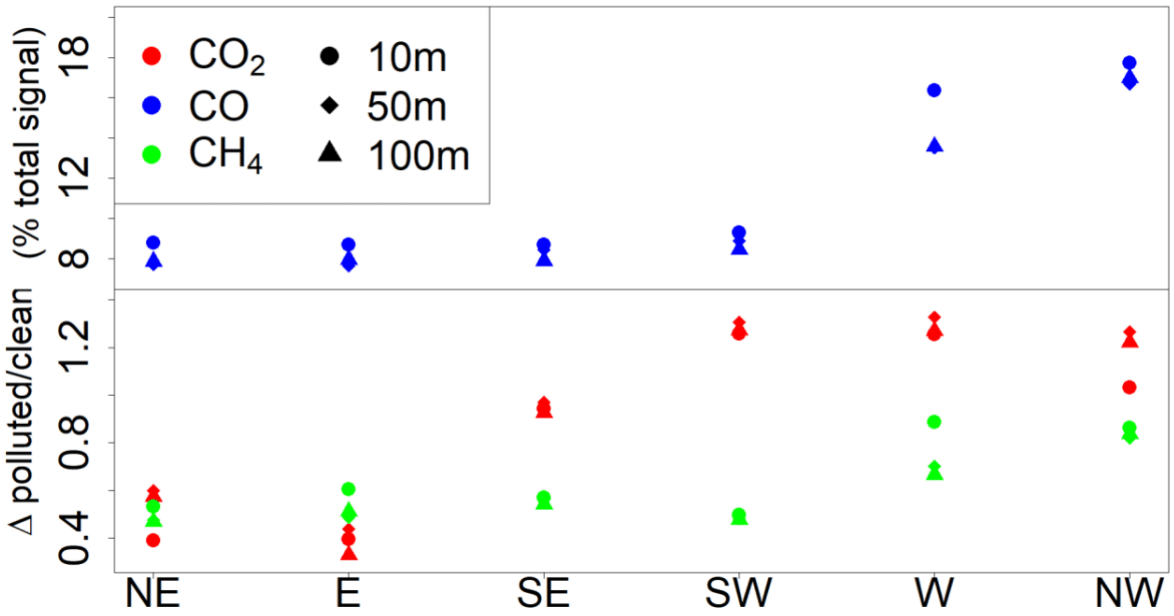
b)



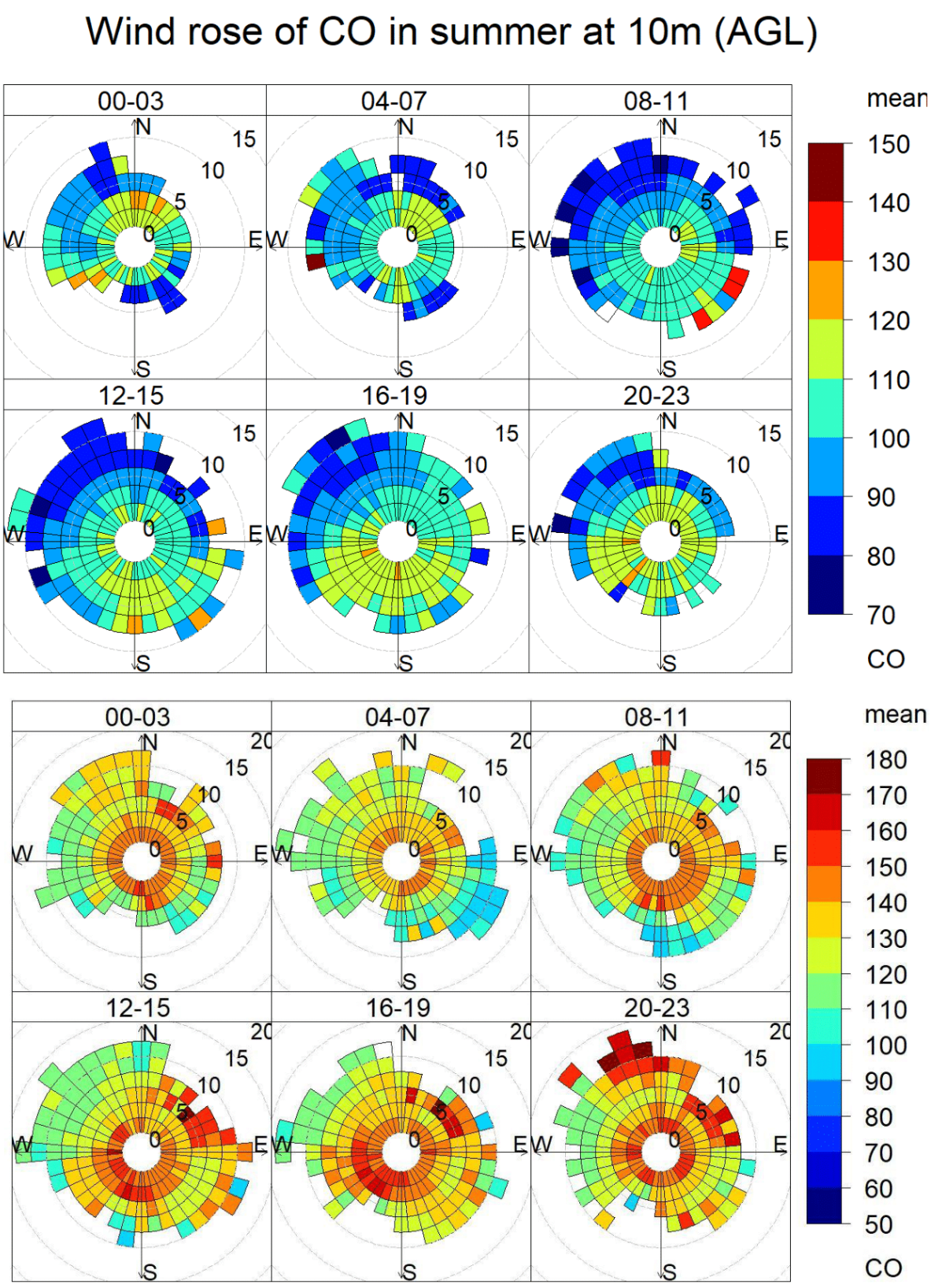
S.8: CH_4 (left) and CO (right) mean concentrations at 10m (AGL) in function of wind speed (circles in ms-1) and direction, recorded in winter over the full period of study. The color scales are given in ppb.



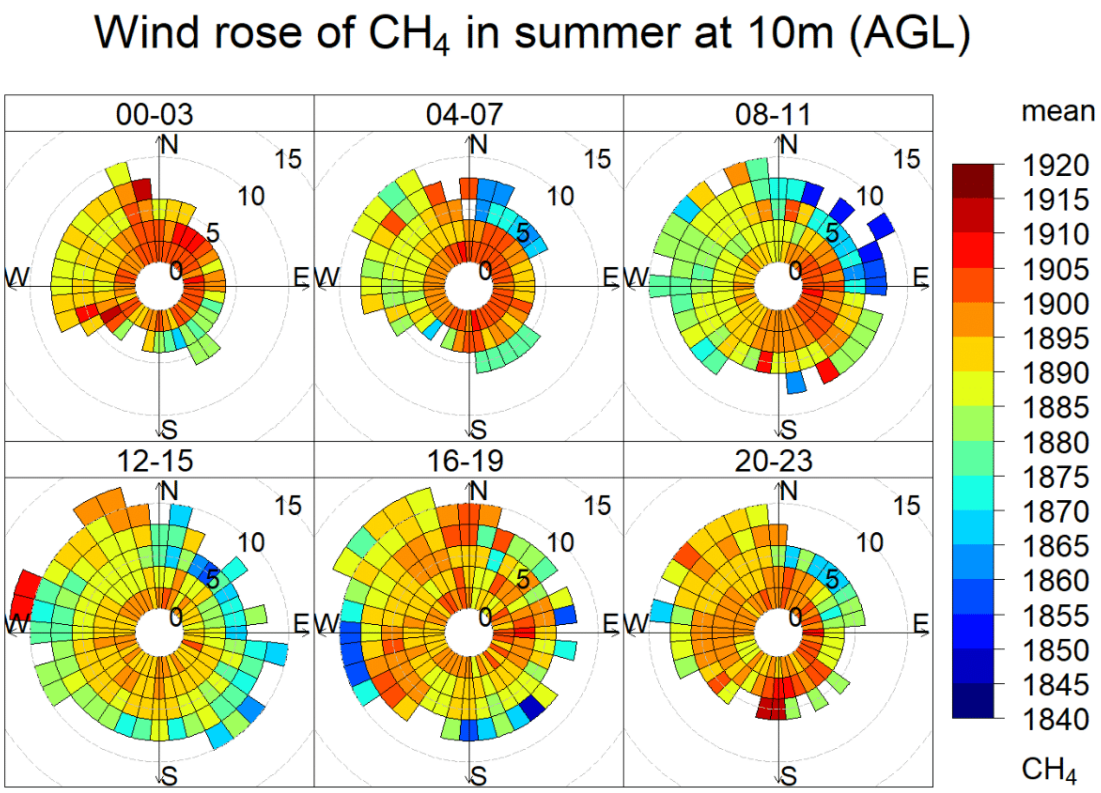
S.9: Difference (in percentage of the datasets) between non-filtered and filtered data from anthropogenic emissions for CO_2 (red), CO (blue), CH_4 (green), at 10m, 50m and 100m (altitude is given AGL).

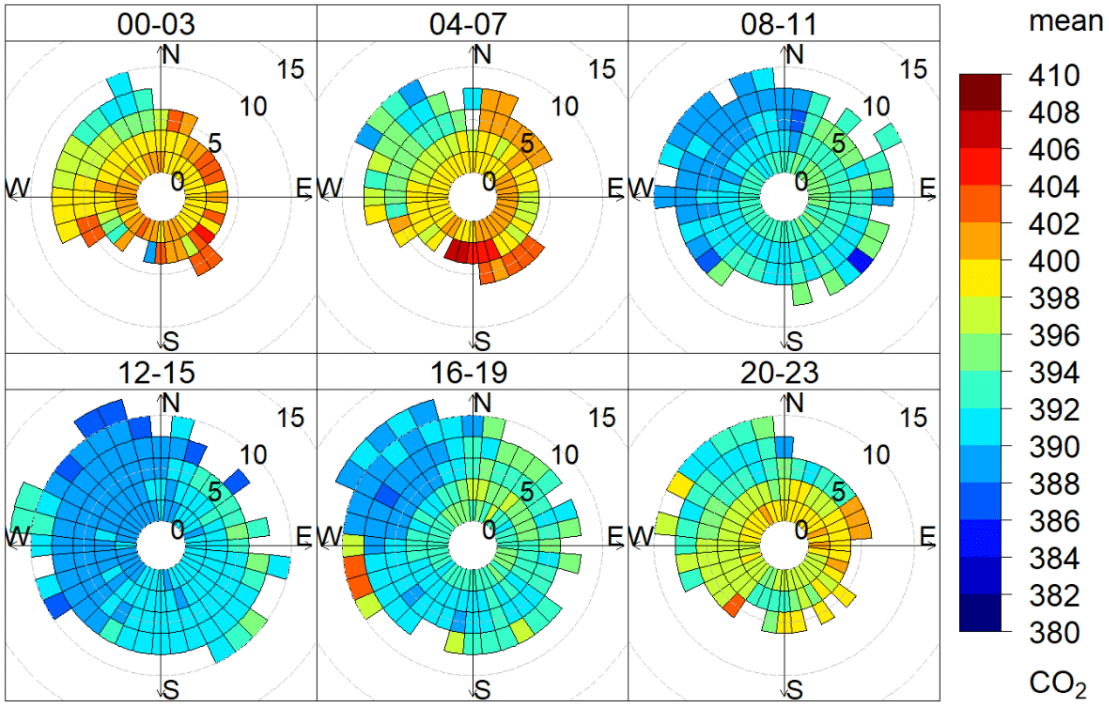


S.10: Wind rose of CO concentrations in ppb in summer (top) and winter (bottom) at 10m (AGL) regarding hour of the day and the wind conditions.



S.11: Wind rose of CH_4 (top) and CO_2 (bottom) concentrations respectively in ppb and ppm at 10m (AGL) in summer regarding hour of the day and the wind conditions.





S.12: Mean (a) and standard deviation (b) concentration of CO_2, CH_4, respectively in ppm, ppb and ppb at 10m (AGL), 50m (AGL) and 100m (AGL) regarding wind sector.

a)	CO_2 10m	CO_2 50m	CO_2 100m	CH_4 10m	CH_4 50m	CH_4 100m	CO 10m	CO 50m	CO 100m
NE	399,21	399,03	398,09	1904,79	1905,52	1904,53	120,13	119,22	118,05
E	399,22	399,60	399,30	1904,75	1905,63	1904,25	119,32	118,80	117,98
SE	396,62	396,85	396,49	1906,00	1906,15	1906,23	120,45	119,77	120,24
SW	393,79	393,89	393,87	1904,63	1904,88	1904,55	120,04	119,98	119,91
W	396,36	396,68	396,67	1904,43	1904,69	1903,15	117,35	117,27	115,56
NW	397,52	398,02	397,74	1905,19	1905,35	1905,17	114,94	113,98	114,56

b)	CO_2 10m	CO_2 50m	CO_2 100m	CH_4 10m	CH_4 50m	CH_4 100m	CO 10m	CO 50m	CO 100m
NE	4,38	4,79	4,80	19,96	21,06	21,06	21,66	22,23	22,31
E	4,80	4,99	4,66	19,74	19,79	19,93	19,94	20,41	19,44
SE	5,34	5,47	5,36	19,04	19,21	19,81	19,72	19,61	19,87
SW	5,78	6,00	5,76	20,64	21,04	21,11	21,53	22,09	21,83
W	5,76	6,01	5,66	20,43	20,33	19,45	22,33	22,13	20,64
NW	5,36	5,46	5,38	19,60	18,89	19,18	20,91	20,15	19,96

3.1.3. Conclusion du chapitre

L'étude menée sur les séries temporelles de CO_2, CH_4 et CO à l'OHP à permit de caractériser la variabilité du CO_2 à l'échelle hémisphérique et régionale par la détermination du taux de croissance annuel moyen mais aussi des amplitudes des cycles diurnes et saisonniers et des variations plus ponctuelles. Ces informations permettront de mettre en lumière le panache urbain au-dessus de Marseille par la comparaison entre ces données et celles recueillies à Fontblanche et Marseille.

Ces résultats comparés à la littérature ont montré que cette station était adaptée à la détermination du signal de grande échelle avec un taux de croissance annuel moyen de CO_2 de 2,7 ppm / an et 7,9 ppb / an de CH_4. Elle a également montré que la station était caractéristique d'un environnement rural avec une influence marquée de la végétation notamment durant la période de croissance des plantes avec une amplitude diurne plus marqué mais surtout par une inversion du gradient vertical entre 10m et 100m en été illustrant des concentrations de CO_2 plus faibles d'environ 1ppm à 10m qu'à 100m dû au puit photosynthétique fort en été. Par ailleurs, l'étude a également quantifier et analyser l'influence des émissions anthropiques sur la station. La méthode basée sur le cycle médian plus un seuil a permis de quantifier les moyennes horaires impactés par des émissions humaines.

Environ 20% des données de CO_2 ont été identifiées comme impactées par des émissions locales ou éloignées. En ajoutant les évènements de pollution détectés par la même méthode appliquée au CH_4 et au CO c'est environ 30% du jeux de données total qui est sous l'influence directe des émissions.

L'étude des évènements synoptiques de pollution à montrer que des épisodes de pollutions allant de 3h à plusieurs jours avaient principalement deux origines. La première est l'arrivée de masses d'air provenant de la vallée du Rhône, la métropole d'Aix Marseille ou bien même Lyon à plusieurs dizaines de kilomètres, qui parviennent à l'OHP et induisent une augmentation des concentrations de CO_2 allant de 5 à 32 ppm. La deuxième origine des épisodes de pollution à l'OHP est l'accumulation d'émissions plus locales (environ 20km) lorsque les conditions météorologiques favorisent l'accumulation des émissions, avec notamment des vitesses de vents faibles en hiver. En hiver à 10m, plus de 90% des épisodes de pollutions sont enregistrés avec une vitesse de vent inférieure à 2m/s. Ces accumulations d'émissions locales ont principalement été enregistrées en hiver à 10m contrairement aux panaches de grandes villes qui ont été enregistrées à 100m.

L'études des émissions locales et ponctuelles a permis la détermination de rapports d'émissions de CO/CO_2. CH_4/CO_2 et CH_4/CO compris entre 3 et 4,5 ppm/ppm, entre 0,6 et 1 ppb/ppm et entre 2,7 et 4,4 ppb/ppm ont mis en lumière une influence majoritaire du secteur résidentiel et du trafic routier notamment en journée lorsque les vents proviennent de l'Est et le Sud Est où se situent des axes routiers importants.

L'étude des rapports d'émissions très inférieurs à ceux fournit par l'inventaire d'ATMOSUD tend à montrer une surévaluation des émissions de CO du secteur domestique par les inventaires d'ATMOSUD. Ces différences sont expliquées par des améliorations considérables des technologies de combustions qui ont été réalisées et qui ne sont pas toujours prises en comptes dans les inventaires. Cependant le manque de traceurs spécifiques comme les NOx ou le carbone suie ont montré les limites des analyses

temporelles dans l'attribution et l'identifications des sources. De plus, les différences trouvées avec les inventaires mettent en évidence la nécessité de comparer les sorties des inventaires avec des données indépendantes comme les mesures in-situ. Enfin la faible influence humaine à l'OHP allant de 1 à 5 ppm selon la provenance des vents illustre la nécessité de se situer au plus proche des sources afin d'avoir des signaux robustes si l'on souhaite étudier les émissions urbaines mais aussi que l'OHP peut être utilisé comme site de fond.

3.2. La variabilité du CO_2 en milieu urbain et péri-urbain

3.2.1. Introduction

Grâce à l'étude sur les séries temporelles de l'OHP la variabilité du signal de fond hémisphérique et régional a pu être caractérisée. Cependant, cette étude a également montré l'impact des sources locales sur cette station, ainsi si l'on veut s'intéresser aux émissions de Marseille, un site de fond urbain plus local que l'OHP peut être utile afin d'isoler correctement le signal marseillais. A ces fins un Picarro G-2401 a été déployé dans la forêt de Fontblanche à Roquefort la Bédoule situé à 20 km à l'Ouest de Marseille afin de pouvoir tenir compte au mieux des sources locales biosphériques et anthropiques qui impactent le CO_2 de l'atmosphère Marseillaise. La variabilité des séries temporelles de Marseille entre 2016 et 2022, de font blanche entre janvier 2020 et juillet 2021 et celle de l'OHP rallongée de 2014 à 2022 ont été analysées ici afin de caractériser et commencer à identifier les secteurs anthropiques impactant le cycle du CO_2 à Marseille.

Les séries temporelles enregistrées à Marseille Longchamp (LCP), l'OHP et Fontblanche entre juillet 2016 et juillet 2022 sont illustrées sur la **Figure 3-1** depuis l'installation des instruments. La **Figure 3-1** représente 95% des données de Marseille, en effet à Marseille LCP 5% des données dépassent 600 ppm, atteignent au maximum 1200 ppm et sont réparties sur 5 jours entre janvier 2019 et février 2019 (cette période est illustrée sur la **Figure 3-2**). Pour Marseille LCP et l'OHP, près de 52000 moyennes horaires ont été retenues et 11600 pour le site de Fontblanche. En utilisant la totalité des données les moyennes de CO_2 enregistrées à Marseille LCP, l'OHP et Fontblanche sont respectivement de 429,72 ± 20,33 ppm, 419,04 ± 5.72 ppm et 413,78 ± 7,62 ppm. Ce gradient de concentration est le reflet de l'éloignement des stations aux sources anthropiques. En effet le site urbain de Marseille LCP montre une concentration moyenne 10 ppm plus élevée que le site péri-urbain de Fontblanche et 20 ppm plus élevée que le site rural de l'OHP. L'impact des sources anthropiques à LCP est aussi visible sur l'écart type des moyennes qui est entre 3 et 4 fois supérieur à Marseille LCP comparé à Fontblanche et à l'OHP. Néanmoins, la période d'enregistrement à Fontblanche étant réduite à un an (du 22/07/2020 au 20/08/2021), son écart type ne tient pas compte des variabilités interannuelles et peut être sous-estimé. Sur la période de fonctionnement de l'instrument de Fontblanche, la moyenne à l'OHP est 419,14 ± 5,1 ppm et celle de Marseille était de 431,74 ppm ± 16,30 ppm. Sur cette année commune le signal urbain est donc 10 ppm plus élevé avec une variabilité 3 fois plus importante. Néanmoins, sur les 3 sites les concentrations de CO_2 présentent une augmentation continue d'année en année. En utilisant les données de l'OHP entre juillet 2014 et juillet 2022 et la méthode décrite dans la section 3.1 et après avoir retiré les données de l'OHP impactées par une influence anthropique, un taux de croissance annuel moyen de 2,65 ppm/an a été calculé et

soustrait des trois jeux de données pour les analyses des cycles saisonniers et diurnes. Par ailleurs, les variations saisonnières sont également visibles sur les trois sites avec une amplitude similaire. Des variabilités plus courtes avec des augmentations de concentrations de CO_2 allant de quelques jours à quelques minutes sont observées sur les trois sites, avec néanmoins des amplitudes bien plus grandes sur le site urbain de Marseille. Les moyennes horaires maximales observées à Marseille, l'OHP et Fontblanche sont respectivement de 1151,6 ppm ; 450,6 ppm et 465,5 ppm.

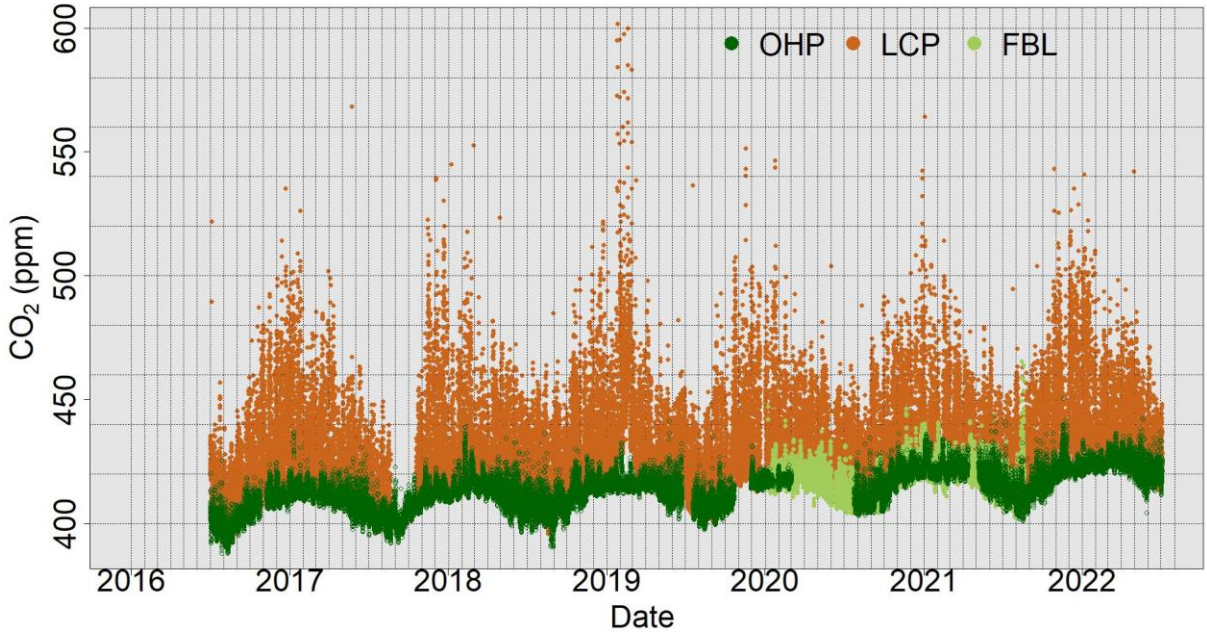


Figure 3-1 : évolution des concentrations moyennes horaires du CO_2 enregistrées entre juillet 2016 et juillet 2022 à Marseille LCP (orange), l'observatoire de haute provence OHP (vert foncé) et Fontblanche (vert clair).

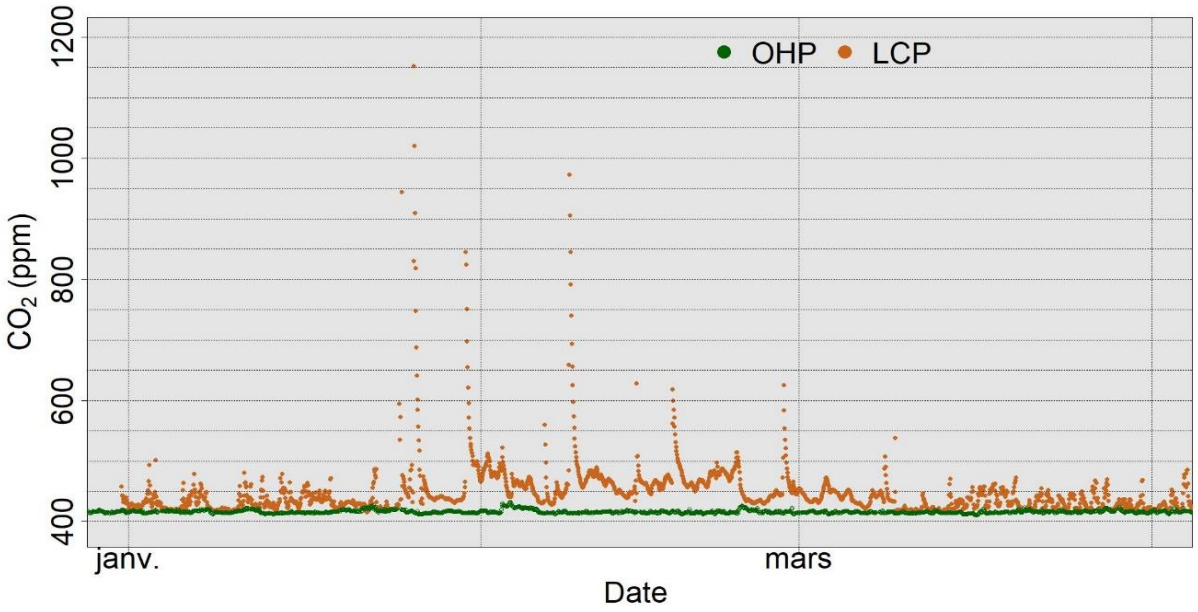


Figure 3-2 : Séries temporelles des moyennes horaires de CO_2 enregistrées à Marseille LCP (orange) et l'Observatoire de haute provence OHP (vert foncé) en janvier et février 2019

Seulement 5% des données sont situées au-dessus de 600 ppm mais augmentent de 7 à 13 ppm la variabilité à Longchamp en janvier et février.

3.2.2. Le taux de croissance annuel entre 2014 et 2022

Avant de pouvoir étudier le cycle saisonnier le cycle diurne ou les variations de plus courte échelle du CO_2 il est important de retirer le taux de croissance annuel. Celui-ci a été calculé à l'Observatoire de Haute Provence sur le niveau de mesure de 100m. après avoir retiré l'influence anthropique des données et en suivant la méthode décrite dans la section 3.2 de l'article Lelandais et al. 2022. Entre juillet 2014 et juillet 2022, 8 ans de données sont utilisés, ce qui est suffisant pour calculer un taux de croissance annuel moyen, bien que la « norme » dans la communauté scientifique pour calculer une tendance soit d'une dizaine d'année. Barlow et al. 2015 ont montré qu'avec seulement 1,5 an de données un taux d'accroissement robuste pouvait être obtenu. Sur notre période d'étude un taux moyen de 2,65 ppm a été trouvé. Celui-ci est comparable à la littérature de l'hémisphère Nord : en effet la NOAA enregistre un taux de 2,5 ppm/an entre 2014 et 2021 avec une variabilité de 0,3 ppm selon les années allant de 2,04 à 2,98 ppm/an (NOAA https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/)

3.2.3. Le cycle saisonnier

Le cycle saisonnier moyen des rapports de mélange du CO_2 sur les trois sites de mesures est présenté sur la **Figure 3-3**. Le cycle saisonnier du CO_2 sur les trois sites présente le même patron avec des rapports de mélange plus élevés en hiver qu'en été. Ce schéma bien connu et retrouvé dans la littérature que ce soit en milieu urbain (. Wei et al. 2019, Miller et al. 2020., Venturi et al. 2020., Wang et al. 2021) ou en milieu rural (Vermeulen et al. 2011. Conil et al. 2021. Xia et al. 2021). Des concentrations plus faibles sont mesurés l'été. En moyenne les rapports de mélange en été sont de 425,49 ± 11,26 ppm ; 416,38 ± 5,91 ppm et 415,32 ± 4,55 ppm à Marseille. Fontblanche et 100m à l'OHP respectivement. Des valeurs plus faibles en été sont expliquées par 1) un renforcement du puits de carbone que représente la photosynthèse et 2) un ensoleillement plus important en été qui induit une hauteur de couche limite atmosphérique plus grande et qui favorise une dilution plus importante des polluants et des espèces chimiques dans l'atmosphère (Al-Anzi et al. 2016) et notamment du CO_2 (Huang et al. 2015. Mitchell et al. 2018). Cependant, bien que la végétation soit particulièrement active au printemps et en été, lors d'épisodes de fortes chaleurs ou de stress hydrique important comme en connait le bassin méditerranéen la végétation peut arrêter son activité photosynthétique et devenir une source de CO_2 (Girard et al. 2012, Seco et al. 2017, Smith et al. 2018,Ramonet et al. 2020). En effet, les plantes afin de limiter l'évapotranspiration et donc leur perte d'eau ferment leurs stomates, cessant alors l'activité photosynthétique (Ramonet et al. 2020). A Fontblanche entre le 22/07/2020 et le 20/08/2021, près de 164 jours ont enregistré une température moyenne supérieure à 20°C soit près de 30% des données. Ainsi bien que la végétation demeure en été un puit de CO_2, il est important de garder à l'esprit que cette affirmation n'est pas toujours vraie.

A l'inverse en hiver, les rapports de mélange mesurés à Marseille, Fontblanche et l'OHP, sont respectivement de 446,08 ± 27,33 ppm ; 425,25 ± 3,91 et 424,02 ± 3,28 ppm. Il est à noter qu'à Marseille Longchamp, 0,6% des moyennes horaires dépassent 600 ppm et atteignent au maximum 1159 ppm. En retirant ces 0,6%, la variabilité en hiver passe de 27,3ppm à 20,7 ppm. Les plus fortes concentrations en hiver s'expliquent par une couche limite plus faible en hiver qu'en été (Riandet et al. 2023), des émissions anthropiques plus importantes notamment du secteur résidentiel (Von der Weiden-Reinmüller et 2014, Xueref Remy et al. 2018 ; Conil et al. 2019, Venturi et al. 2020, Alfody et al. 2023) et un ralentissement du puit de carbone avec une activité photosynthétique faible et une source biogénique plus importante avec une respiration de la végétation plus importante (Pérez et al. 2016). En observant le cycle saisonnier de la température (**Annexe 11**), on constate que les températures moyennes sont plus faibles en hiver avec une moyenne de 9,9°C contre 23,5 °C en été. Les températures et le CO_2 ont été identifiés comme anti corrélés dans plusieurs études des latitudes tempérées de l'hémisphère Nord. En effet des températures basses indiquant des émissions anthropiques plus importantes et des conditions dynamiques plus stables, réduisant le mélange dans la couche limite (Pang et al. 2016, Staufer et al. 2016.)

Le cycle saisonnier du CO_2 est principalement contrôlé par 3 facteurs. Le premier est les variations physiques de l'atmosphère et notamment de la hauteur de la couche

limite qui concentre en hiver et dilue les rapports de mélange en été ainsi que l'advection. Le second est l'activité biosphérique représentant un puit de CO_2 au printemps et en été grâce à une activité photosynthétique plus importante et représentant une source en hiver avec le ralentissement de la photosynthèse et une respiration importante. Enfin le troisième est les émissions anthropiques plus importantes l'hiver que l'été avec par exemple avec des émissions de CO_2 liées au chauffage résidentiel plus importantes (Cheng et al. 2018, Venturi et al. 2020).

Les variations standard des moyennes mensuelles observées à Fontblanche et l'OHP sont similaires avec un ordre de grandeur de 3 à 4 ppm d'amplitude. Marseille en revanche enregistre une variabilité mensuelle bien plus grande, allant de 20 ppm en hiver à 11 ppm en été. Cette variabilité plus grande sur le site urbain illustre la quantité d'émissions plus importante en milieu urbain mais aussi l'influence de la proximité de la station aux sources anthropiques, comme l'ont montré d'autres études également (Hou et al. 2016, Gao et al. 2018, Xueref-Remy et al. 2018, Xueref-Remy et al. 2022).

Les concentrations de CO_2 proches mesurées à Fontblanche et l'OHP, l'amplitude saisonnière d'environ 10 ppm à l'OHP et Fontblanche contre 20 ppm à Marseille et la variabilité mensuelle 2 à 4 fois plus grande à Marseille qu'à Fontblanche et l'OHP mettent en évidence que Fontblanche peut servir de site de fond par rapport à Marseille toute l'année.

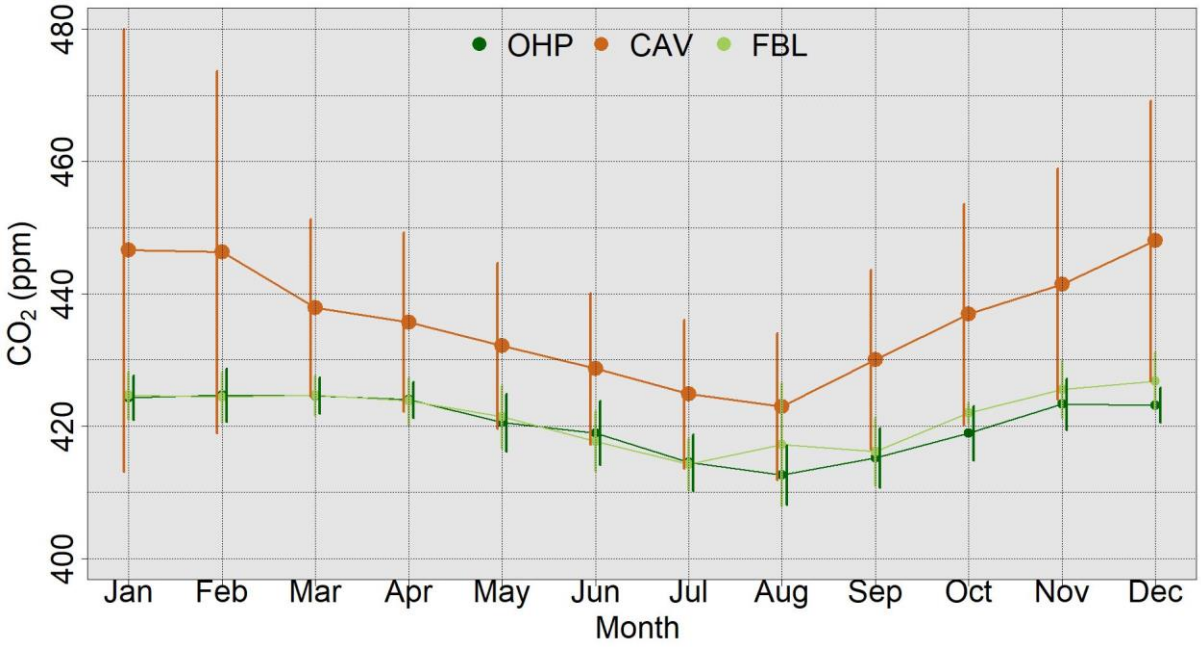


Figure 3-3 : Cycle saisonnier des concentrations en CO_2 enregistrées à Marseille (marron) entre le 01/01/2018 et le 31/07/2022 et Fontblanche (vert) entre le 13/01/2020 et le 31/08/2021

3.2.4. Le cycle diurne

Les cycles diurnes moyen de CO_2 enregistrés à Marseille Longchamp, l'OHP et Fontblanche sont présentés en **Figure 3-4** pour chaque saison lorsque des vents faibles

sont enregistrés à Marseille. Tout comme pour les cycles saisonniers, les taux de croissance annuels ont été retirés. Les variabilités cycliques (saisonnières et diurnes) de CO_2 à l'OHP ont déjà été décrits en détail dans la section 3.1. L'analyse du cycle diurne qui suit se concentre donc principalement sur les variations de CO_2 enregistrées à Marseille Longchamp en utilisant Fontblanche comme site de fond local.

Souvent, le cycle diurne du CO_2 est contrôlé par plusieurs facteurs que sont, la dynamique atmosphérique (regroupant la hauteur de la couche limite ; les vitesses et directions de vents, la température), la saison, la variabilité et l'intensité des flux biosphériques, l'altitude de la station mais aussi la proximité de la station aux sources anthropiques et aux puits (Satar et al. 2016, Berhanu et al. 2017, Xueref et al. 2018, Conil et al. 2019, Venturi et al. 2020, Wei et al. 2020, Xia et al. 2020).

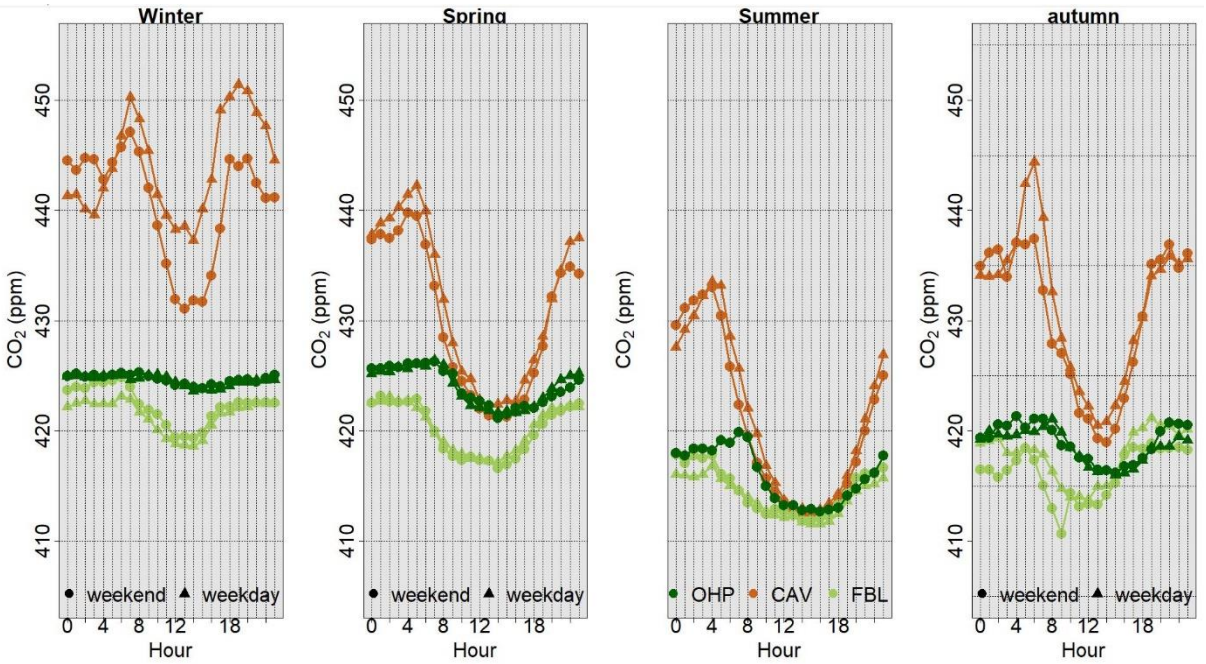


Figure 3-4 : Cycle diurne des concentrations en CO_2 enregistrées à Marseille (marron) entre le 01/01/2018 et le 31/07/2022 et Fontblanche (vert) entre le 13/01/2020 et le 31/08/2021 en hiver (1er panel) au printemps (2e panel) en été (3e panel) et en automne (4e panel) par vent faibles (inférieurs à 2m/s)

Le cycle diurne à Marseille présente des concentrations de CO_2 plus élevées la nuit que le jour avec une diminution de la concentration de CO_2 le matin, induisant un minimum durant l'après-midi quelques soit la saison ou le jour de la semaine. Cette forme est typique des sites situés proches des sources et des puits comme les sites urbains (Kain et al. 2012, Lopez et al. 2013, Newman et al. 2013, Sreenivas et al. 2016, Xueref Remy et al. 2018, Venturi 2020, Venturi et al. 2021).

Cette variation journalière est partiellement expliquée par le cycle diurne de la couche limite qui se développe en journée et diminue le soir et durant la nuit (Stull et al. 1988, Garratt et al. 1994, Alexiou et al. 2018, Riandet et al. 2023). A Marseille et dans la région Riandet et al. 2023 ont montré que la hauteur de la couche limite était entre 150m et 250 m la nuit et augmentait le matin entre 07h00 et 08h00 pour atteindre un maximum dans l'après-midi. De plus le cycle diurne de la hauteur de couche limite varie selon la

saison : son amplitude est plus grande au printemps et en été qu'à l'automne et en hiver car le rayonnement solaire incident reçu sur notre zone d'étude est plus élevé durant la saison chaude. Le cycle diurne du CO_2 a été identifié comme directement dépendant de la hauteur de la couche limite avec une anti-corrélation nette entre le développement de la hauteur de la couche limite et une diminution des teneurs en CO_2 mesurées dans l'atmosphère (Lopez et al. 2013, Sreenivas et al. 2016, Xueref Remy et al. 2018, Xueref-Remy et al. 2022).

A la variation diurne de la hauteur de la couche limite vient s'ajouter la variation d'activité biosphérique. En effet durant la journée la végétation terrestre fait de la photosynthèse qui représente un puit de CO_2 important. A l'inverse, la nuit la respiration autotrophe de la végétation émet du CO_2 dans l'atmosphère. Cet ajout de CO_2 dans l'atmosphère est par exemple visible la nuit en été et au printemps à l'OHP où les concentrations de CO_2 augmentent durant la nuit. De même que la hauteur de la couche limite, les flux biosphériques ont une activité saisonnière comme décrit précédemment, qui impacte le cycle diurne du CO_2 et notamment son amplitude. A Marseille l'amplitude du cycle diurne est de 15 ppm l'hiver et 20 ppm l'été. A titre de comparaison, à Fontblanche l'amplitude du cycle diurne est de 5 ppm l'été et l'hiver et à l'OHP l'amplitude du cycle diurne est de 2 ppm en hiver et 5 ppm en été. L'OHP étant situé à 650m a.s.l. l'amplitude du cycle diurne très faible en hiver à l'OHP est expliquée par l'altitude de la station.

Les cycles diurnes en milieu rural loin des émissions ont une amplitude moyenne plus faible qu'en milieu urbain. Une amplitude journalière moyenne de 10 ppm a été retrouvée à Cabauw, au puy de Dôme, à Hegyhátsál (Vermeulen et al. 2011, Hernandez-Paniagua et al. 2015, Conil et al. 2019). En Italie, à Florence une amplitude de 40 ppm a été trouvée en décembre 2017 et 20 ppm en été (Venturi et al. 2020). Les différences d'amplitudes moins fortes à Marseille résultent en partie de la dynamique atmosphérique qui est modulée par la présence de la mer. En effet en milieu continental le développement de la couche limite en été est bien plus important qu'à Marseille et bien plus faible en hiver (Riandet et al. 2023). Les amplitudes importantes à Florence située à 70 km des côtes s'expliquent par une concentration plus importantes des émissions urbaines dans une couche limite plus étroite en hiver. A Toronto, Shanghai et Londres, situés en bord de mer, une amplitude diurne hivernale de 15 à 20 ppm est mesurée et similaire à Marseille (Hernandez-Paniagua et al. 2015, Pugliese et al. 2018, Wei et al. 2020). Les amplitudes plus faibles de l'OHP et Fontblanche s'expliquent par les émissions moins fortes sur ces sites qu'à Marseille et des flux biosphériques différent en milieu rural et forestier qu'en milieu urbain.

En plus des variations expliquées partiellement par la hauteur de la couche limite et la variation des flux biosphériques, le cycle diurne moyen à Marseille est influencé par les émissions anthropiques marseillaises visibles notamment en hiver. En effet le cycle diurne présente deux pics de concentrations qui ont lieu le matin entre aux environs de 08h00 et le soir entre 17h00 et 20h00. Les valeurs moyennes de CO_2 enregistrées lors de ces pics sont au maximum de 450,29 ± 22,43 ppm à 08h00 et 451,43 ± 45,70 ppm à 20h00. Le pic du matin est distinguable en automne tandis que le pic du soir est plus faible. Ces deux pics ne sont pas visibles au printemps et en été. De plus les cycles diurnes de CO_2 à l'OHP et à Fontblanche ne présentent pas ces pics quel que soit la saison. Des pics de

concentrations survenant aux mêmes horaires sont retrouvés en milieu urbain à Paris, Londres, Toronto, Florence (Hernandez-Paniagua et al. 2015, Pugliese et al. 2018, Xueref Remy et al. 2018,Venturi et al. 2021). Ces pics de concentrations correspondent aux pics d'émissions et d'activité retrouvés dans les inventaires (**Figure 3-7**, TOMTOM, https://www.tomtom.com/trafic-index/Marseille-trafic/,CEREMA,https://dataviz.cerema.fr/trafic-routier/) mais sont absents et moins marqué en milieu rural (Vermeulen et al. 2011, Conil et al. 2019). Ces pics retrouvés à Marseille confirment la présence d'émissions anthropiques importantes qui modulent le cycle diurne de CO_2.

3.2.5. Le panache Marseillais

Ces flux anthropiques spécifiques à Marseille sont visibles sur la **Figure 3-5** qui présente l'excédent (en ppm) de CO_2 mesuré entre Marseille et Fontblanche par saison lorsque l'empreinte de la station est locale, c'est-à-dire lorsque les vitesses de vents sont inférieures à 2m/s. En hiver l'excédent moyen de CO_2 à Marseille est d'environ 20 ppm et est toujours positif. Durant les pics entre 07h00 et 08h00 et entre 17h00 et 20h00, l'excédent de CO_2 peut monter à 29 ppm. De plus durant l'après-midi l'excédent moyen est supérieur à 10 ppm. A l'inverse en été, la différence entre Marseille et Fontblanche peut être considérée comme nulle l'après-midi. Durant l'après-midi des saisons de transitions (automne et printemps) lorsque l'atmosphère est bien mélangée l'excédent de CO_2 de Marseille est d'environ 5 ppm. Cet excédent de concentration de CO_2 s'explique par une dynamique de l'atmosphère plus faible en hiver, une activité photosynthétique réduites et des émissions anthropiques plus fortes.

Ces émissions anthropiques varient selon la saison et le moment de la journée mais également selon les jours de la semaine (**Figure 3-7**, https://www.tomtom.com/trafic-index/Marseille-trafic/). En effet les concentrations enregistrées durant les jours ouvrés à Marseille (représentés par des triangles) sont plus élevées durant les pics d'activités et durant la journée que celles enregistrées durant le week-end (représentés par des ronds). Les concentrations dans les pics sont plus hautes les jours ouvrés que les jours de week-end avec une différence allant de 3,19 ppm à 10,7 ppm à 07h00 et 17h00 en hiver (comme l'illustre **Annexe 14**). Le pic du matin est visible en automne avec une forte différence entre les jours ouvrés et le week-end (**Figure 3-4**) tandis que le pic du soir est plus faible et ne présente pas de différence entre les jours ouvrés et le week-end. En été la différence entre la semaine et le week-end est de 4 ppm le matin et inférieur à 2 ppm le soir. Ces concentrations plus élevées à Marseille proviennent vraisemblablement des émissions anthropiques propres à Marseille plus importante qu'à l'OHP et à Fontblanche. De plus la différence de concentration entre les jours ouvrés et les jours de week end correspondent aux pics de trafic plus importants en semaine qu'en week end (https://www.tomtom.com/trafic-index/Marseille-trafic/). °En effet aucune différence n'est trouvée à l'OHP et à Fontblanche dans les concentrations enregistrées les jours

ouvrés et les jours de week-end quel que soit la saison[2]. De plus, en étudiant la variabilité du CO_2 enregistrée à Marseille pendant les jours ouvrés, on constate que la variabilité du CO_2 augmente fortement le matin quelle que soit la saison. La variabilité du CO_2 présente un pic le matin les jours ouvrés et n'en présente pas le week-end. Ce pic de variation est dû au pic d'activité matinale et notamment ls déplacements pendulaires augmentant les émissions de CO_2 du trafic routier le matin (https://www.tomtom.com/trafic-index/marseille-trafic/, ATMOSUD, **Figure 3-7**) et que les activités humaines impactent les concentrations de CO_2 en semaine quelques soit la saison. Par exemple, l'écart type moyen du CO_2 au printemps en semaine est de 9,34 ppm alors qu'à 09h00 elle est de 13,9 ppm (**Annexe 15**). En hiver en semaine et durant le week-end la variabilité horaire est d'environ 20 ppm, puis à 07h00 une différence nette est visible entre les jours ouvrés où la variabilité augmente fortement allant jusqu'à un maximum de 60 ppm à 17h00. Durant les week-ends, la variabilité diminue à partir de 07h00 passant de 20 ppm à 10 ppm à 16h00 (**Annexe 15**).

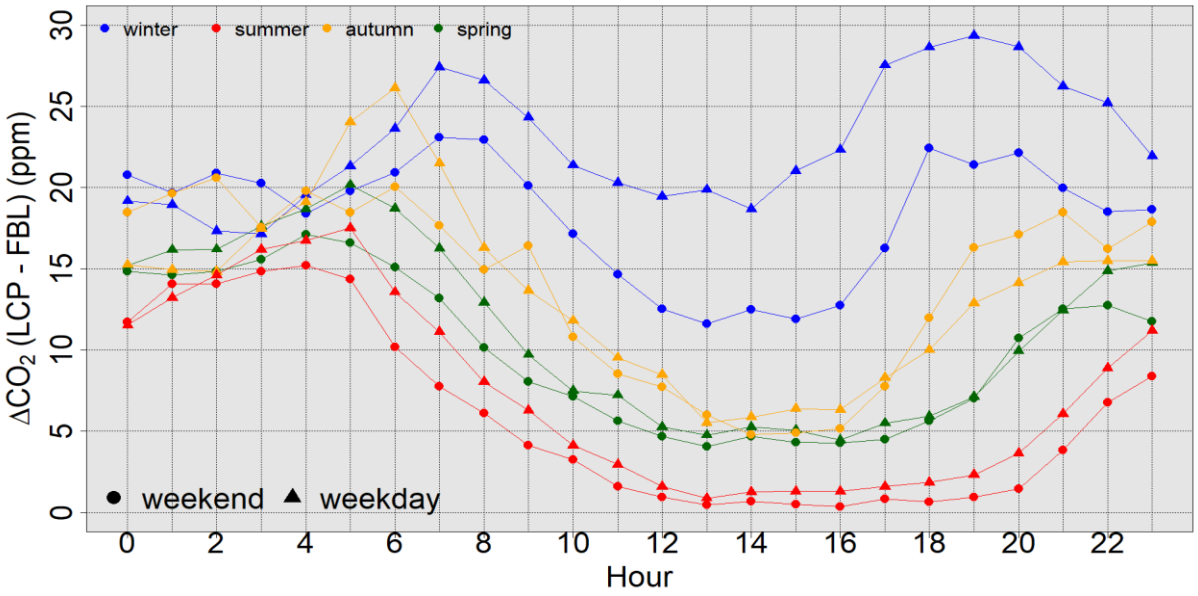


Figure 3-5 : Cycle diurne du panache de CO_2 entre Marseille et Fontblanche en ppm par saison en fonction des jours ouvrés (triangles) et des jours de week-end (ronds)

Les cycles diurnes des NOx et du carbone suie (BC) sont présentés sur la **Figure 3-8.** Les NOx et le carbone suie provenant de la combustion d'énergies fossiles noté BC_{ff} sont deux traceurs des activités anthropiques et notamment du trafic. Sur les cycles diurnes des NOx en hiver on constate deux augmentations des concentrations avec des maximum le matin et le soir. Le premier maximum à lieu entre 07h00 et 08h00, passant

[2] Il est à noter que les faibles concentrations enregistrées à Fontblanche en automne entre 07h00 et 09h00 le week-end (représentés par les ronds vert clair sur la **Figure 3-4**) ne représentent qu'entre 30 minutes et 46 minutes et sont donc à utiliser avec prudence. Du fait de pannes techniques, très peu de données sont disponibles pour la saison de l'automne à Fontblanche. Les autres moyennes représentent entre 250 et 800 valeurs minutes chacune. Un tableau récapitulatif du nombre de minutes prises en compte pour chaque point est présenté en annexe (**Annexe 13**).

de 20 µg.m^3 à 04h00 à ~50 µg.m^3 et le second avec des concentrations moyennes d'environ ~25 µg.m^3 à 14h00 allant jusqu'à ~50 µg.m^3 entre 17h00 et 19h00. A l'aide du cycle diurne du carbone suie on constate que sur ces horaires le carbone suie provenant de la combustion d'énergies fossiles (représenté en violet sur la **Figure 3-8**) présente également des maximums. Les concentrations de BC_{ff} allant de 0,5 µg.m^3 jusqu'à 2.5 µg.m^3 entre 04h00 et 07h00 - 08h00. Les NOx ont été identifiés comme traceurs du trafic dans plusieurs études (Weiss et al. 2012, Lopez et al. 2013, Von der Weiden-Reinmüller et 2014, Breuer et al. 2019, Yang et al. 2019). Dans le même temps, le carbone suie émis par la combustion d'énergies fossiles a également été associé au trafic dans plusieurs études à travers l'Europe (Sandradewi et al. 2008, Herich et al. 2011, Titos et al. 2017, Jereb et al. 2018,Mousavi et al. 2019) et ailleurs (Healy et al. 2017). Ces augmentations concomitantes du CO_2 avec les NOx et le BC_{ff} qui sont des traceurs notamment du trafic suggèrent que l'augmentation de CO_2 observé le matin est due au trafic routier. De plus d'autres études en milieu urbains ont également associé l'augmentation matinale au trafic routier (Xueref Remy et al. 2018, Mousavi et al. 2019, Venturi et al. 2020). Cependant on constate que les augmentations de NOx et BC_{ff} sont visibles le matin et témoignent également d'un pic d'émission le matin. Le pic matinal semble être présent tous les matins mais avec un décalage d'une heure, en effet les augmentations des concentrations sont présentes au printemps en été et en automne les maximums apparaissant entre 06h00 et 07h00 au printemps et en automne et entre 05h00 et 07h00 en été. De plus on constate sur le BC_{ff} que les concentrations augmentent fortement le matin durant les jours ouvrés seulement, l'augmentation durant le week-end étant bien plus faible quel que soit la saison. A titre d'exemple en hiver le maximum de BC_{ff} est de 2,5 µg.m^3 les jours ouvrés et seulement de 1,5 µg.m^3 les jours de week-end.

Cette augmentation matinale les jours ouvrés de NOx et de BC_{ff} sont associées au trafic dans la littérature et sont concomitantes aux données de trafic disponibles pour Marseille (https://www.tomtom.com/trafic-index/marseille-trafic/) ce qui illustre l'importance du trafic routier dans les émissions le matin à Marseille et leur rôle dans l'augmentation de CO_2 observé le matin en hiver notamment entre 07h00 et 10h00. Cependant, l'absence d'augmentation marquante sur les concentrations de CO_2 au printemps et en été révèle l'existence d'un puit de CO_2 important. Cela est probablement dû d'une part au puit biosphérique : en effet le printemps et l'été sont les saisons de croissance et d'activité importantes de la photosynthèse ; et d'autre part. à la dynamique atmosphérique plus importante au printemps et l'été avec la couche limite qui se développe plus tôt et plus haut qu'en hiver (Riandet et al. 2023).

De même que pour le pic matinal, les maximums de concentrations de CO_2, de NOx et de BC_{ff} le soir en hiver se produisent entre 18h00 et 19h00 (**Figure 3-5.)**. Les concentrations de BC_{ff} atteignent 2,5 µg.m^3 et celles de NOx 50 µg.m^3 à 19h00. On peut donc supposer que le trafic routier joue également une part très importante dans l'augmentation de CO_2 observée en fin de journée. Cependant, on constate qu'après 19h00, les NOx et le BC_{ff} diminuent fortement jusqu'à minuit pour atteindre respectivement ~20 µg.m^3 et 1µg.m^3 tandis que les concentrations de CO_2 ne commencent à diminuer qu'à 20h00. Dans le même temps on constate que le carbone suie d'origine organique BC_{bb} atteint son maximum plus tard que le BC_{ff} et les Nox, entre 20h00 et 21h00. Ce décalage entre les maximums de BC_{ff} et BC_{bb} est également observé dans la

littérature (Helin et al. 2018, Rajesh et al. 2021). Les sources principales de BC_{bb} sont le chauffage et la cuisine domestiques (Healy et al. 2017, Helin et al. 2018, Jereb et al. 2018, Rajesh et al. 2021, ATMOSUD) : ainsi on peut supposer que les concentrations de CO_2 le soir sont impactées par le trafic d'abord entre 18h00 et 19h00 puis par les émissions domestiques expliquant les fortes concentrations enregistrées en hiver. Cette hypothèse est soutenue par l'absence d'augmentation du BC_{bb} le soir en été, les émissions liées au chauffage résidentiel étant nulles ou très faibles à cette saison (ATMOSUD, 2017).

Cependant, à l'inverse du pic matinal qui présente une plus forte augmentation en semaine que le week-end quelle que soit la saison, avec une différence de concentration pour les NOx et le BC_{ff} de 1 $\mu g.m^3$ et entre 15 et 20 $\mu g.m^3$, la différence de concentration des NOx et du BC entre les jours ouvrés et le week-end à partir de 17h00 est observée uniquement en hiver. Les augmentations des concentration le soir au printemps, en été et en automne sont similaires entre les jours ouvrés et les week-ends. L'hiver, la couche limite plus faible concentre les émissions ce qui induit des concentrations de CO_2 plus fortes aux moments des émissions. Au printemps, été et automne la hauteur de la couche limite est plus grande par rapport à l'hiver au même de la journée. Les émissions sont donc moins concentrées au printemps, été et en automne ce qui explique pourquoi aucune différence n'est observées entres les jours ouvrés et les jours de week end. De plus, la couche limite est faible la nuit, rendant les mesures de concentrations le matin sensibles aux émissions. A l'inverse en fin de journée aux beaux jours la couche limite est plus développée que la nuit (Riandet et al. 2023) diluant donc les émissions de fin d'après-midi. L'atmosphère en fin de journée est donc moins marquée par les émissions de fin de journée car celles-ci se diluent dans une atmosphère bien mélangée.

Les données de l'inventaire CIGALE pour l'année 2017 produite par ATMOSUD ont été extraites avec une résolution de 1km sur un domaine d'environ 15 km de rayon autour de la station de Marseille Longchamp. Ce domaine illustré en **Figure 3-6** a été choisi pour représenter l'empreinte de la station par vent local (<2m/s) afin de pouvoir comparé l'évolution du panache de CO_2 que nous avons calculés également avec des vents faibles (<2m/s).

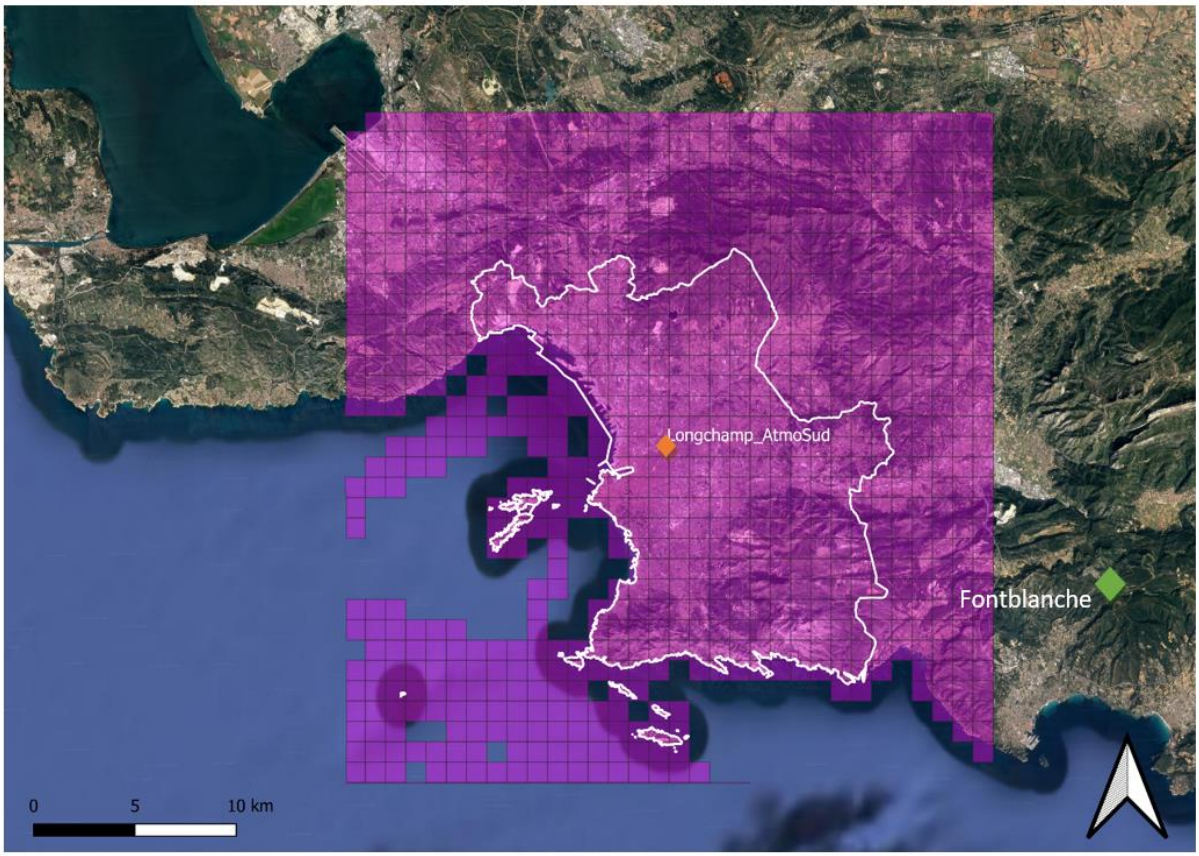


Figure 3-6 : Domaine d'extraction des données d'inventaire CIGALE de 2017 (ATMOSUD)

Le cycle diurne du CO_2 illustré sur la **Figure 3-7** présente un pic matinal d'émissions entre 08h00 et 09h00 et un pic d'émissions le soir à 18h00. De plus, en observant le cycle diurne des émissions liés au trafic et au secteur résidentiel (**Figure 3-7**), on constate que le pic d'émissions de CO_2 est dominé par les émissions du trafic et du résidentiel. En effet, les émissions de CO_2 liées aux industries, à l'agriculture et aux avions sont constantes au cours de la journée tandis que les émissions liées au trafic et au résidentiel présente un pic matinal et un pic en fin de journée, les pics d'émissions de CO_2 lié au trafic sont entre 07h00 et 08h00 et entre 17h00 et 18h00 tandis que les émissions liées au résidentiel présentent un pic plus tard à 10h00 et 19h00.

Le cycle diurne de CO_2 et du panache mesuré par les données continues présente un pic de CO_2 le matin un peu plus tôt entre 07h00 et 08h00 en hiver et à 07h00 au printemps à 19h00 le soir. Le déphasage temporel d'une heure observé en hiver peut s'expliquer par la dynamique atmosphérique qui influe sur les concentrations mesurées. En effet la couche limite se développe à partir de 07h00 en hiver (Riandet et al. 2023) (et un peu plus tôt aux beaux jours) induit une dilution des émissions à 08h00 et 09h00 dans un volume plus grand. Ainsi, bien que les émissions de CO_2 d'après les inventaires soient plus importantes à 08h00 et 09h00, les concentrations de CO_2 mesurées dans l'atmosphère sont plus sensibles aux émissions de 07h00 du matin. De même, le soir les émissions de CO_2 sont au plus fort à 18h00 néanmoins, les concentrations dans l'atmosphère sont plus élevées à 19h00 en hiver (**Figure 3-4**) résultant d'une couche limite plus petite qui rendent sensibles les concentrations aux émissions du trafic et du

résidentiel dont les émissions sont au maximum à 19h00. Le soir ne présente pas de pic particulier en été, en automne et au printemps car la couche limite est plus étendue à ces horaires qu'en hiver (Riandet et al. 2023).

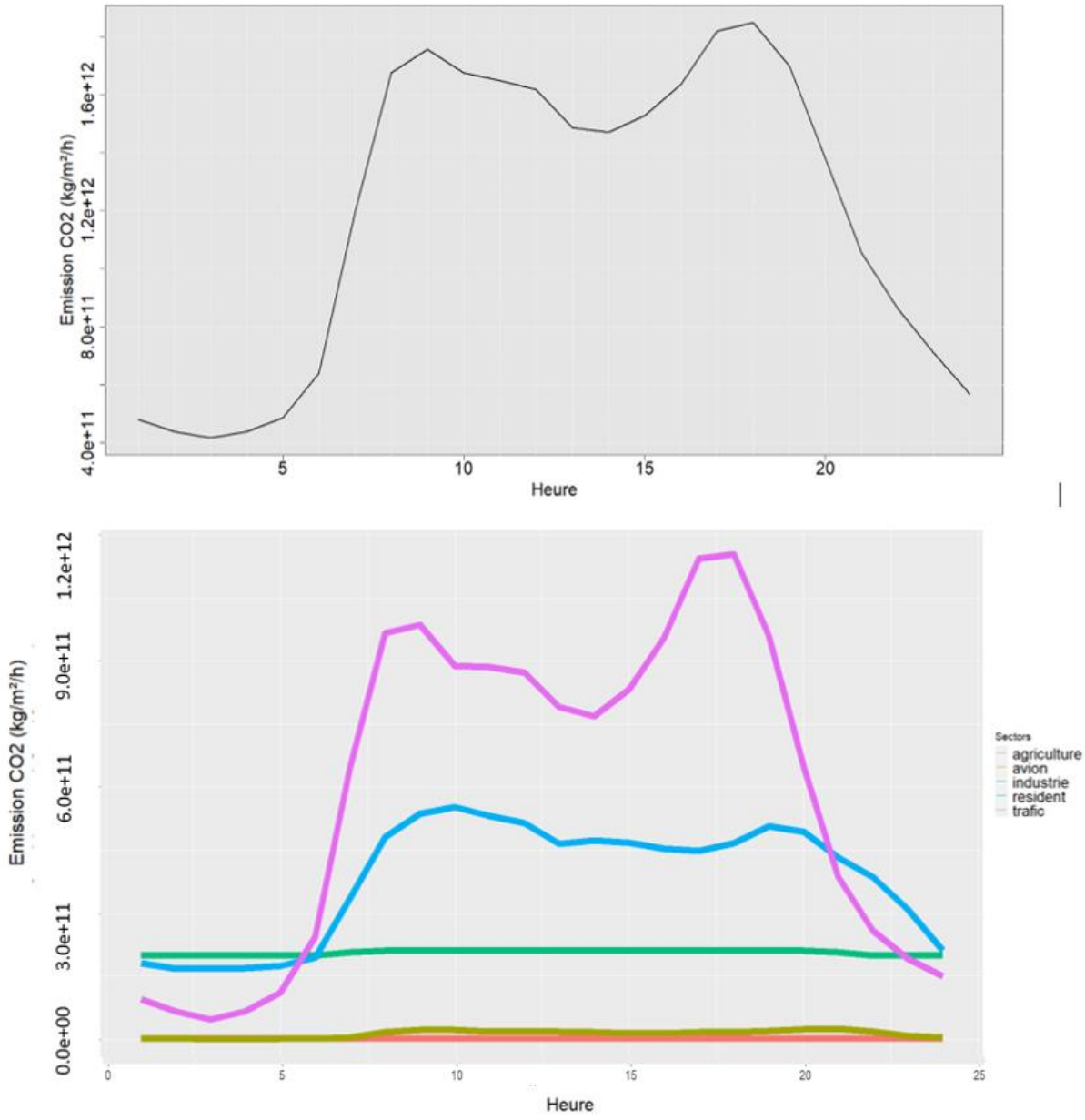


Figure 3-7 : Cycle diurne du CO_2 total (haut) d'après l'inventaire cigale 2017 (ATMOSUD) et selon chaque secteur (bas).

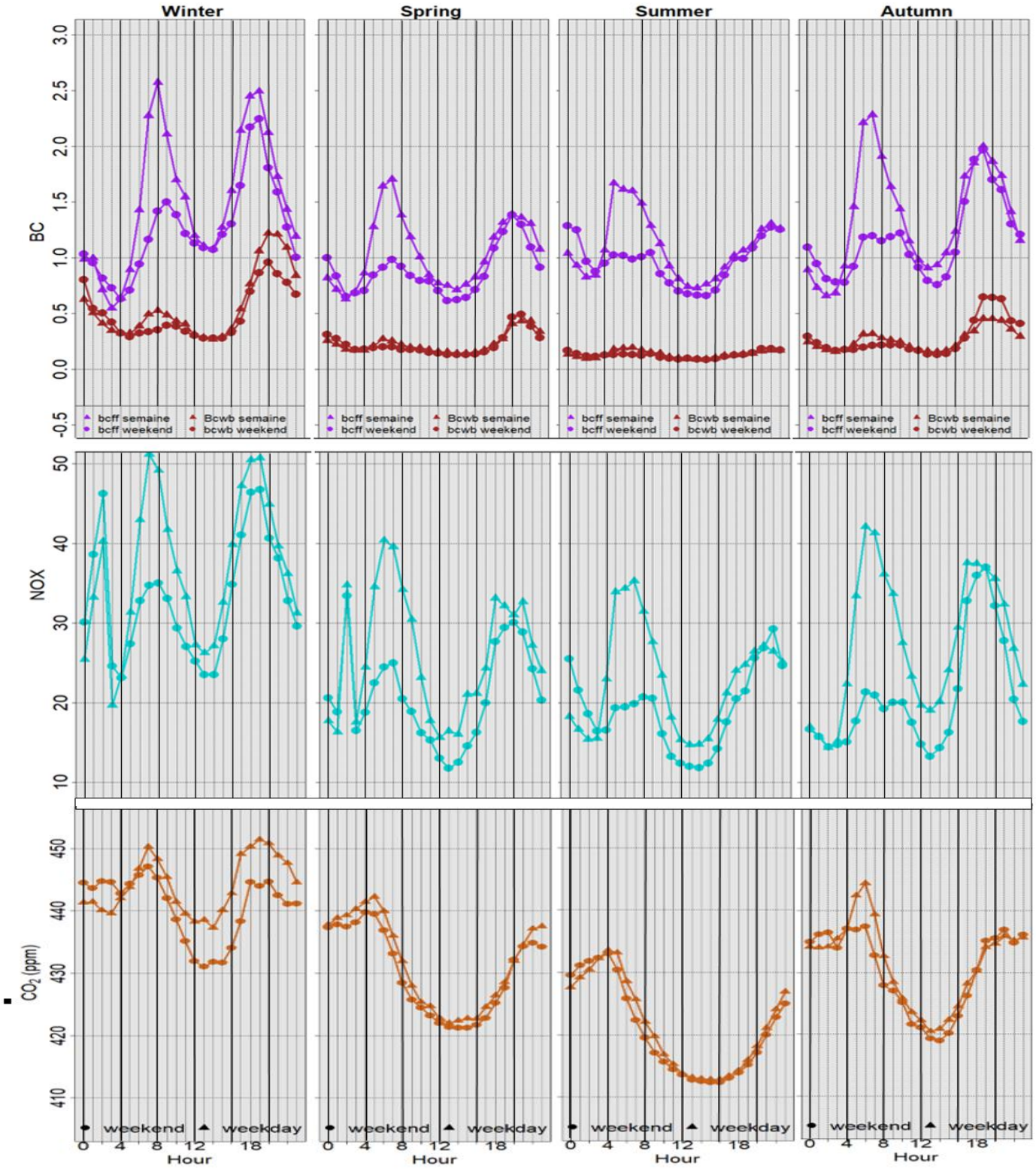


Figure 3-8 : Cycle diurne moyen du carbone suie fossile (violet), du carbone suie biogénique (bordeau), des NOx (cyan) et du CO_2 (orange) enregistrés à Marseille Longchamp par vents faibles (< 2m/s) par saisons. Les triangles représentent les jours ouvrés et les ronds les week ends

3.2.6. La période COVID-19

La pandémie de Covid 19 et les restrictions sanitaires mise en place pour répondre à cette pandémie offrent une opportunité supplémentaire d'étudier et évaluer l'impact des différentes sources anthropiques sur la variabilité du CO_2 à Marseille. Ente le 17 mars 2020 et le 10 mai 2020, un confinement strict a été appliqué en France. Ce confinement a réduit la mobilité et les habitudes quotidiennes (Munoz et al. 2020, Pulano et al. 2020) ce qui a induit une réduction des déplacements. D'après le CEREMA (https://dataviz.cerema.fr/trafic-routier/) durant la période de confinement, le trafic routier a été réduit de 63% en moyenne à Marseille par rapport à la période de référence fixée par l'étude entre le 13 janvier et le 2 février 2020 (**Annexe 17**).

Les cycles diurnes de « références » du CO_2 à Marseille correspondent aux données enregistrées entre le 17 mars et le 10 mai des années entre 2016 et 2022, à l'exception de l'année 2020 et 2021. Les cycles diurnes pour les périodes de références sont présentés en noir sur la **Figure 3-9**. Le cycle diurne moyen du CO_2 en semaine et en week-end mesuré à Marseille pendant la période de confinement du printemps 2020 est présenté sur la **Figure 3-9**. En semaine, la moyenne de CO_2 en période covid est de 438,32 ± 0,64 et sur la période de référence elle est de 439,23 ± 0,34. Bien que similaire, une différence significative existe (à 95% de confiance) et la différence moyenne entre la période de référence et la période covid est de 0,9 ppm. Une différence positive indique une réduction des concentrations durant la période covid par rapport à la référence. La diminution moyenne observée d'environ 1 ppm correspond à celle trouvé dans la littérature pour des villes de l'hémisphère Nord (Turner et al. 2020, Gulyaev et al. 2022, Nicolini et al. 2022). Cette diminution des concentrations de CO_2 pourrait illustrer une diminution des émissions anthropiques à la suite des restrictions. Néanmoins une étude approfondie sur les conditions de températures, d'hauteur de couche limite et en prenant en compte la variabilité interannuelle est nécessaire pour pouvoir affirmer que ces concentrations plus faibles sont directement dues à une réduction des émissions. En effet, plusieurs études ont trouvé une diminution des flux et des concentrations de CO_2 durant la période covid en milieu urbain et les ont expliqués (principalement) par la réduction du trafic routier (Turner et al. 2020, Wu et al. 2021, Lian et al. 2022, Nicolini et al. 2022, Turnbull et al. 2022). A Marseille on constate qu'en fonction des heures de la journée la différence entre la période de référence et la période covid varie entre -0,59 ppm à 02h00 et +4,41 ppm à 08h00 et est très significative l'après-midi et peu ou pas le soir et la nuit. Durant la période de confinement, les concentrations de CO_2 étaient inférieures à la période de référence entre 7h00 et 23h00 (**Figure 3-9**). Bien qu'aucune différence majeure ne soit visible aux horaires des pics de trafic sur les concentrations de CO_2, la réduction des émissions liées au trafic en période de confinement est visible sur les cycles diurnes des NOx et du BC_{ff} présentés en cyan et violet sur la **Figure 3-9**. En effet en semaine les valeurs en période de confinement sont bien inférieures aux cycles diurnes de références calculés sur les années 2016 – 2022 (en excluant la période covid c'est-à-dire les années 2020 et 2021) Une différence moyenne de 10,8 ± 2,9 $\mu g.m^3$ pour les NOx et 0,3 ± 0,1 $\mu g.m^3$ pour le BC_{ff} ont été enregistrés avec des différences à 07h00 du matin de respectivement 12,9 ± 8 $\mu g.m^3$ et 0,67 ± 0,2 $\mu g.m^3$. De même à 20h00 une diminution des NOx et du BC_{ff} de 12,6 ±

4 µg.m^3 et 0,5±0,3 µg.m^3 est trouvée illustrant la réduction des émissions liées au trafic en période covid. Les précisions des instruments étant de 1µg.m^3 pour les NOx et 0,001 µg.m^3 pour le BC, les signaux enregistrés ici bien supérieurs au précisions des instruments peuvent provenir de la variabilité interannuelle ou bien d'une baisse réelle des émissions.

En semaine entre 00h00 et 06h00 aucune différence entre la période de confinement et celle de référence n'est observée sur les concentrations de CO_2 enregistrées. De plus durant le week-end entre 22h00 et 06h00 du matin, des concentrations de CO_2 supérieures d'en moyenne 6 ppm sont enregistrées par rapport à la normale (illustré en **Annexe 16**). Le trafic routier étant réduit à ces horaires, et en posant l'hypothèse que les sources naturelles telles que la respiration biosphérique nocturne ont le même impact sur les concentrations de CO_2 durant la période COVID et la période de référence, les concentrations supérieures de CO_2 en période de week-end la nuit témoignent du fait que les émissions de certains autres secteurs comme celles liées au secteur résidentiel ont pu augmenter durant le confinement. En observant le cycle diurne du BC_{bb} en période covid , des valeurs plus importantes de BC_{bb} sont enregistrées la nuit en semaine comme en week-end entre 21h00 et 10h00 du matin atteignant 0,5 µg.m^3 entre 21h00 et 00h00 en période covid et 0,4 µg.m^3. Cette différence est plus importante le week-end que la semaine, les valeurs de semaine étant par exemple de 0,25 µg.m^3 en période normale contre 0,38 µg.m^3 en période covid. Ceci illustre peut illustrer une augmentation des émissions domestiques produites par la combustion de bois durant le confinement car tous les habitants étaient dans leurs logements. Des observations similaires ont été recensées avec une contribution plus importante du BC_{bb} en période de covid dû aux émissions domestiques associées à la combustion de biomasse et de bois principalement (Ambade et al. 2020, Xu et al. 2020).

Malgré une diminution moyenne de 0,9 ppm de CO_2 trouvée en journée la semaine durant la période de confinement, la différence moyenne trouvée est de -0,19 ppm entre la période covid et la période de référence. La précision de l'instrument étant de 0,01 ± 0,05 ppm. Cette différence positive en journée durant les jours ouvrés sur les concentrations de CO_2 peut résulter de la diminution des émissions liées au trafic routier comme l'ont déjà montré plusieurs études à partir du CO_2 (Lian et al. 2022, Turnbull et al. 2022), du carbone suie (Hudda et al. 2020, Evangeliou et al. 2021), des NOx (Górka-Kostrubiec et al. 2020, Rossi et al. 2020, Stahl et al. 2020). Cependant l'augmentation des émissions liées aux secteur résidentiel telles que le chauffage domestique a pu se produire lors de la période de confinement comme le laissent supposer les concentrations de CO_2 et de BC_{bb} plus élevées la nuit et les week ends en période COVID. Ces changements de contributions des sources sont complexes et ont également été mis en lumière pour le CO_2 par Venturi et al. 2021.

Cependant, ici seules les différences entre les jours ouvrés et les jours de week-end ont été étudiées et seules 2 périodes ont été considérées : une période de confinement qui agrège 8 semaines, représentant environ 3200 minutes de données (2300 en jours ouvrés et 900 en jours de week-end) et une période de référence représentant environ 15000 minutes de données (dont 4000 en week-end et 11500 en semaine). Il serait bénéfique d'approfondir l'étude du COVID sur les émissions de CO_2 à Marseille en considérant également les deux autres périodes de restrictions plus modérées du 30 octobre au 14

décembre 2020 ainsi que du 30 avril au 02 mai 2021. L'étude de ces deux périodes supplémentaires permettrait d'explorer l'impact de mesures plus ou moins restrictives sur les émissions, mais également la saisonnalité qui impacte les émissions notamment celles liés au chauffage résidentiel qui sont plus élevées en hiver. Comme le montrent les données de trafic à Marseille du CEREMA (illustrées en **Annexe 18**), les différentes périodes n'ont pas eu le même impact sur le trafic routier, le premier confinement ayant entrainé une diminution de 63% tandis que le 3ème en avril 2021, une diminution maximale de 30%. De plus, notre période de référence correspond aux mêmes dates calendaires des années précédentes sans tenir compte de l'influence de la météorologie, de la dynamique atmosphérique et de la variabilité interannuelle du CO_2. Il serait aussi intéressant de comparer les signaux enregistrés pendant le COVID à d'autres périodes comme l'ont fait d'autres études en choisissant des périodes juste avant (Turner et al. 2020) ou juste après les confinements afin de regarder également l'effet du retour à la normal (Wu et al. 2021, Nicolini et al. 2022, Lian et al. 2022.). Une étude approfondie des conditions synoptiques et de la dynamique atmosphérique pendant et en dehors des périodes de confinement pourrait permettre d'approfondir cette étude sur le changement de sources et les modifications des émissions domestiques et routières observées à Marseille.

Par ailleurs, cette analyse préliminaire des effets du premier confinement sur les concentrations de CO_2, NOx, $BC_{bb,}$ et BC_{ff} nous permet de mettre en lumière l'importance du secteur trafic et du secteur résidentiel sur les émissions de CO_2 de Marseille. Cependant elle montre bien la complexité résultant de la superposition des sources pour l'analyse et la quantification des concentrations de CO_2.

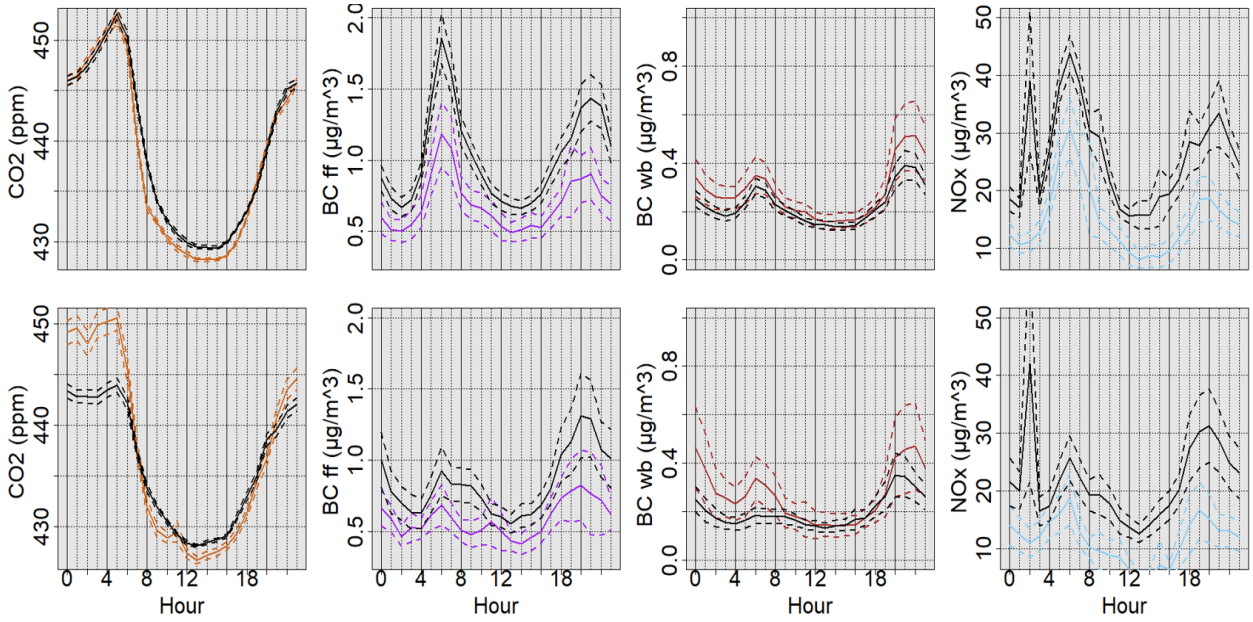


Figure 3-9 : Cycle diurne du CO_2 (1ere colonne), BC_{ff} (2em colonne), BC_{bb} (3e colonne) et NOx (4e colonne) en jours ouvrés (haut) et en week-end (bas) pendant la période covid du 17/03/2020 au 10/05/2020. Les lignes noires représentent les cycles diurnes moyens des différentes espèces pour la période « référence » c.a.d. entre le 17/03 et le 10/05 des années 2018-2019-2021 et 2022.Les lignes pointillées représentent l'intervalle de confiance à 0,9).

3.2.7. L'Impact humain à Fontblanche et l'Observatoire

Afin d'évaluer la représentativité de la station de Fontblanche comme site de fond, la méthode d'exclusion des données polluées par les émissions anthropiques et décrite en section 2.6.2.1 a été réappliquée sur les séries temporelles de CO_2 de l'OHP mesurée à 100m entre 2014 et 2022. Fontblanche entre janvier 2020 et juillet 2021 et Marseille entre juillet 2016 et août 2022 et illustrée sur la

Figure 3-10. Les principales statistiques descriptives des moyennes horaires aux trois stations pour les données classées « impactées » et « propres » sont données en **Tableau 8**

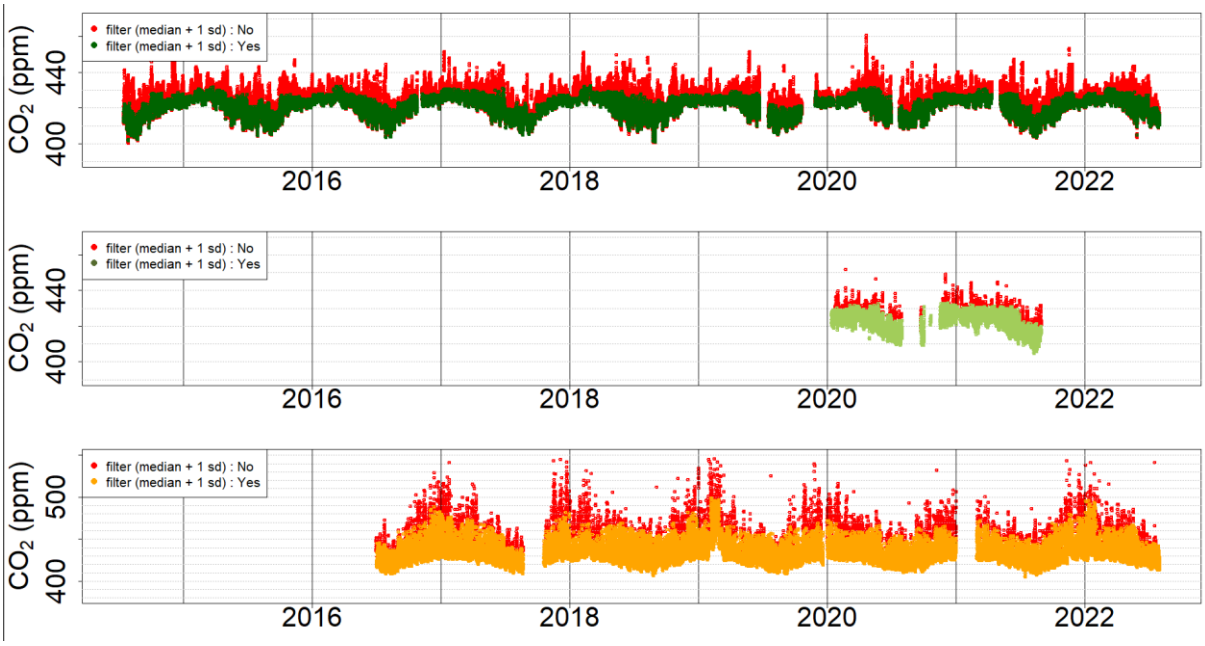


Figure 3-10 : Séries temporelles des moyennes horaires de CO_2 enregistrées à 100m à l'OHP (haut), à Fontblanche (milieu) et à Marseille (bas). Les heures détectées comme polluées sont représentées en rouge tandis que les heures dites "propres" à l'OHP. FBL et LCP sont respectivement en vert foncé,vert clair et orange

A l'OHP à 100m et FBL, il s'avère qu'environ 17% et des données de CO_2 enregistrées sont impactées par des émissions anthropiques représentant une différence moyenne de 6,45 et 6,18 ppm. En revanche, à Marseille. cette approche a identifiée 19% d'heures polluées, ayant une différence moyenne avec les heures non impactées de 23,22 ppm.

Tableau 8 : Statistiques descriptives des moyennes horaires impactés par des émissions anthropiques et propres à l'OHP, FB, et LCP.

	OHP 100m		FBL		LCP	
	Impactée	Propre	Impactée	Propre	Impactée	Propre
Minimum	411,3	400,9	416,6	404,9	418,4	405
1er quartile	423,7	417,2	425,1	418,7	438,8	424,5
Médiane	428	422,4	428,8	423,4	453,7	430,3
Moyenne	427,5	421,4	428,5	422,3	455,9	432,6
3e quartile	430,9	425	431,7	426,1	468,9	438,7
Maximum	457,1	436,6	451,6	433	546	499,1
Ecart type	5,8	5,3	5,2	5,0	21,2	12,3
%	16,7	83.3	16,8	83.2	19,2	80,8

Entre janvier 2020 et juillet 2021 16,4% des données ont été identifiées comme impactées par des émissions humaines et la différence moyenne entre les heures impactées et les heures dites propres était de 6,00 ppm. La différence entre les heures

impactées et non impactée entre janvier 2020 et juillet 2021 à l'OHP est similaire à la différence moyenne globale entre les heures impactées et propres trouvé FBL mais aussi à celle trouvé à l'OHP entre 2014 et 2022. De plus les concentrations des heures impactées et propre à l'OHP entre janvier 2020 et juillet 2021 sont également similaires à celles trouvées sur toute la période de mesures avec respectivement de 427,0 ± 5,8 et 421,0 ± 5,5 ppm. Ces concentrations égales trouvées à l'OHP et FBL et les résultats similaires de la méthode trouvés à FBL et à l'OHP mais différent à Marseille nous confirme que Fontblanche fait un site de fond urbain cohérent avec le fond régional enregistrer à l'OHP. De plus, les variabilités communes trouvées nous indiquent que bien que la série temporelle de Fontblanche ne soit que d'un an et demi avec des données manquantes, les valeurs obtenues à Fontblanche peuvent être considérées comme représentatives de la variabilité du CO_2 à Fontblanche.

Cette méthode a été appliquée à Marseille Cependant, le principe de la méthode étant basé sur l'écart type mensuel, cette méthode n'apparait pas comme étant la plus adaptée pour isoler le signal de fond en milieu urbain. Les concentrations moyennes des données horaires dites propres identifiées à Marseille sont supérieures de 10 ppm aux moyennes des heures dites propres sur les sites ruraux. Cette méthode est efficace lorsque la station est peu impactée ne l'est pas pour un site urbain comme Marseille où les émissions sont intenses et induisent une grande variabilité des concentrations. En effet, les émissions fortes en ville induisent un écart type mensuel de qui est 2 à 4 fois plus grand que sur les sites ruraux. Le seuil de détection d'une heure polluée est biaisé par des concentrations de références déjà impactées par les émissions à Marseille. En effet la valeur médiane de la série temporelle considérée propre à Marseille est de 430,3 ppm ce qui est égal au 3è quartile des séries temporelles de l'OHP et Fontblanche considérées comme polluées. De plus des valeurs moyennes et médianes d'environ 430 ppm ont déjà été mesurées en milieu urbain sans qu'aucun filtre ou méthodes pour retirer l'impact humain ne soient appliqués (Wei et al. 2020, Venturi et al. 2021, Wang et al. 2021). Ceci illustre que la méthode pour retirer la part anthropique d'une station ne peut s'appliquer sur une série temporelle fortement impactée par des émissions ou présentant une grande variabilité.

3.2.8. Conclusion du chapitre

L'étude de la variabilité du CO_2 à Marseille, Fontblanche et l'OHP entre 2014 et 2022 à permit de mettre en lumière les variations saisonnières et diurnes du CO_2 à Marseille. Elle a permis de montrer que le site de Fontblanche situé à 20 km à l'est de Marseille présentait un cycle saisonnier similaire à celui de l'OHP situé en milieu rural et présentait un cycle diurne plus grand avec un impact des émissions anthropiques et de la végétation plus marquée. L'amplitude saisonnière à Fontblanche et L'OHP sont similaires et égales à environ 4 ppm. Les cycles diurnes sont similaires en été avec une amplitude d'environ 5 ppm mais sont différents en hiver. L'amplitude du cycle diurne en hiver étant comprise entre 1 et 2 ppm à l'observatoire et de 5 ppm à Fontblanche. Cette différence de comportement l'hiver est expliqué par une proximité aux sources plus grande à Fontblanche et une influence de la variation de couche limite plus forte en hiver à

Fontblanche qu'à l'OHP expliquée en partie par la différence d'altitude des 2 stations. En comparaison à Marseille l'amplitude du cycle diurne est 3 à 4 fois plus importante avec une amplitude de 15 ppm à 20 ppm selon la saison marqué par une empreinte anthropique forte. L'empreinte anthropique à Marseille en comparaison avec Fontblanche varie selon la saison, les jours de la semaine et les moments de la journée. L'empreinte anthropique à Marseille varie de quelques ppm, en milieu de journée l'été à 25 ppm de moyenne le matin à 07h00 en hiver. De plus, des concentrations de CO_2 élevées atteignant 450 ppm sont enregistrées à Marseille aux environs de 08h00 et 18h00 en hiver contre entre 420 et 425 ppm à Fontblanche et l'OHP. Ces augmentations de CO_2 à Marseille sont conjointes à des augmentations de NOx et de BC_{ff} et ont été liées au trafic routier. Une différence de 3 à 10 ppm a été calculée entre les jours ouvrés et les jours de weekend reflétant à nouveau l'empreinte et la variabilité des émissions à Marseille. Cette étude a donc permis de i) valider le site de Fontblanche comme un site de fond adapté pour la quantification du panache urbain de Marseille mais aussi ii) d'étudier la variabilité de l'empreinte anthropique sur les signaux enregistrés à Marseille.

3.3. L'étude des émissions hivernales

Afin de mieux quantifier les émissions de CO_2 et identifier leurs origines, les parties suivantes se concentrent sur la saison hivernale et plus particulièrement l'hiver 2020. Comme nous l'avons vu en section 3.1, les émissions anthropiques plus importantes en hiver, la réduction du puit photosynthétique et la couche limite basse induisent des concentrations de CO_2 (et des différents traceurs) plus importantes et facilitent l'identification et la quantification de l'influence humaine sur les concentrations en CO_2. Une campagne de mesures intensives a été réalisée en janvier 2020 du 14 janvier et le 31 janvier 2020. Plusieurs analyseurs dont un analyseur de CO et deux chromatographes permettant la mesure de COV ont été déployés. Enfin environ 40 flacons ont été prélevés sur une semaine entre le 13 janvier et le 31 janvier. Ces flacons ont servi pour l'analyse isotopique en ^{13}C et ^{14}C du carbone contenu dans le CO_2. La stratégie d'échantillonnage pour le prélèvement des flacons était de se focaliser sur deux cycles diurnes avec des flacons réalisés avant le pic du matin et le soir. En complément de ces deux cycles diurnes des flacons ont été réalisés à 14h00 lorsque l'atmosphère est le plus mélangé.

Les séries temporelles de CO_2 enregistrées à Marseille Lonchamp et Fontblanche entre le 13 juillet 2020 et le 31 janvier 2021 sont présentés sur la **Figure 3-11** en orange et vert respectivement. Les concentrations de CO_2 enregistrées dans les flacons prélevés à Marseille et Fontblanche sont présentées par les triangles jaunes et verts foncées **Figure 3-11**. Des pics importants de concentrations sont observables au cours de cette période. Alors que la concentration de fond urbain enregistrée à Fontblanche est d'en moyenne 420 ppm durant la dernière semaine de janvier. 6 pics dépassent les 500 ppm. De plus, le 18 et 19 janvier 2 pics de CO_2 atteignent respectivement 480 et 496 ppm.

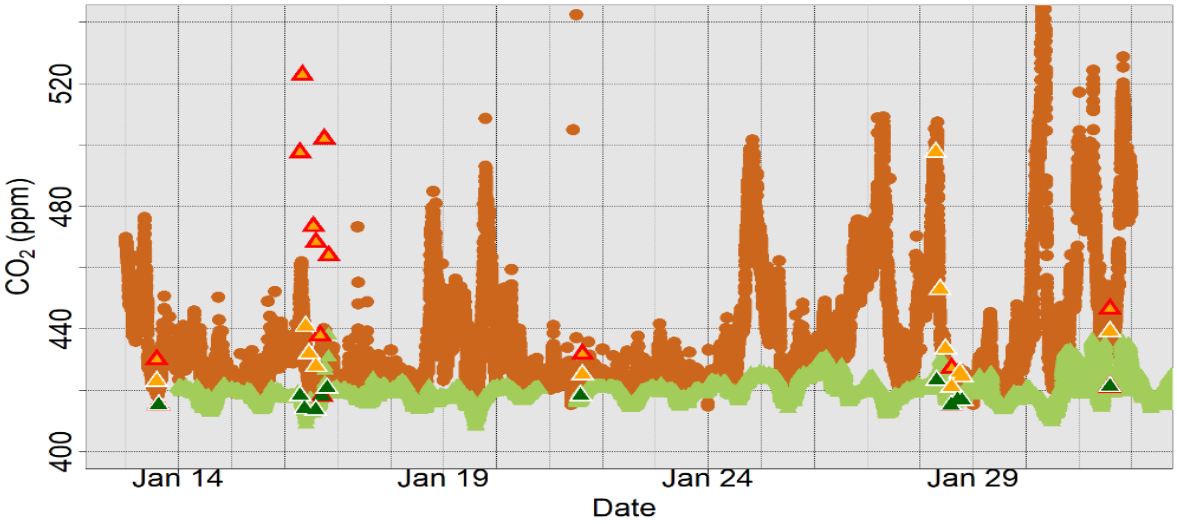


Figure 3-11 : Evolution de la concentration en CO_2 à Marseille (marron) et Fontblanche (vert) enregistrée entre le 12/01/2020 et le 31/01/2020.Les triangles représentent les concentrations en CO_2 enregistrées dans les flacons à Marseille (orange) et Fontblanche (vert foncé).Les triangles rouges représentent les flacons présentant des concentrations de CO_2 particulièrement élevées par rapport au Picarro et qui n'ont pas été retenus pour les analyses. Les triangles aux bords blancs représentent les flacons retenus pour l'analyse.

Ces augmentations de quelques heures sont caractéristiques d'émissions anthropiques locales intenses. Le rapport NO/NOx peut être assimilé à un traceur de l'âge des masses d'air. En effet la photochimie active la journée oxyde très rapidement le NO émis principalement par les moteurs, la création d'énergie ou les procédés industriels (Liang et al. 2014). Une augmentation du rapport NO/NOx a pour origine soit i) une augmentation rapide des émissions libérant beaucoup de NO, soit ii) une faible photochimie (Liang et al. 2014). Les pics de CO_2 que nous observons se déroulent en journée simultanément avec une augmentation des rapport NO/NOx dépassant les 0,3 ppb/ppb alors que la moyenne entre le 12 janvier et le 31 est de 0,065 ± 0,05 (**Figure 3-12**). Bien que la corrélation entre le CO_2 et le rapport NO/NOx soit faible avec une corrélation de Spearman ~ 0,33 (et une corrélation entre le CO_2excès et le rapport NO/NOx de 0,28), les variations communes de NO/NOx et CO2 suggèrent que ces pics de CO_2 sont dus à des émissions intenses et rapides.

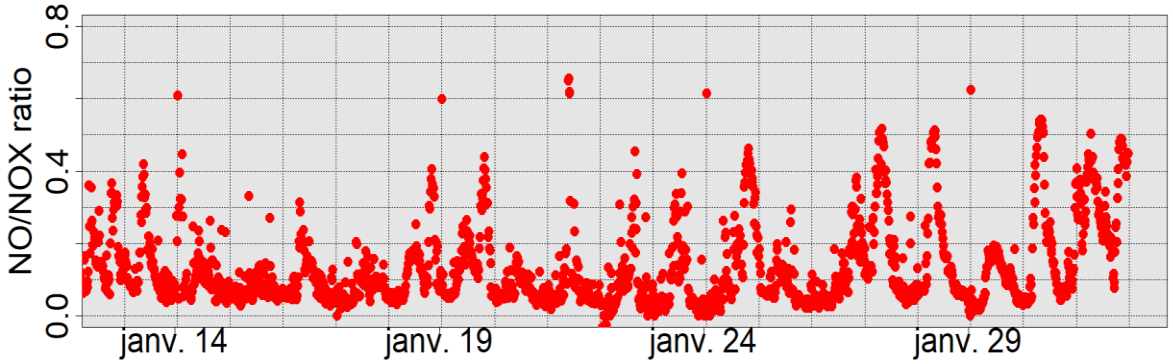


Figure 3-12 : Série temporelle des concentrations NO/NOx entre le 12/01/2020 et le 31/01/2020 enregistrée à Marseille Longchamp

3.3.1. L'étude du CO_2 fossile en milieu urbain

Avant d'analyser les données isotopiques du CO_2 mesuré dans les flacons, il est utile de décrire le comportement des masses d'air et des espèces mesurées à Marseille afin de mieux comprendre la représentativité des flacons et les signaux qui ont été enregistrés. La partie qui va suivre s'efforcera de donner les caractéristiques principales des journées de prélèvements des flacons (pics de concentrations, trajectoires des masses d'air, vitesse et direction du vent). Les 5 jours de prélèvements seront coupés en deux catégories avec d'une part les journées du 16 janvier et du 28 janvier 2020 durant lesquelles plusieurs flacons ont été prélevés et d'autre part les journées du 13, du 21 et du 31 janvier 2020 où seul un flacon par jour à 14h00 a été prélevé.

Aperçu général du 16 janvier et du 28 janvier 2020

Journée du 16 janvier :

La journée du 16 janvier illustrée sur la **Figure 3-13** présente un cycle diurne de CO_2 semblable à ce qui est attendu en milieu urbain (Lopez et al. 2013. Newman et al. 2013, Venturi et al. 2021, Xueref-Remy et al, 2023) avec un pic de concentration le matin vers 07h30 où la concentration de CO_2 atteint 460 ppm, suivi d'une diminution du CO_2 jusqu'à 14h00 avec des concentrations proches de 415 ppm puis d'un pic de concentration le soir observé entre 17h00 et 18h00. Les concentrations de NOx et de BC_{ff} enregistrées le 16 janvier montrent elles aussi des maxima le matin à 08h00 et le soir à 17h00-18h00, respectivement de 65 µg.m^3 et 45 µg.m^3 pour les NOx et de 4 µg.m^3 .et 2 µg.m^3 pour le BC_{ff}. Cela est comparable à ce qui est trouvé dans la littérature pour des environnements urbains en hiver (Herich et al. 2011. Diapuli et al. 2017. Podstawczynska et al. 2019 ; Berezina et al. 2020). Ces pics de concentrations sont associés à des pics d'émissions liés au trafic et au secteur résidentiel (Weiss et al. 2012, Xueref Remy et al. 2018, Venturi et al. 2020, Jereb et al. 2021). Le pic matinal a lieu 08h00 d'après les observations. Le flacon de 9h30 est donc échantillonné après l'optimum du pic d'émissions et alors que l'atmosphère commence à se mélanger ce qui explique la diminution des concentrations de toutes les espèces observées après 08h00 (Riandet et al. 2023). Le maximum de 460 ppm de CO_2 est atteint aux environs de 08h00 et correspond au concentrations moyennes proche de 450±35 ppm trouvées à 08h00 à Marseille en hiver entre 2016 et 2022 (**Figure 3-4**). Les concentrations de fond sont en moyenne de 420 ± 5 ppm à 08h00 et similaires à ce qui est retrouvé en moyenne l'hiver à Fontblanche et l'OHP (Lelandais et al. 2022). Le panache urbain entre 09h30 et 14h15 s'est réduit de 27 ppm à 13 ppm. Les vents à Marseille proviennent de l'est et s'établissent à partir de 09h00 avec une vitesse inférieure à 2m/s tout au long de la journée (**Figure 3-14**). Avant 09h00, les vents viennent du Nord-Est – Est avec une vitesse encore plus faible, inférieure à 1m/s. A Fontblanche les vents indiquent une direction Est / Nord Est avec des vitesses de vents faibles également (inférieures à 2 m/s). Les vents enregistrés à Marignane présentent des vitesses faibles avec une grande variabilité de direction entre 06h00 et 12h00. Le 16 janvier, Marseille était donc sous le vent de Fontblanche avec des vents faibles.

Ce jour-là, 6 flacons ont enregistrés des concentrations de CO_2 supérieures de plusieurs dizaines de ppm à l'enregistrement du Picarro. Cependant, 3 flacons à 09h30 , 11h00 et 14h00 conservent les tendances observées sur les données continues (**Figure 3-23**) malgré une différence moyenne avec les mesures continues d'environ 11, 10 et 5 ppm c'est pourquoi ils ont été conservés et analysés. Cette différence a été prise en compte dans le calcul des incertitudes (section 3.3.1.1).

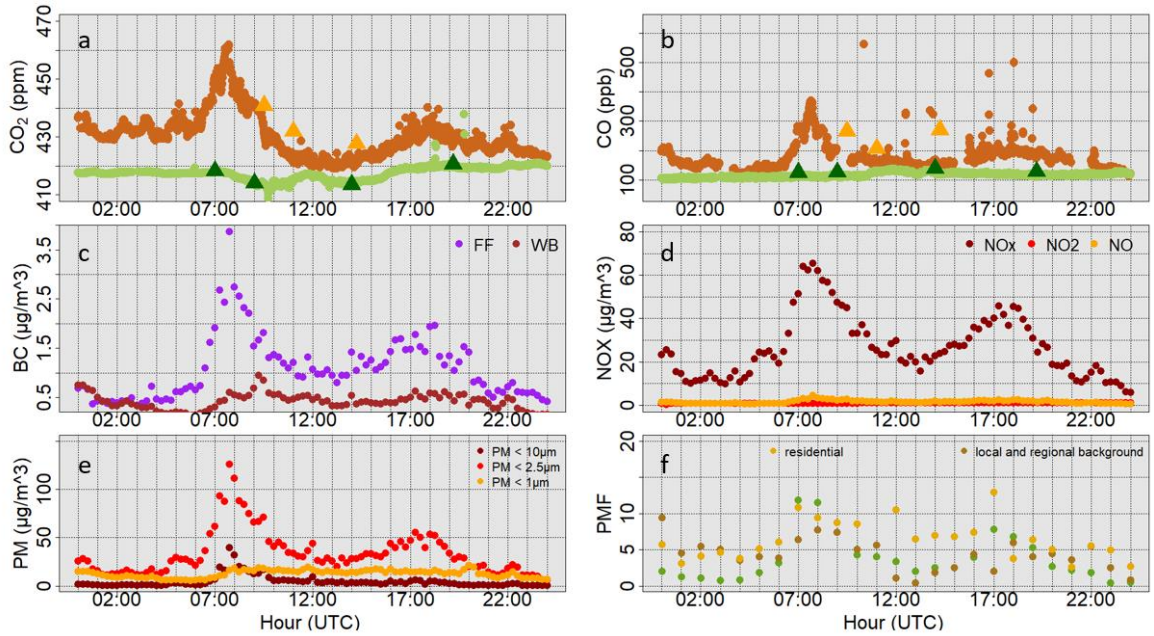


Figure 3-13 : Cas du 16 janvier 2020 à Marseille Longchamp :

Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f).

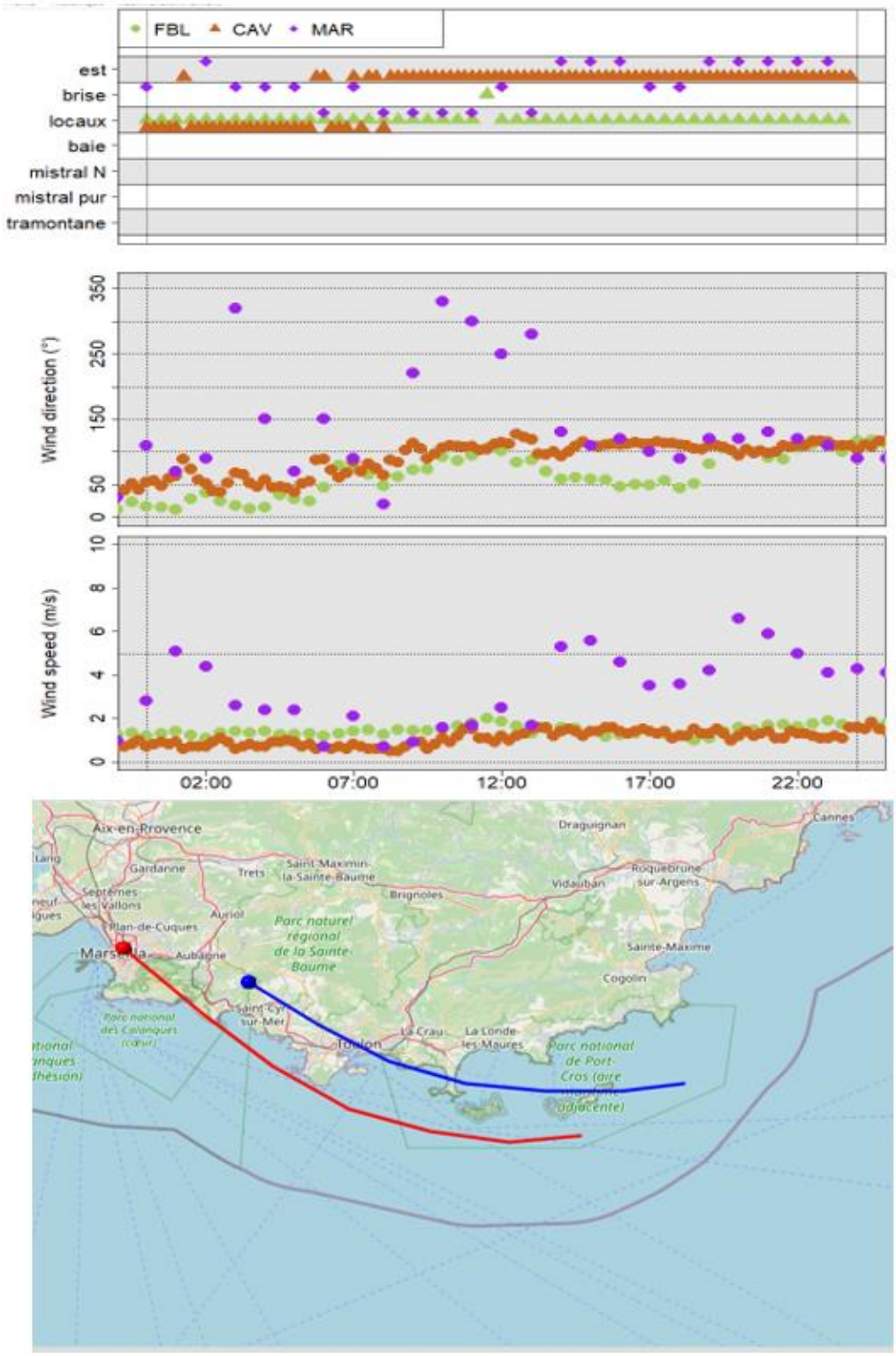


Figure 3-14 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 16 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 16 janvier 2020 à 09h30 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue).

Journée du 28 janvier :

La journée du 28 janvier présente un pic de CO_2 important le matin avec un maximum à 508 ppm à 08h00, et les traceurs de combustion PM, BC_{ff}, CO témoignent d'un pic au même moment au environs de 08h00 (**Figure 3-15**). Vers 06h00, une première augmentation des traceurs de combustion est observée : la concentration en BC_{ff} monte de 4 à 8 µg.m^3 et les concentrations de NOx qui augmentent entre 04h00 et 07h00 passant de 25 µg.m^3 à environ 40 µg.m^3. Puis entre 07h00 et 08h15, les concentrations augmentent plus fortement atteignant un pic de 62,6 µg.m^3 de NOx. De même les concentrations de PM2,5 augmentent entre 04h00 et 08h15 avec un maximum de concentration à 08h15 de 221 µg.m^3. Le CO témoigne également d'un pic d'émissions, les concentrations augmentant de 200 ppb à 04h00 à 400 ppb à 06h00 suivit d'une augmentation plus importante avec les concentrations passant de 540 ppb a finalement 600 ppb sur plusieurs minutes entre 07h40 et 08h00. Un pic rapide de concentration de 677 ppb est enregistré à 06h45. Ces concentrations importantes témoignent d'un pic d'utilisation des combustibles fossiles entre 08h00 et 8h15. De même, la PMF basée sur un ensemble de COV indique un maximum du profil trafic à 08h00. Après 09h00 toutes les concentrations diminueront et atteindront un plateau à 14h00 pour le reste de la journée, incluant la soirée. L'absence de variation des concentrations le soir s'explique par les vents forts qui s'établissent dans la matinée et balayent les émissions. Les vents accélèrent et tournent à partir de 08h30 à Marseille pour se stabiliser le reste de la journée (**Figure 3-16**). Entre minuit et 08h30, le vent enregistré à Marseille provient de l'Est avec une vitesse inférieures à 1 m/s tandis qu'après 08h30 le vent souffle de l'Ouest avec une vitesse moyenne de 2,5 m/s et reste bien établi ensuite. Les mêmes variations sont observées un peu plus tôt à Fontblanche avec un vent d'Ouest qui se met en place à partir 03h00 du matin, La vitesse du vent passe de 1 m/s jusqu'à 08h00 à 5 m/s après 10h00. Ces vents d'Ouest important balayent les émissions de la ville et empêche celles-ci de s'accumuler sous forme d'un panache urbain à partir de 12h00 environ.

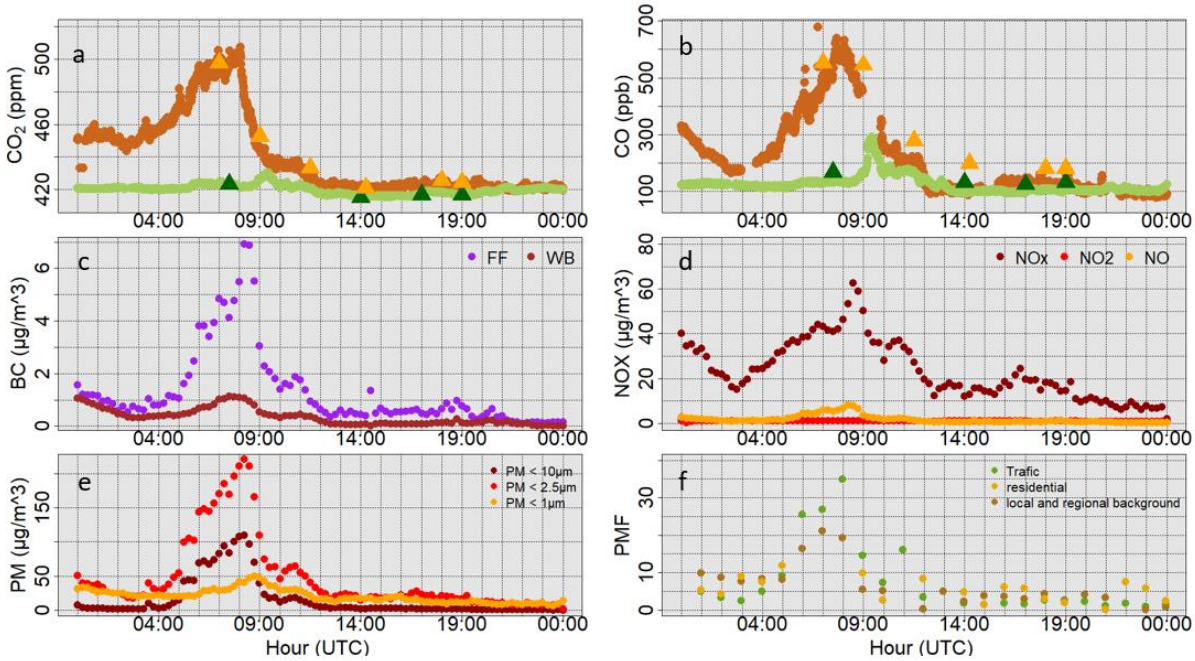


Figure 3-15 : Cas du 28 janvier 2020 à Marseille Longchamp :
Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f).

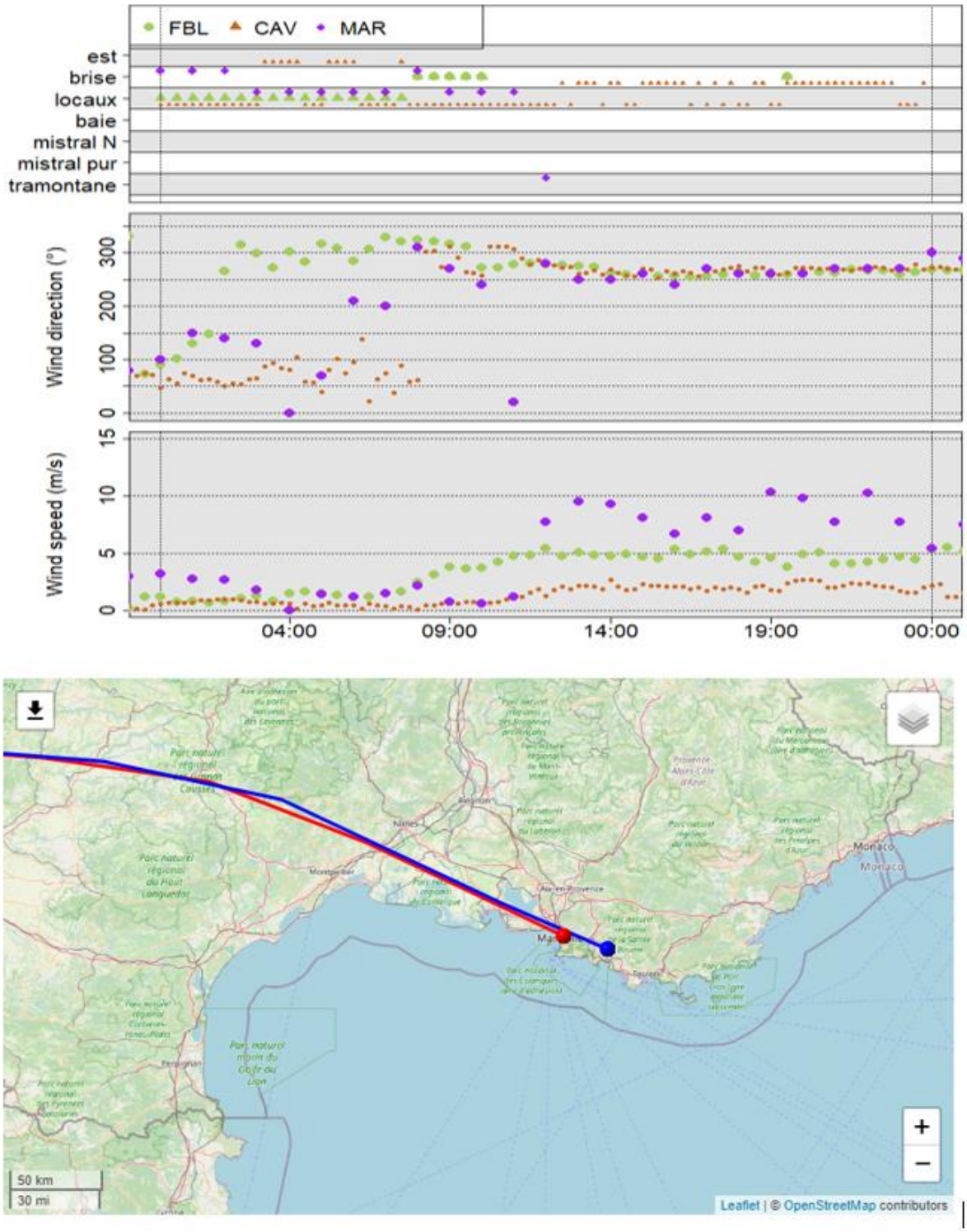


Figure 3-16 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 28 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 28 janvier 2020 à 18h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue).

Aperçu général des prélèvements du 13, 21 et 31 janvier 2020

Cas du 13 janvier :

Le 13 janvier, les cycles diurnes du CO_2 et des autres traceurs d'activités anthropiques présentent des augmentations de concentrations le matin et le soir comparables à ce qui est retrouvé en moyenne à Marseille l'hiver (section 3.2.4). Les concentrations de CO_2 atteignent 470 ppm à 09h00 et coïncident avec le pic de concentration des traceurs de combustion fossile comme le carbone suie « fossile fuel » (BC_{FF}) et les NOx, qui atteignent respectivement 5 µg.m^3 et 70 µg.m^3 à 09h00 (**Figure 3-17**). La différence de concentration entre Marseille et Fontblanche à 14h00 était de 4 ppm alors qu'elle est d'en moyenne 20 ppm l'hiver (section 3.2.4). Les données de vents enregistrées à Marseille et à Fontblanche indiquent un vent d'est à 14h00 et durant les quelques heures précédant l'échantillonnage (qui a eu lieu à 14h00) avec des vitesses de 4 m/s à Fontblanche et 2 m/s à Marseille (**Figure 3-18)**. D'après la rétro-trajectoire calculée par le modèle Hysplit avec les données de vent GFS de résolution 0,25°, la masse d'air arrive à Marseille et à Fontblanche à 14h00 et provient de l'est (**Figure 3-18).** A 14h00 le 13 janvier, Marseille était sous influence de la même masse d'air que Fontblanche à savoir une masse d'air probablement marine (au regard de la rétro-trajectoire) et amenée par des vents d'Est bien établis .

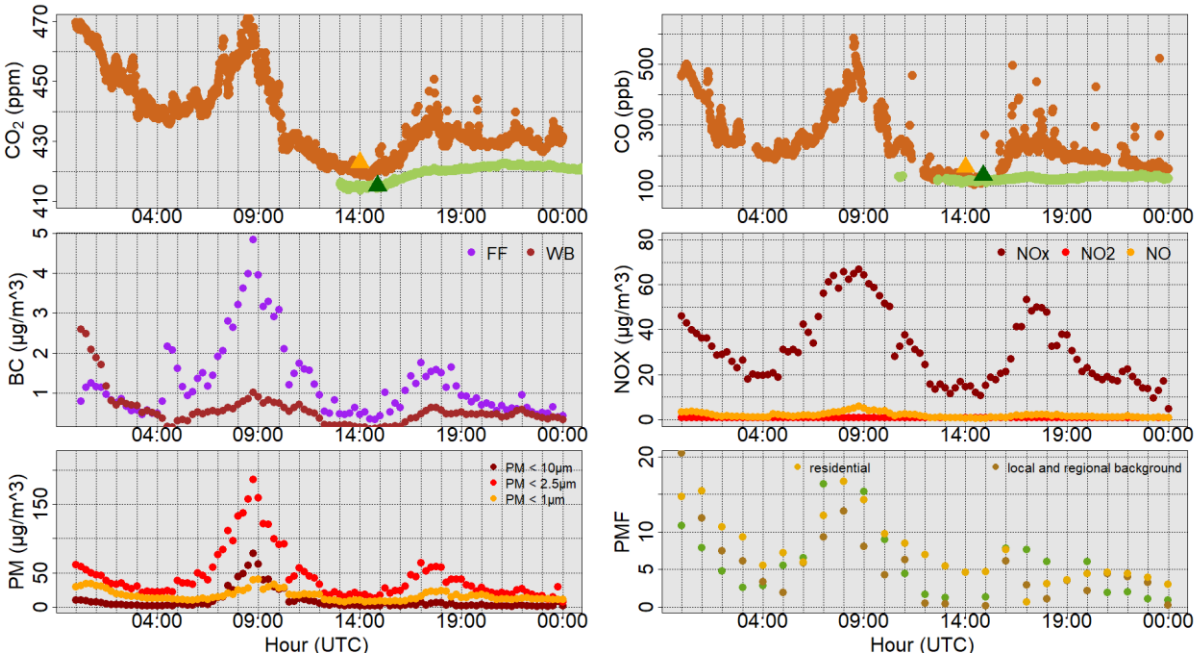


Figure 3-17 : Cas du 13 janvier 2020 à Marseille Longchamp : Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f)

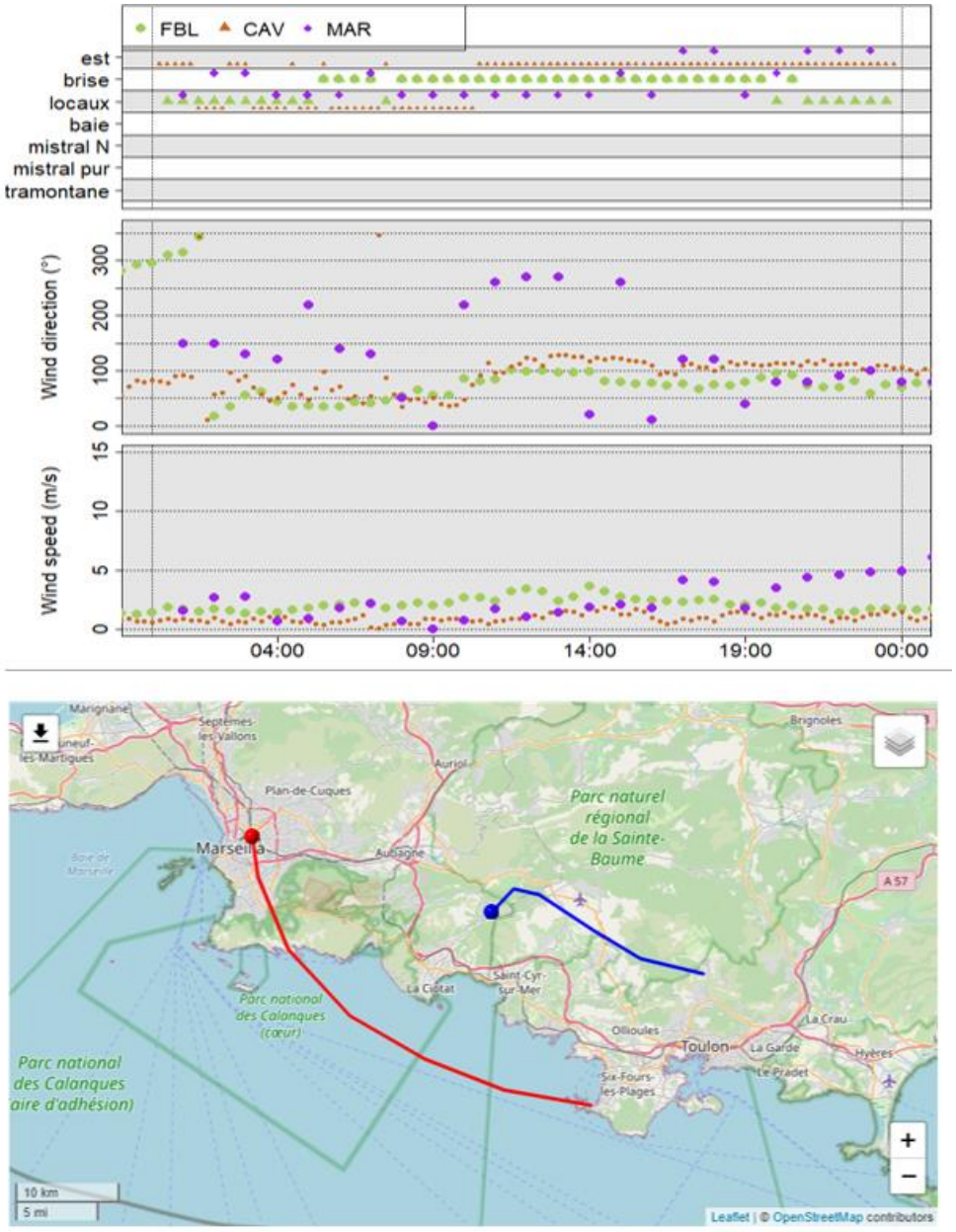


Figure 3-18 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 13 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 13 janvier 2020 à 14h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue).

Cas du 21 janvier :

La journée du 21 Janvier ne présente pas de pic de concentration matinal de CO_2, de CO, de NOx ou de black carbone (**Figure 3-8**). Les concentrations de CO, BC_{ff} et NOx sont respectivement d'environ 0,5 µg.m^3 et 15 µg.m^3 à 08h00 du matin alors que la moyenne pour ces espèces en hiver est de 2,5 µg.m^3 et 50 µg.m^3 (**Figure 3-8**). A 14h00 à Marseille les concentrations de CO_2 ont augmenté, passant de 420 ppm entre à 425 ppm à 15h00 alors que les concentrations de CO_2 à Fontblanche sont restées stables entre 416 ppm et 418 ppm entre 12h00 et 15h00 (**Figure 3-23** et zoom sur l' **Annexe 20**). En

observant le CO, des augmentations rapides de concentrations à Marseille ont été enregistrées entre 15h00 et 15h15 passant de 50 ppb à 15h00 à 200 ppb puis 415 ppb à 15h10 et 15h12. Il semblerait que des émissions ponctuelles d'environ 4 minutes se sont produites à entre 15h10 et 15h15. Les autres traceurs d'activités étant enregistrés au quart horaire, les variations à plus fine échelle ne sont pas visibles (**Annexe 20**). Des vents d'Est bien établis toute journée avec des vitesses de 5m/s enregistrées à Fontblanche ont dominés toute la journée plaçant Marseille sous le vent de Fontblanche.

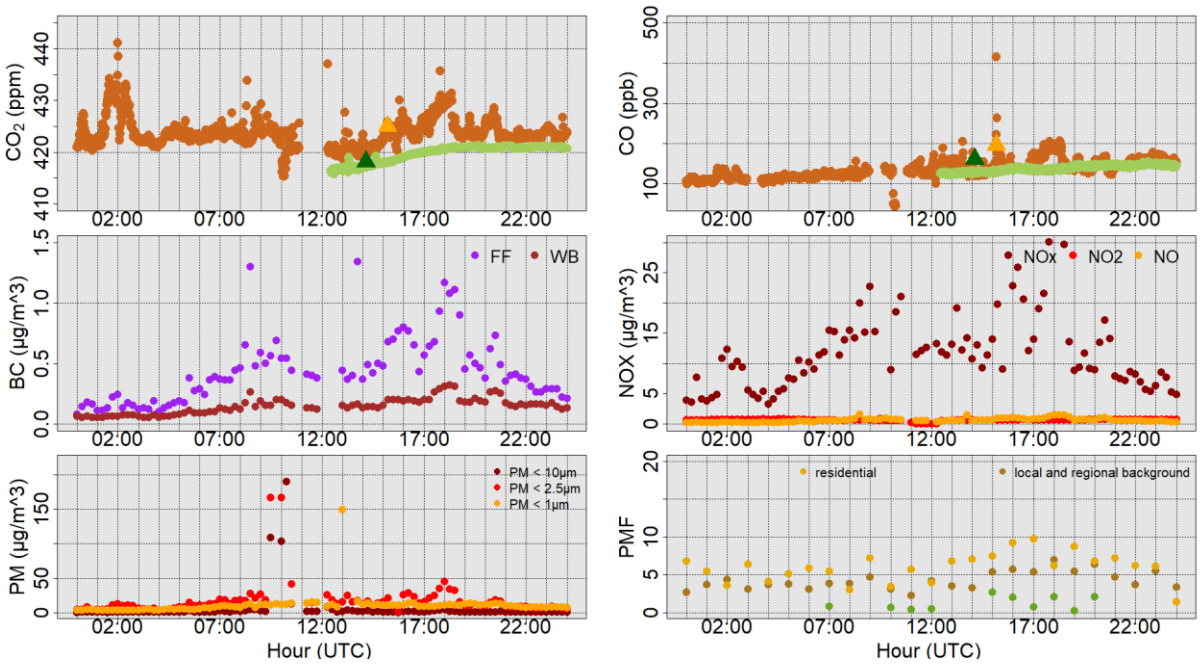


Figure 3-19 : Cas du 21 janvier 2020 à Marseille Longchamp : Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f).

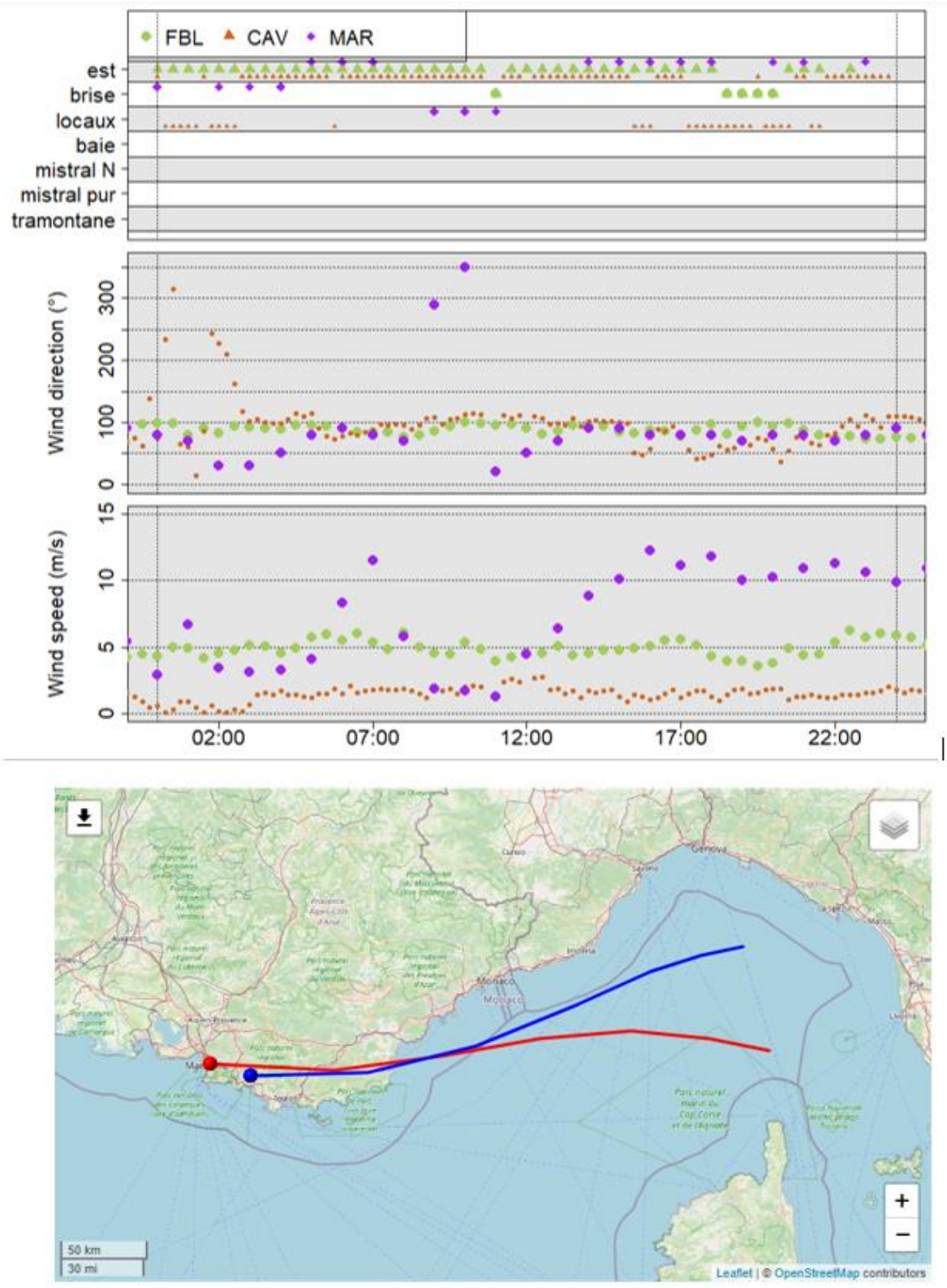


Figure 3-20 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 21 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 21 janvier 2020 à 14h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue).

Cas du 31 janvier :

Enfin le 31 janvier, le CO_2 et le CO présentent tous les deux un pic de concentrations à Fontblanche à 11h30 avec des valeurs de 440 ppm et de 300 ppb, respectivement. Ces valeurs sont particulièrement élevées pour le site de Fontblanche. En moyenne l'hiver à 11h00, la concentration de CO_2 sur ce site est de 418 ± 6 ppm et celle de CO de 130 ± 20 ppb. Ces concentrations élevées à Fontblanche peuvent provenir d'émissions anthropiques qui ont survolés Fontblanche. Des vents provenant du Nord-Ouest avec une vitesse de 2,5 m/s et bien établis sont enregistrés le 31 janvier (**Figure 3-22**). Les rétro-trajectoires calculées avec le modèle Hysplit indiquent que les masses d'air arrivant du Nord-Ouest ont atteint Fontblanche le 31 janvier à 14h00. Au Nord-Ouest se trouve Aix-en-Provence et l'autoroute reliant Aix à Marseille. Des émissions d'Aix-en-Provence et de l'autoroute ont pu contaminer la masse d'air qui a ensuite survolée Marseille avant d'arriver sur Fontblanche. Les variations des différents traceurs avant 14h00 enregistrent d'importants pics de concentration à Marseille au cours de la matinée du 31 janvier. Des pics de BC_{ff}, PM2,5 et NOx d'environ 4 µg.m^3,150 µg.m^3, 65 µg.m^3 sont enregistrés entre 07h00 et 09h00 (alors qu'elles étaient de 1,8. 50 et 40 µg.m^3 à 3h du matin) et des pics de CO atteignant 700 ppb sont observés entre 09h00 et 11h00. Les traceurs d'activités témoignent d'émissions anthropiques importantes jusqu'à 10h00 du matin le 31 janvier. Les vents d'une vitesse de 2,5 m/s stables toutes la matinée ont amené les émissions de la métropole et de Marseille à Fontblanche à 14H00. Avec une vitesse de vent de 2,5 m/s soit environ 9 km/h, il faut aux émissions de Marseille entre 3h et 4h pour être amenées à Fontblanche (située à 20km de Marseille et 30 km d'Aix en provence). Comme l'illustre la **Figure 3-22**, la masse d'air arrivée à Fontblanche correspond à celle ayant survolée Aix et Marseille au moments des émissions matinales qui ont perdurées jusqu'à 10h00.

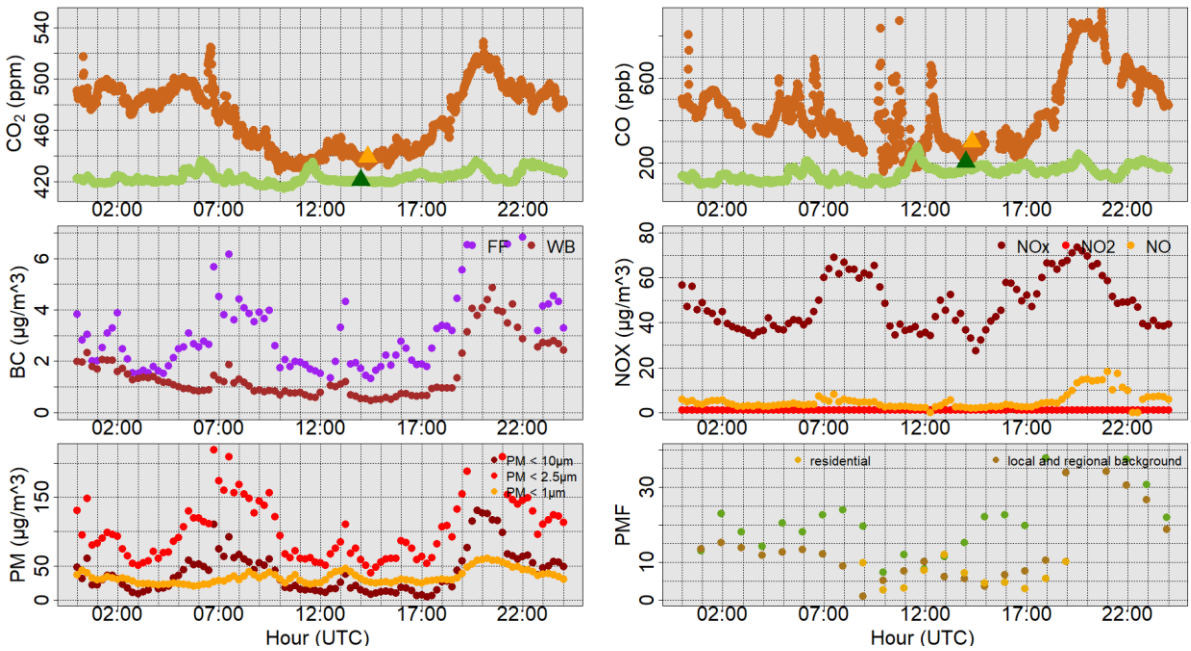


Figure 3-21 : Cas du 31 janvier 2020 à Marseille Longchamp : Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des

PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f).

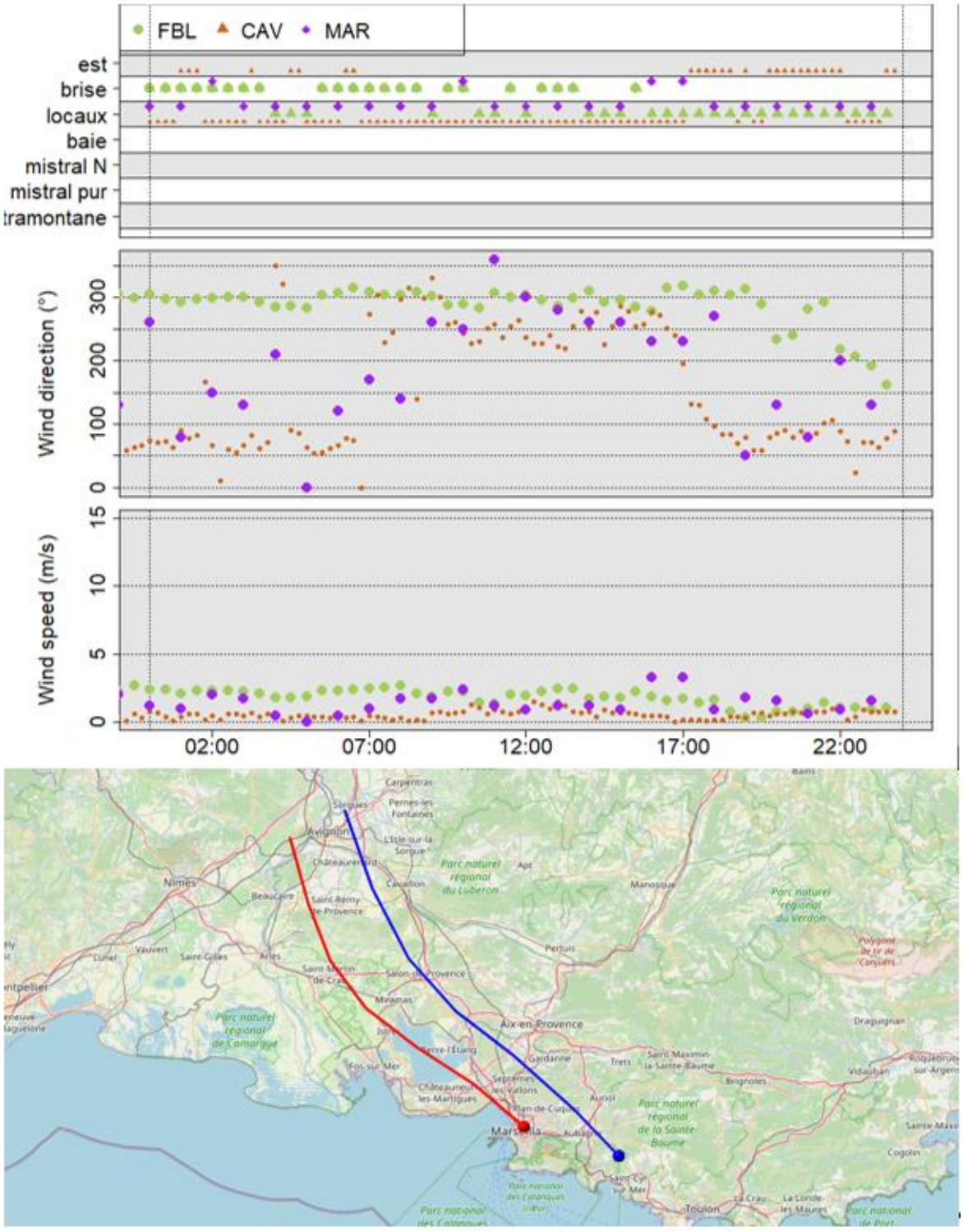


Figure 3-22 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 31 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 31 janvier 2020 à 14h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue).

3.3.1.1. Quantification du CO_2 fossile

Comme nous l'avons vu dans les sections 3.1 les cycles saisonniers et diurnes du CO_2 atmosphérique sont contrôlés par 3 facteurs principaux : la dynamique atmosphérique (hauteur de couche limite et advection), les flux d'absorption et d'émission biosphériques et les émissions anthropiques. Ces trois facteurs varient tous en fonction de la saison et du moment de la journée. Dans l'objectif de quantifier les émissions anthropiques, il est important de dissocier le CO_2 d'origine fossile du CO_2 d'origine biogénique. Pour cela l'étude du ^{14}C contenu dans le CO_2 s'avère être un outil puissant (Lopez et al. 2013, Turnbull et al. 2015). Pour rappel, les combustibles fossiles utilisés pour les activités anthropiques ne contiennent plus de ^{14}C, tandis que le CO_2 émis par les plantes et par la combustion de matières organiques modernes (telle que le bois ou les biocarburants) possède du ^{14}C. Ainsi, lors de la combustion de matière fossile, du CO_2 appauvri en ^{14}C est injecté dans l'atmosphère.

Comme expliqué à la section 2.4.1, les atomes de ^{14}C étant en nombre réduit, le rapport ^{14}C / ^{12}C est usuellement utilisé et noté $\Delta^{14}C$. La mesure du $\Delta^{14}C$ dans le CO_2 atmosphérique noté $^{14}CO_{2mes}$ permet ainsi la quantification du CO_2 provenant de matières fossiles noté CO_{2ff} grâce aux équations expliquées en section 2.4.1. Les valeurs de $\Delta^{14}C$ des flacons prélevés à Fontblanche et à Marseille sont regroupées dans le **Tableau 9.**

Tableau 9 : Concentrations en ^{14}C des flacons à Marseille et à Fontblanche. La variabilité de la mesure ^{14}C est exprimée par la variation standard notée $\Delta^{14}C$ sd

Marseille			Fontblanche		
Date	$\Delta^{14}C$	$\Delta^{14}C$ sd	Date	$\Delta^{14}C$	$\Delta^{14}C$ sd
13/01/2020 14h00	-3,7	1,9	13/01/2020 14h52	-3,65	3,0
16/01/2020 09h30	-28,10	2,4	16/01/2020 07h00	-3,70	4,3
16/01/2020 11h00	-19,40	3,0	16/01/2020 09h00	-6,60	2,3
16/01/2020 14h15	-10,20	2,2	16/01/2020 14h00	-0,15	3,7
			16/01/2020 19h11	0,20	2,0
21/01/2020 13h56	-10,10	2,7	21/01/2020 14h00	1,20	2,7
28/01/2020 07h00	-89,60	2,2	28/01/2020 07h30	-5,90	2,1
28/01/2020 09h00	-53,60	2,3			
28/01/2020 11h30	-22,20	2,8			
28/01/2020 14h15	-13,60	2,0	28/01/2020 14h00	0,50	NA
28/01/2020 18h00	-16,20	2,9	28/01/2020 17h00	-6,70	3,0
28/01/2020 19h00	-11,50	2,2	28/01/2020 19h00	-2,50	2,2
31/01/2020 14h00	-29,2	2,1	31/01/2020 14h00	-17,80	3,4

Comme nous l'avons vu au cours de l'analyse de la variabilité du CO_2 à différentes échelles, le choix d'un fond pertinent est une question primordiale pour s'assurer de la représentativité des valeurs et pour isoler le panache urbain correctement. Ainsi, pour le calcul du CO_{2ff} qui est la contribution en ppm de CO_2 émis par la combustion d'énergie fossile dans le panache et de la contribution relative (en %) des émissions fossiles au

panache de CO_2 urbain, plusieurs fonds sont appliqués dans **l'Équation 2** comme présenté dans les sections suivantes**.** Tout d'abord, la contribution du CO_2 fossile (CO_{2ff}) dans nos échantillons a été calculée en utilisant le fond périurbain forestier mesuré à Fontblanche. Cependant, définir le panache comme étant la différence entre Marseille et Fontblanche revient à analyser la signature anthropique dans la masse d'air entre Marseille et Fontblanche car des flux peuvent être émis ou absorbés lors du déplacement de la masse d'air entre Marseille Longchamp et Fontblanche. Afin de quantifier l'impact relatif des émissions anthropiques aux heures de pointe du trafic matinal sur la concentration de CO_2 atmosphérique de Marseille, le CO_{2ff} et la contribution relative des émissions fossiles au panache urbain ont également été calculés en définissant un fond urbain à partir des flacons de Marseille. Pour cela 3 méthodes ont été testées. Ces résultats sont détaillés en section 3.3.1.1

Contribution fossile dans le panache Marseillais avec un fond rural

La contribution des émissions fossiles (CO_{2ff}) au panache marseillais a été calculée pour le 16 janvier et pour le 28 janvier. Pour chacun de ces jours, quatre fonds différents ont été testés pour le calcul de CO_{2ff} entre Marseille et Fontblanche. La première méthode considère comme fond les valeurs moyennes de CO_2 et de $\Delta^{14}C$ enregistrée à Fontblanche le jour même (nommée « fond moyen par jour »). La deuxième méthode consiste à considérer comme fond les valeurs de CO_2 et $\Delta^{14}C$ enregistrée dans le flacon prélevé à Fontblanche le plus proche temporellement de chaque flacon prélevé à Marseille (nommé « fond proche »). La troisième méthode consiste à prendre une seule valeur de fond pour les 5 jours en utilisant la valeur moyenne*[3] de CO_2 et $\Delta^{14}C$ enregistrée à Fontblanche (nommée « fond moyen total »). Enfin la dernière méthode définit le fond comme la valeur de $\Delta^{14}C$ et de CO_2 mesurée dans le flacon ayant enregistré le plus faible taux de CO à Fontblanche (nommé « fond minimal de CO »[4]). Ce flacon correspond à celui enregistré le 28 janvier à 18h00, avec une concentration de CO de 125,3 ppb.

Les contributions fossiles au panache urbain pour chaque flacon et selon les 4 méthodes sont regroupées en **Tableau 10**. Cette sous-estimation ne vient pas de l'amplitude des concentrations en CO_2 mais des valeurs de $\Delta^{14}C$ utilisée comme signal de fond. Le panache de CO_2 calculé avec cette méthode diffère des panaches calculés avec les autres méthodes de 1,22 ppm (**Annexe 22**). La méthode utilisant le flacon avec la plus basse concentration de CO utilise une valeur de $\Delta^{14}C$ de -6,1 ‰ qui apparait appauvrie comme signal de fond au regard des valeurs de $\Delta^{14}C$ obtenues à Fontblanche : la moyenne de $\Delta^{14}C$ enregistrée à Fontblanche durant la campagne est de -4,1 ‰ et la médiane de -3,6 ‰. Cette méthode pourtant utilisée dans la littérature (Turnbull et al. 2011, Ammoura et al. 2015) sous-estime la contribution fossile moyenne d'au moins 10% sur notre jeu de données. Cette méthode ne sera donc pas retenue dans l'interprétation des résultats.

La contribution du CO_{2ff} sur panache calculé en utilisant les données continues de CO_2 à Marseille sont également présentées dans le **Tableau 10** entre accolades et sont regroupées au **Tableau 11**. L'utilisation des données mesurées par le Picarro conduit à

[3] La valeur de ^{14}C enregistrée le 31 n'a pas été pris en compte car très appauvrie au regard des autres valeurs.

[4] Elle sera nommée « fond min CO » dans les tableaux pour une question de place

une contribution fossile moyenne plus faible de 10%. La contribution fossile moyenne avec les données des flacons est de 54 ± 19 % tandis qu'elle est de 45 ± 21% avec les données du Picarro. L'écart de chaque flacon est pris en compte dans le calcul de l'incertitude totale (Equation 7).

Les contributions fossiles négatives et supérieures à 100% n'ont pas été considérées pour la suite car non physiques. La contribution fossile de CO_{2ff} au panache obtenu à partir de la méthode utilisant le flacon avec le minimum de CO est systématiquement sous-estimée par rapport aux 3 autres méthodes, avec une contribution moyenne variant entre 41 (± 26) % et 50 (± 26) % (**Tableau 10**).

	Panache (ppm)				Différence flacon - Picarro (ppm)	CO_{2ff} (ppm)				Contribution fossile au panache (%)			
Date	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond min CO		Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond min CO	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond min CO
13/01/2020 14 :00	7,75		5,77	6,10	*3,05*	0,02 {*0,02*}		0,41 {*0,41*}	-1,28 {*-1,29*}	0 {*0*} -		7 {5}	*-21 {-14}*
16/01/2020 09 :30	24,24	26,80	23,68	24,00	*11,52*	11,29 {*11,58*}	9,54 {*9,79*}	11,21 {*11,51*}	9,50 {*9,74*}	46 {32}	35 *{26}*	47 {33}	40 {27*}*
16/01/2020 11 :00	15,34	17,90	14,78	15,10	*10,09*	7,29 {*7,46*}	5,57 {*5,7*}	7,22 {*7,39*}	5,52 {*5,65*}	48 {29}	31 *{20}*	49 {30}	37 {22*}*
16/01/2020 14 :15	11,14	14,25	10,58	10,90	*5,16*	3,27 {*3,31*}	4,30 {*4,35*}	3,20 {*3,24*}	1,51 {*1,53*}	29 *{20}*	30 *{22}*	30 {21}	14 {9*}*
21/01/2020 14 :56	6,80		7,88	8,20	*1,54*	4,80 {*4,84}*		3,14 {*3,17*}	1,45 {*1,47*}	71 *{45}*		39 {27}	18 {12}
28/01/2020 07 :00	79,69	74,40	80,48	80,80	*-0,31*	42,93 {*42,9*}	41,90 {*41,87*}	43,34 {*43,32*}	41,53 {*41,50*}	54 {*54*}	56 *{57}*	53 {54}	51 {52}
28/01/2020 09 :00	34,89	29,60	35,68	36,00	*8,57*	22,70 {*23,13*}	21,73 {*22,14*}	23,10 {*23,53*}	21,38 {*21,78*}	65 {53}	73 *{58}*	65 {53}	59 *{49}*
28/01/2020 11 :30	15,49	18,35	16,28	16,60	*7,82*	8,07 {*8,21*}	9,83 {*10,01*}	8,46 {*8,61*}	6,76 {*6,89*}	52 {35}	53 *{38}*	52 {36}	41 {28}
28/01/2020 14 :15	3,09	5,95	3,88	4,20	*0,22*	4,20 {*4,21*}	5,93 {*5,94*}	4,59 {*4,59*}	2,92 {*2,93*}	136 *{127}*	99 *{96}*	118 {112}	70 {66}
28/01/2020 18 :00	7,79	8,90	8,57	8,90	*1,23*	5,36 {*5,38*}	4,07 {*4,08*}	5,75 {*5,77*}	4,07 {*4,08*}	68 *{60}* *	45 *{40}*	67 {59}	46 {40}
28/01/2020 19 :00	6,49	7,80	7,27	7,60	*0,18*	3,34 {*3,35*}	3,83 {*3,83*}	3,73 {*3,73*}	2,05 {*2,05*}	51 *{50}*	49 *{48}*	51 {*50*}	27 {26}
31/01/2020 14 :00	17,95		21,98	22,30	*2,97*	5,10 *{5,13}*		11,65 {*11,73*}	9,95 {*10,01*}	28 *{25)*		53 {47)	45 {40}

Moyenne	19,22	19,70	19,73	20,06	*4,34*	9,86	9,72	10,48	8,78	51 {*78}*	52 {*64}*	51 *{77}*	41 *{50}*
Écart type	21,02	18,91	21,22	21,22	*4,18*	11,88	11,47	11,93	11,90	14 *{42}*	22 {31}	11 {*37}*	17 *{39}*

Tableau 10 : Contribution fossile dans le panache de CO_2 urbain entre Marseille et Fontblanche selon les quatre fonds considérés. Les valeurs hors et entre accolades (pour les colonnes CO_{2ff} et contribution fossile au panache) utilisent les données de CO_2 enregistrées par les flacons et par le Picarro, respectivement. Pour une question de place, le panache calculé à partir des données de CO_2 enregistrées par le Picarro est fourni en annexe (**Annexe 23**). Les valeurs mises en rouges représentent des résultats non physiques.

Contribution fossile dans le panache

Cas du 16 janvier et du 28 janvier 2020

Le 16 janvier, 6 flacons ont enregistré des concentrations de CO_2 supérieures de plusieurs dizaines de ppm à l'enregistrement du Picarro comme expliqué en section 2.5.3.2, et n'ont donc pas été pris en compte. Cependant, 3 flacons conservent les tendances observées sur les données continues (**Figure 3-23**) sur les concentrations de CO_2 et les teneurs en $\Delta^{14}C$ de -28,1 ± 2,4 ‰ à 09h30, -19,1 ± 3 ‰ à 11h00 et -10,2 ± 2,2 ‰ à 14h00) qui témoignent d'un CO_2 plus appauvri en ^{14}C le matin que l'après-midi. Malgré une différence avec les mesures continues de 11,52 (à 09h30), 10,09 ppm (à 11h00) et 5,16 ppm (à 14h00) ils ont été conservés et analysés.

Les deux flacons prélevés le matin à 09h30 et 11h00 présentent une contribution fossile d'en moyenne 10,68 ± 0,99 ppm et 6,69 ± 0,98 ppm représentant 36 ± 8 % et 33 ± 11 % du panache de CO_2 urbain, avec la méthode de fond proche. Les méthodes de fond moyen total et par jour estiment la contribution fossile à 45% 49% à 09h30 et 11h00. Le flacon enregistré à 14h00 identifie une contribution fossile de 3,59 ± 0,61 ppm représentant environ 20 ± 8 % du panache.

La contribution fossile obtenue à partir de ces 3 flacons est plus faible que dans la littérature, qui identifie des contributions fossiles supérieures à 70% du panache urbain (Ammoura et al. 2016. Lopez et al. 2013). La faible contribution fossile d'environ 35 % le matin puis 20% à 14h00 pourrait être due à des émissions anthropiques plus faibles le matin du 16 janvier, des flux modernes plus importants, une dilution des émissions matinales plus importante ou un impact de l'activité biosphérique malgré la période hivernale. Ces différentes hypothèses sont discutées ci-dessous.

Les pics de concentration matinaux de CO_2, NOx, BC et CO ne présentent pas d'amplitude réduite pouvant indiquer une activité humaine ralentie le matin du 16 janvier. Les vents à Fontblanche et à Marseille sont bien établis toute la journée avec un flux d'est et une vitesse inférieure à 2m/s : ces valeurs relativement faibles ne vont pas dans le sens d'un balayage important des émissions par advection. Le panache mesuré entre Marseille et Fontblanche à 09h30 représente environ 27 ppm, similaire au panache moyen retrouvé entre 09h00 et 10h00 l'hiver (**Figure 3-5**). La faible contribution fossile issue de cette analyse peut vraisemblablement s'expliquer par des émissions biogéniques issue de la combustion de biomasse (biocarburant, bois) et flux biosphériques non négligeables, couplés à un biais d'échantillonnage. Les émissions matinales sont maximales à 08h00 et visibles à travers les pics de concentrations des NOx, BC, CO_2 enregistrés à 08h15. Les concentrations de BC_{bb} témoignent d'un pic particulièrement haut à 09h00 atteignant 1 µg.m^3 alors que la concentration moyenne en hiver à 09h00 est d'environ 0,5 µg.m^3.Ce pic de concentration près de 2 fois supérieur à la moyenne en hiver témoigne d'émissions liée à la combustion de biomasse importante le matin du 16 janvier. De plus, le rapport Benzène / Toluène mesuré le 16 janvier est supérieur à 0,6 ce qui également un indicateur de combustion de biomasse (Sauvage et al. 2009). A 09h30 et 11h00 ces émissions sont déjà en partie diluées dans la couche limite atmosphérique qui

a commencé son développement à partir de 07h00 (Riandet et al. 2023). En conclusion, malgré des incertitudes d'échantillonnages et des horaires d'échantillonnage qui ne coïncident pas avec les horaires des pics d'émissions, une contribution fossile d'environ 45% le matin est identifié et peut s'expliquer en partie par des émissions liées à la combustion de biomasse soutenue par un pic de BC_{bb} important et un rapport benzène / toluène de 0,65. Par ailleurs, la teneur en ^{14}C enregistrée le 16 janvier à 09h00 est de -6,6 ‰ ce qui est plus faible que la moyenne à Fontblanche. La masse d'air arrivée le 16 janvier à Fontblanche provient de l'Est, avec des vitesses de vents faibles (**Figure 3-14**). Cette masse d'air peut avoir été impactée par les émissions matinale de la Ciotat / Saint Cyr sur mer situées à l'Est de Fontblanche et à environ 6 – 10 km. Les vitesses de vents inférieures à 2 m/s correspondent au temps de trajet qu'effectueraient les émissions de 08h00 de la Ciotat / Saint Cyr sur mer pour arriver à Fontblanche. De plus, bien que les concentrations de CO_2 et CO à Fontblanche soient similaire aux concentrations moyennes en hiver, entre 10h00 et 12h00 une augmentation du CO_2 est visible et pourrait donc refléter l'arrivée de masses d'air impactées par les zones urbanisées situées à l'est de Fontblanche. La méthode de fond proche utilisant le flacon de 09h00 à Fontblanche indique une contribution fossile d'environ 35%, plus faible d'environ 10% que les autres méthodes.

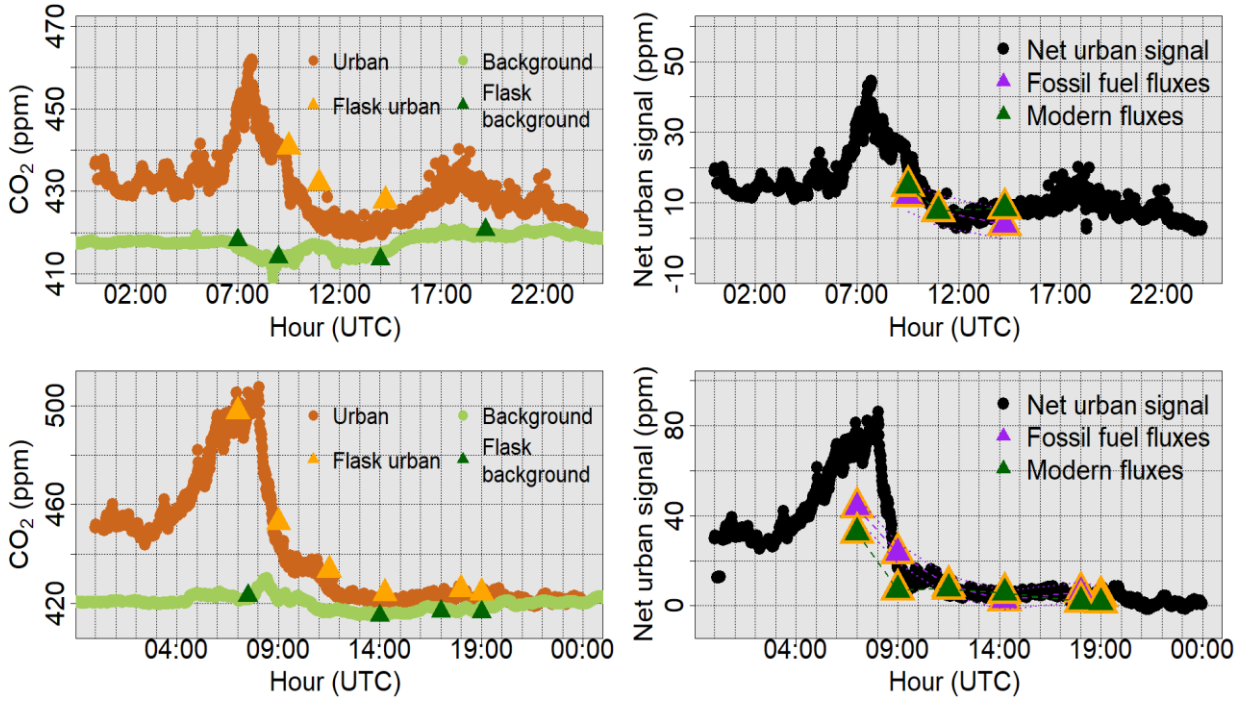


Figure 3-23 : Concentrations de CO_2 enregistrées à Marseille le 16/01/2020 (en haut à gauche) et le 28/01/2020 (en bas à gauche) et évolution du panache de CO_2 urbain (à droite, en haut pour le 16/01/2020 et en bas pour le 28/01/2020) en noir avec la quantité de CO_2 émis par la combustion de matière fossile (triangles violets et le CO_2 biosphérique (triangles verts).

☐ La journée du 28 janvier présente un pic de CO_2 important le matin avec un maximum à 508 ppm à 08h00. Dans ce pic de concentration, une contribution fossile de 42,4 ± 0,8 ppm représentant 55 ± 2% du panache est identifiée à 07h00 puis de 22,2 ± 0,8 ppm représentant 65 ± 5,8% du panache à 09h00. A 11h30 la contribution fossile est de 8,3 ± 1,3 ppm représentant 52 ± 1% du panache. A 14h00 une contribution fossile de 4,4 ± 1,2 ppm est obtenue, représentant la totalité du panache. Cette contribution fossile de 100% au panache de CO_2 est expliquée par des vents d'Ouest importants (avec des vitesses d'environ 2,5 m/s à Marseille et 5 m/s à Fontblanche) qui ont empêché l'accumulation des émissions au-dessus de Marseille et donc la formation d'un panache de CO_2.

En soirée des contributions fossiles moyenne (toutes méthodes confondues) de 4,8 ± 0,8 ppm (56,8 ± 12,8% du panache) et de 3,2 ± 0,8 ppm (44,7 ± 11,9%) sont calculées à 18h00 et 19h00. Le soir aucun pic de CO_2 ni des autres traceurs n'est visible sur les concentrations à Marseille. Une contribution fossile d'environ 60-*71*% est obtenue à 18h00 et de 50-*52**% à 19h00 (**Tableau 10**). Pour autant ces résultats questionnent car les vents d'Ouest bien établis depuis la fin de la matinée ont rendu la station de Fontblanche sous le vent de Marseille. Bien que les concentrations de CO_2 et de CO enregistrées à Fontblanche ne reflètent pas l'arrivée d'émissions de Marseille, les rétro trajectoires (**Figure 3-16**) et la valeur de ^{14}C de -6,7 ‰ enregistrée à Fontblanche à 17h00 viennent appuyer cette hypothèse. Pour autant les émissions étant tout de même présentent elles ont pu être capturées par nos échantillons comme l'illustre les teneurs en ^{14}C appauvries (-16,2 ‰ et -11,5 ‰)La concentration de CO_2 enregistrée à Marseille à 14h00 était de 421 ppm alors qu'elle est en moyenne de 437 ppm l'hiver (**Figure 3-4**) et le panache entre Marseille et Fontblanche était de 4 ppm le 28 janvier alors qu'il est d'en moyenne 19 ppm en moyenne l'hiver à 14h00 (**Figure 3-5**).

Le matin du 16 janvier à enregistré une contribution fossile d'environ 45% à 09h30, tandis qu'à 09h00 le 28 janvier, une contribution fossile de près de 65 / 70 % est enregistrée. Cette différence de concentration s'explique par l'horaire d'échantillonnage et la nature des sources. En effet les émissions fossiles le 16 janvier et le 28 janvier ont eu leur maximum vers 08h00 (**Figure 3-13**, **Figure 3-15**) alors que les émissions biogéniques marquées par le BC_{bb} ont eu lieu un peu plus tard le 16 janvier (**Figure 3-13**). L'émissions de CO_2 biogénique plus tard le 16 est visible et explique la part fossile moins importante (d'environ 20%) entre 09h30 le 16 janvier et 09h00 le 28 janvier. De plus la dilution atmosphérique est également plus faible à 09h00 qu'à 09h30 car la couche limite se développe en moyenne à partir de 07h00 en vire à Marseille (Riandet et al. 2023) qu'à 09h00. Enfin comme l'illustre les résultats obtenus avec la méthode de fond proche, Fontblanche était peut-être sous influences des émissions matinales des villes situées à l'Ouest ce qui a pu sous-estimer les contributions fossiles à Marseille.

Contribution fossile dans le panache de 14h00 le 13, le 21 et le 31 janvier 2020.

☐ Le 13 janvier à 14h00 une contribution fossile négative ou proche de 0 ppm est identifiée selon la méthode choisie. Le panache de CO_2 entre Marseille et Fontblanche est de 6 {*3*} ppm (**Tableau 10**). Cette amplitude de panache est très faible par rapport au panache moyen qui est d'environ 20 ppm l'hiver à 14h00 (**Figure 3-5**). La teneur en ^{14}C dans le CO_2 du flacon est de -3,7 ‰. Cette valeur est riche en $\Delta^{14}C$ pour Marseille au regard du jeu de données. A l'exception de cette valeur, la moyenne de $\Delta^{14}C$ enregistrée dans les flacons urbains est de -25,6 ± 24 ‰ allant de -10,1 ‰ à -89,6 ‰. Dans la littérature, en milieu urbain en hiver des valeurs de $\Delta^{14}C$ comprises entre -120‰ et –10 ‰ ont été enregistrées (Miller et al. 2010, Ding et al. 2013, Wang et al. 2020, Wang et al. 2018). De plus, les valeurs de $\Delta^{14}C$ à Fontblanche varient de -17,8 ‰ (une exception) à 1,2 ‰ avec une moyenne de -4,1 ± 5,3 ‰ et une médiane de 3,6 ‰. La valeur de $\Delta^{14}C$ enregistrée à Marseille le 13 janvier se rapproche des valeurs de fond mesurées à Fontblanche qui mesure -3,65‰ au même moment et sur l'ensemble de la campagne (-4,1 ‰). La masse d'air arrivée à Marseille et Fontblanche à 14h00 provient de l'Est comme l'illustre les données météo (**Figure 3-18)** et donc probablement de la Méditerranée. Les vents d'Est (caractérisés comme des vents forts Xueref Remy et al. 2022) établis dans la matinée à partir de 10h00 ont balayés les émissions matinales et ont amené aux deux stations une masse d'air sans émissions anthropiques ce qui explique les valeurs de $\Delta^{14}C$ similaires à Marseille et à Fontblanche et donc la contribution fossile nulle mesurée à Marseille.

☐ L'analyse des données du flacon prélevé à 15h00 le 21 janvier donne une contribution fossile de 71 % et 40% selon le fond utilisé. La valeur de $\Delta^{14}C$ mesurée à Marseille est de -10,1 ± 2,7 ‰. Elle est de1,20± 2,7 ‰ à Fontblanche. La valeur de $\Delta^{14}C$ à Fontblanche est la plus haute enregistrée sur toute la campagne et pourrait expliquer la contribution fossile importante calculée lorsqu'on utilise cette valeur comme fond. La valeur de $\Delta^{14}C$ moyenne mesurée sur l'ensemble des flacons de Fontblanche est de -4,1 ± 5,6 ‰. L'échantillonnage s'étant déroulé de 14h56 à 15h14, la variabilité du CO à Marseille à ces horaires montre que des émissions locales ont pu contaminer le flacon prélevé sur le site de Longchamp (**Figure 3-23** et zoom sur l'**Annexe 27)**. Cependant, la teneur en $\Delta^{14}C$ mesurée à Marseille est de -10,2 ‰ et ne témoigne pas d'un CO_2 très appauvri en ^{14}C. En effet, la moyenne de $\Delta^{14}C$ à Marseille est de -25,6 ± 24 ‰ et elle peut atteindre -89,6 ‰ dans un pic d'émission. Il est difficile de déterminer si la méthode du fond moyen totale et celle utilisant le fond minimal de CO sous-estiment la contribution fossile enregistrée dans le flacon qui a pu être impacté par les émissions locales ou bien si la méthode du fond journalier sur estime la contribution fossile au panache à cause de la valeur de $\Delta^{14}C$ particulièrement élevée le 21 janvier à Fontblanche.

☐ Enfin le 31, une contribution fossile d'environ 53 % est identifiée avec la méthode du fond $\Delta^{14}C$ moyen total tandis qu'une contribution fossile de 29% est identifié lorsque le fond $\Delta^{14}C$ utilise le flacon prélevé à Fontblanche le 31 janvier. Le 31 janvier aucune pollution ponctuelle n'est observée sur le CO_2, le CO et les différents traceurs. Cette différence importante entre les méthodes provient de la valeur de $\Delta^{14}C$ de fond utilisé. La teneur en ^{14}C enregistrée dans le flacon de Fontblanche le 31 janvier est de -17,9 ‰. Cette

valeur apparait très appauvrie en ^{14}C par rapport aux données moyennes (-4,1 ‰ à Fontblanche). En observant les concentrations de CO_2 et CO le matin du 31 janvier on constate une augmentation des concentrations à Fontblanche (**Figure 3-21**). Comme discuté à la section 3.3.1, les augmentations de CO, de NOx et de BC qui sont visibles le matin jusqu'à 10h00 à Marseille peuvent être arrivées à Fontblanche et avoir impacté notre station de fond à 14h00. Les vents de 2,5 m/s correspondent à un trajet moyen de 9 km/h de la masse d'air. Les émissions de la ville d'Aix en provence située à 40km de Fontblanche parcourraient en 4h environ 40 km. Malheureusement aucunes stations de mesures ni données d'activités anthropiques ne sont disponibles pour la commune d'Aix en provence pour confirmer des émissions importantes le matin du 31 janvier précisément. Néanmoins, les pics de C O, de NOx, de PM et de BC_{ff} enregistrés entre 11h00 et 12h00 à Marseille confortent la théorie de l'arrivée des émissions d'Aix de 08h00 – 09h00. En effet 20 km séparent Aix de Marseille représentant environ 2h de trajet pour une masse d'air ayant une vitesse de 2,5 m/s. Les rétro-trajectoires et les vitesses de vents rendent possible l'hypothèse d'un panache provenant d'Aix en provence le matin ayant survolé Marseille à 11h00-12h00 puis Fontblanche à 14h00. La teneur en $\Delta^{14}C$ dans le CO_2 à Fontblanche témoigne d'une empreinte fossile marquée et le pourcentage de CO_{2ff} dans le panache représentant 55% est similaire à part moyenne fossile mesurée sur l'ensemble des échantillons. En utilisant le fond moyen total et le fond minimal de CO, la contribution fossile calculée est de 50% et de 45%, ces méthodes illustrent les émissions propres à Marseille tandis que les méthodes de fond moyen par jour et fond proche qui estiment la part fossile à 28% pourrait représentée un panache arrivant d'Aix-en-Provence et ayant subi sur son trajet des dilutions et perturbations entre 08h00 et 14h00 avec par exemple l'ajout de flux biogéniques.

Incertitudes des mesures et des méthodes

Les incertitudes de mesures du CO_2 et du ^{14}C sur le calcul de CO_{2ff} ont un impact sur les contributions fossiles finales. L'incertitude sur le CO_{2ff} ont été calculées selon l'équation de propagation des erreurs suivante (**Equation 6**) :

$$\sqrt{\frac{a^2\left((b+1000)^2C^2+B^2(c+1000)^2\right)+A^2(b+1000)^2(b-c)^2}{(b+1000)^4}}$$

Équation 6 : Formule de propagation d'erreur pour le calcul de l'incertitude associée au CO_{2ff}

Incertitude =

Avec :
a comme étant le CO_{2obs},
b : le $\Delta^{14}C_{fond}$,

c : le $^{14}C_{obs}$,

A : l'incertitude de mesures du CO_{2obs} (étant égale à 0,65 ppm),

B et C les incertitudes liées aux mesures de $\Delta^{14}C$ dans les flacons de Marseille et Fontblanche.

Cette équation est la formule de propagation d'erreur appliquée à l'Équation 2.

Les incertitudes sur le CO_{2ff} et les contributions fossiles sur le panache de CO_2 liées aux incertitudes de mesures selon les différentes méthodes ont été regroupées dans l'**Annexe 21**. Les incertitudes de mesures induisent une incertitude sur le CO_{2ff} variant entre 1,57 ± 0,15 et 2,6 ± 2 ppm. Ces incertitudes de CO_{2ff} représentent en moyenne entre 13,7 ± 9,3 et 17 ± 12,5 % du panache. L'incertitude maximale correspond à une incertitude de mesure de 5‰ pour les mesures de ^{14}C et de 0,65 ppm pour les mesures de CO_2. Elle induit une incertitude d'environ 3 ± 0,1 ppm sur le CO_{2ff}. L'incertitude maximale moyenne selon les méthodes représente entre 24% et 30% du panache urbain (**Annexe 21**).

Le choix de la méthode pour définir le fond induit une variabilité dans le calcul du panache de CO_2, et le calcul de CO_{2ff} et donc sur la contribution fossile au panache. Le choix de la méthode induit une variabilité moyenne[5] du panache de CO_2 de 1,7± 1,8 ppm et du CO_{2ff} de 1,6 ± 1,3 ppm (**Annexe 22**). Cette variabilité du panache et du CO_{2ff} liée au choix de la méthode représente une variabilité (absolue) moyenne allant de 13% à 19% sur contribution fossile au panache (**Annexe 22**).

Un biais relatif aux incertitudes sur les concentrations de CO_2 enregistrées dans les flacons de Marseille existe. Les flacons enregistrés à Marseille présentent une différence moyenne de 4,34 ppm avec les données continues (section 2.5.3.2 et **Tableau 10**). Le Picarro de Marseille étant vérifié indépendamment et relié à l'échelle WMO, les concentrations mesurées (avec une précision de 0,11 ppm) ont été utilisées pour estimer l'incertitude de mesure des concentrations de CO_2 à Marseille. La différence entre les concentrations de CO_2 mesurées dans les flacons et le Picarro permettent d'obtenir une plage d'incertitude sur le calcul du panache et donc sur la contribution fossile dans le panache. Les différences de concentrations mesurées entre les flacons et le Picarro pour chaque flacon prélevé à Marseille sont présentés au **Tableau 10**

Par ailleurs, bien que le fractionnement isotopique lié aux flux biosphériques soit corrigé sur les valeurs de ^{14}C (Farhni et al. 2017 ; et communications personnelles le 10/03/2023 avec S. Palstra, responsable du laboratoire d'analyse en radiocarbone, CIO, Hollande), l'impact des flux biosphériques sur les concentrations de CO_2 mesurées ne le sont pas. La photosynthèse retire du CO_2 de l'atmosphère tandis que la respiration ajoute du CO_2 dans l'atmosphère : de ce fait, une incertitude sur l'amplitude du panache demeure notre site de fond se situant en milieu forestier avec des flux biosphériques plus important à Fontblanche qu'à Marseille. Ce biais est d'autant plus grand lorsque le fond est

[5] La variabilité moyenne est calculée comme étant la moyenne des différences (absolue) entre les panaches de CO_2 calculé pour chaque flacon calculé selon les différentes méthodes deux à deux

enregistré en période de photosynthèse dominante et le signal urbain est enregistré en période de respiration. Ceci peut conduire à une surestimation du panache de CO_2 et donc une sous-estimation des contributions fossiles au panache. Jocelyn Turnbull et ses collaborateurs ont calculé qu'un flux net biosphérique égal à -10 µmolCO2 / m^2 / s représentait une diminution de 5 ppm de CO_2 en 4h sur une surface de $1m^2$ et une hauteur de couche limite fixée à 1000m (Turnbull et al. 2015). A Marseille l'hiver la hauteur de la couche limite est d'environ 500m à 07h00, 800m à 14h00 et 500m à 19h00 (Riandet et al. 2023). Les flux biosphériques nets (illustrés en **Figure 3-26)** à Fontblanche en janvier 2020 sont en moyenne de 2 µmolCO_2/m^2/s à 07h00 et 19h00 et -7 µmolCO_2/m^2/s à 14h00. Sur une heure avec une couche limite de 500m en période de respiration et 800m en période de photosynthèse, des flux de +2 µmolCO_2/m^2/s et -7 µmolCO_2/m^2/s représentent respectivement un enrichissement atmosphérique de 0,5 ppm de CO_2 en période de respiration et une diminution de la concentration de CO_2 atmosphérique de 1,5 ppm en période de photosynthèse. Les flux de CO_2 n'étant pas mesurés à Marseille, il est difficile de quantifier précisément les flux biosphériques entre Marseille et Fontblanche. Pour autant les effets des flux biosphériques de respiration la nuit et de photosynthèse le jour a déjà été identifiés en milieu urbain en hiver (Helfter et al. 2011, Sargent et al. 2018, Miller et al. 2020). Il est donc raisonnable de supposer que des flux biosphériques à Marseille sont aussi présents pendant notre campagne comme c'est le cas à Fontblanche, notamment du fait de la présence du parc Longchamp situé juste à côté de la station de mesures. A l'exception des trois flacons enregistrés à Marseille le 28 janvier à 07h00,18h00 et 19h00, les flacons urbains ont été prélevés alors que les flux biosphériques à Fontblanche étaient dominés par la photosynthèse. Cet enrichissement maximal du panache de 1,5 ppm par heure à Fontblanche est réduit par l'effet de la photosynthèse présente à Marseille. L'augmentation moyenne du panache induit par le puit photosynthétique dominant de 0,5 ppm/h (correspondant à un flux moyen de -2,2 µmolCO_2/m^2/s) à Fontblanche est donc potentiellement réduit par le puit photosynthétique présent à Marseille.

Néanmoins pour les flacons de 07h00,18h00, et 19h00 le 28 janvier, ce biais peut être plus important avec les méthodes de fond moyen par jour et moyen total. Si l'on suppose les flux les plus forts à Marseille sont similaires au flux de Fontblanche, alors les flacons prélevés à Marseille à 07h00, 18h00 et 19h00 correspondent à des flux biosphériques dominés par la respiration. Pour les méthodes de fond moyen par jour, pour le 28 janvier les flux biosphériques moyenne à Fontblanche (correspondante aux périodes de prélèvement des flacons de fond) est de -2,2 µmolCO_2/m^2/s. les flux biosphériques moyens (correspondant à tous les flacons utilisés pour la méthode du fond moyen total) sont de -2,7 µmolCO_2/m^2/s soit environ 0,6 ppm/h. Il est compliqué d'estimer à quel horaire moyen correspondent ces méthodes afin de quantifier le biais total ; néanmoins, en moyenne en janvier 2020 les flux biosphériques étaient entre -2 µmolCO_2/m^2/s et -3 µmolCO_2/m^2/s à 8h30 et 15h00 représentant des écarts allant de 30 minutes à 4h avec les flacons de 07h00,18h00 et 19h00. En prenant en compte ces horaires, pour le flacon de 19h00 un biais maximal de 4 ppm (2 ppm retirés sur le site de fond par la photosynthèse et 2 ppm émis par la végétation à Marseille en 4h) sur le

panache urbain peut être estimé. Pour les flacons de 07h00 et 18h00 le biais maximal est estimé à 2 ppm environ. Ce biais maximal de 4 ppm sur le panache du flacon de 19h00 le 28 janvier induit une incertitude de 71% sur la contribution fossile au panache de ce flacon. Une incertitude maximale de 22% et 2% peut être appliquée sur les contributions fossiles des flacons de 07h00 et de 18h00 le 28 janvier. Les panaches de CO_2 étant d'environ 80, 8,5 et 7,3 ppm à 07h00,18h00 et 19h00. Ce biais lié à l'enrichissement du panache représente environ 5%, 23% et 28% du panache. Néanmoins, même en considérant des flux biogéniques nuls à Marseille ce biais est très faible sur la méthode de fond proche. L'écart horaire entre les flacons de fond et les flacons urbains étant maximum d'une heure, un biais maximal de 0,5 ppm sur le calcul du panache du 28 janvier à 18h et 19h représentant environ 5% du panache calculé pour ces flacons.

L'incertitude totale sur la contribution fossile au panache a été calculée en prenant en compte les différentes incertitudes, biais et variabilités décrites ci-dessus selon la formule de propagation d'erreur suivante (**Equation 7**) :

$$\text{Incertitude} = 100\sqrt{\frac{a^2 B^2 + A^2 b^2}{b^4}}$$

Équation 7 : Formule de propagation d'erreur totale sur la contribution fossile au panache en prenant

Avec :

a : le CO_{2ff},

b : le panache de CO_2,

A : l'incertitude du panache définie comme étant l'incertitude sur le CO_{2ff} calculée à l'aide de l'**Annexe 25**, plus la différence absolue entre le CO_{2ff} calculé avec les données de CO_2 du flacon et le CO_{2ff} calculé à partir des données du Picarro

B : l'incertitude de mesure de 0,05 ppm plus l'incertitude lié à l'enrichissement en CO_2 de la biosphère (allant de 0,5 ppm à 4 ppm si nécessaire) et la différence absolue entre le panache calculé à partir des données du Picarro et le panache calculé à partir des données des flacons.

L'incertitude totale sur la contribution fossile au panache est d'en moyenne 26 ± 11% **Tableau 11**. On remarque que les trois méthodes induisent des incertitudes totales sur la contribution fossile au panache similaires comprises entre 24 ± 12 et 27 ± 16%. Par ailleurs, l'incertitude totale varie en fonctions des flacons allant de 3% le 28 janvier à 07h00 à 45% le 21 janvier à 15h00 (**Tableau 11**).

Quantification du CO_{2ff} et de la contribution fossile

Les 3 méthodes quantifient une contribution fossile CO_{2ff} comprise entre 9,86 ± 11,88 ppm et 10,48 ± 11,93 ppm selon les méthodes. Le CO_{2ff} représente en moyenne 50 ± 19% du panache de CO_2 entre Marseille et Fontblanche (**Tableau 11**). La contribution fossile varie de 26 ± 12 (incertitude de 33%) le 16 janvier à 14h00 à 61 ± 8 % (incertitude de 20%) du panache le 28 janvier à 09h00 et 98 ± 2 % (incertitude de 39%) (**Tableau 11**). Dans la littérature une contribution fossile moyenne au panache de 60% a été trouvé est trouvée en Asie de l'Est à Tae-Ahn en milieu Rural durant l'hiver 2009 (Turnbull et al. 2011). Une contribution biogénique de 58 ± 22% a déjà été quantifiée au Nord-est des Etats Unis en hiver - cette étude de plus large échelle que la nôtre ne se concentrait pas sur un site urbain en particulier (Turnbull et al. 2006, Miller et al. 2012). En Europe, une contribution biogénique majoritaire a été enregistrée en milieu urbain en Europe en hiver (Levin et al. 1980). Plus récemment une contribution fossile de 77% et 81% a été quantifiée à Paris en hiver 2010 (Lopez et al. 2013, Ammoura et al. 2015).

Tableau 11 : Contribution fossile au panache de CO_2 urbain défini comme la différence de concentration de CO_2 entre les sites de Marseille Longchamp et Fontblanche avec l'incertitude totale associée pour les trois méthodes

	Contribution fossile au panache (%) À partir des flacons			Contribution fossile au panache (%) À partir du Picarro			Moyenne flacon	Moyenne Picarro	Moyenne totale	Incertitude totale (%)			Incertitude moyenne
Date	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total				Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	
13/01/2020 14 :00													
16/01/2020 09 :30	47	36	47	32	26	33	43	30	37	25	20	25	23
16/01/2020 11 :00	48	31	49	29	20	30	42	26	34	36	26	38	33
16/01/2020 14 :15	29	30	30	20	22	21	30	21	26	21	14	22	19
21/01/2020 14 :56	71	71	40	45	45	27	60	39	50	52	50	31	45
28/01/2020 07 :00	54	56	54	54	57	54	55	55	55	2	4	2	3
28/01/2020 09 :00	65	73	65	53	58	53	68	55	61	18	25	18	20
28/01/2020 11 :30	52	54	52	35	38	36	53	36	44	30	26	29	28
28/01/2020 14 :15		100			96		100	96	98	55	19	44	39
28/01/2020 18 :00	69	46	67	60	40	59	61	53	57	26	36	25	29
28/01/2020 19 :00	52	49	51	50	48	50	51	49	50	22	19	21	21
31/01/2020 14 :00	28	28	53	25	25	47	37	32	34	12	45	11	23
Moyenne	51	52	51	40	43	41	54	45	50	27	26	24	26
Ecart type	15	22	11	14	22	13	19	21	19	16	13	12	11

On constate que dans le pic d'émission matinal enregistré par les traceurs de combustion (BC_{ff}. NOx. PM2,5 et CO) une contribution fossile maximale le matin de 71% (selon que le fond choisi) est identifiée et associée à des marqueurs d'émissions principalement liée au trafic routier. A 14h00, une contribution maximale de 98 ± 2 % (incertitude de 40%) est identifiée le 28 janvier ; cependant cette valeur n'est pas significative, de nombreuses méthodes ayant donné des résultats non physiques (**Tableau 11**). Le soir entre 18h00 et 19h00 une contribution fossile de 57 ± 11 % (incertitude de 29%) et de 50 ± 1 % (incertitude de 21%) est identifiée, mais la présence de vents relativement forts empêchant l'accumulation des émissions sur Marseille limite la représentativité de ce résultat sur les émissions de fin de journée (**Tableau 11**). Lorsque qu'aucun pic de concentration n'est enregistré (entre 09h30 et 15h00) une contribution fossile de 38 ± 8 % est identifiée (les flacons de 14h15 le 28 janvier enregistrant 100% de CO_{2ff} et celui du 13 janvier enregistrant 0% de CO_{2ff} ne sont pas pris en compte dans cette moyenne) (**Tableau 11**).

La part conséquente de la contribution biogénique au panache de Marseille vient confirmer que les flux biogéniques ne doivent pas être négligés même en milieu urbain. Par ailleurs, le choix d'une valeur de fond appropriée est important car il peut conduire à des incertitudes de 1,6 ppm sur le CO_{2ff} (**Annexe 22**) et donc de 13% à 19% sur la contribution fossile au panache (**Annexe 22**). Choisir une valeur de fond $\Delta^{14}C$ provenant d'un seul flacon (le plus proche temporellement) peut conduire à des résultats non physiques et très variables au regard des aléas d'échantillonnages mais tient compte des flux biosphériques qui peuvent varier au cours de la journée. Pour notre étude, une incertitude 1,6 ppm de CO_{2ff} conduit à une incertitude de 15% à 25% (selon l'incertitude ^{14}C absolue) sur la contribution fossile au panache. Les deux méthodes ayant une différence de 0,96 ± 1,7 ppm, le choix de la méthode de calcul de CO_{2ff} apporte une incertitude de 15% environ auquel viennent s'ajouter les incertitudes de mesures pouvant représenter jusqu'à 30% de la contribution fossile finale. Enfin des incertitudes liées à l'amplitude du panache qui peut être amplifiée par une photosynthèse présente sur un seul site et la respiration présente sur un autre peut conduire à des incertitudes de 5% à 28% sur le calcul du panache.

Ces résultats montrent l'efficacité du $\Delta^{14}C$ comme traceurs mais également les limites et les incertitudes relativement grandes qui varient selon le choix du fond. Ils ont également démontré la nécessité de l'approche multi-espèces pour pouvoir interpréter les résultats fournit par l'analyse du ^{14}C. Par ailleurs la journée du 21 janvier a notamment montré la nécessité d'une haute résolution de mesure pour capter des émissions ou contaminations de courtes durées. Enfin, à l'aune de ces résultats l'optimisation de la stratégie d'échantillonnage pour de prochaines campagnes sera discutée dans la partie perspectives de ce manuscrit.

Contribution fossile au panache de Marseille avec un fond urbain

Afin d'étudier la contribution des émissions locales sur le CO_2 atmosphérique à Marseille, un fond urbain local a été défini. Trois méthodes pour définir ce fond urbain ont été testées. La première a consisté à utiliser les valeurs de CO_2 et de $\Delta^{14}C$ enregistrées à Marseille à 14h00 le 16 et le 28 janvier pour mesurer l'impact des émissions le matin et le soir sur l'atmosphère urbaine. Elle sera notée « fond jour 14h00 ». La deuxième méthode appliquée utilise également comme référence l'atmosphère urbaine à 14h00 mais utilise la moyenne de CO_2 et $\Delta^{14}C$ mesurée sur les 5 flacons réalisés à 14h00 à Marseille. Elle sera nommée « fond moyen 14h00 ». Enfin la troisième méthode utilise les valeurs de CO_2 et de $\Delta^{14}C$ du flacon prélevé à Marseille qui contient la plus faible concentration en CO, nommé « fond minimal de CO »[6]. Le flacon à Marseille ayant enregistré la plus faible concentration de CO correspond au flacon prélevé le 13 janvier à 14h15 avec une concentration de CO de 162 ppb.

Le choix de la méthode impacte la quantification du panache en moyenne de 4,5± 0,5 ppm et le CO_{2ff} en moyenne de 2,47 ± 2.3 ppm. La contribution fossile du CO_{2ff} au panache varie selon les méthodes de 25±4% (**Annexe 25**). Avec cette variabilité prise en compte, l'incertitude totale sur la contribution fossile a été calculée (voir détail en section 3.3.1.1). La différence de concentration mesurée dans les flacons et le Picarro induit environ 20% de différence sur la contribution fossile moyenne au panache. La méthode utilisant le minimum de CO surestime la contribution fossile par rapport aux méthodes utilisant la valeur à 14h00 (**Tableau 13**) et présente l'incertitude totale la plus grande avec une incertitude moyenne sur cette contribution de 45± 33% contre 29± 19% et 14±7% pour les méthodes utilisant le flacon de 14h00 le jour même et la moyenne des flacons de 14h00. Par ailleurs, l'incertitude de mesure de la concentration de CO_2 lié à la précision des instruments induit une différence moyenne de 22% sur la contribution fossile totale (**Annexe 25**). Lorsque les concentrations de CO_2 mesurées dans le flacon sont utilisées, la contribution fossile moyenne est plus élevée. Par exemple la méthode de fond utilisant le flacon de 14h00 conduit à une contribution fossile moyenne de 53 ± 26% avec les données de CO_2 des flacons, contre 33 ± 13% avec les données du Picarro (**Tableau 13**). La méthode utilisant le flacon ayant mesuré le minimum de CO utilise une valeur de fond de ^{14}C de -3,70‰ similaire à ce qui est mesurée à Fontblanche tandis que les valeurs de ^{14}C de fond avec les flacons de 14h00 sont de -12,6 ± 1,6 ‰ et -13,4 ‰ : c'est pourquoi cette méthode identifie une contribution fossile (~41± 17%) plus faible d'environ 10% au panache que les méthodes utilisant le fond proche (52 ± 22%) et le fond moyen par jour (51 ± 14%) et le fond moyen total (51± 11%).

En définissant un fond urbain local, la contribution fossile au panache le 16 janvier est d'en moyenne 56 ± 7% le matin à 09h30 et 76 ± 20% à 11h00. Néanmoins, les incertitudes de mesures induisent une incertitude totale de 38% sur la contribution du panache à 09h30 et 54% à 11h00. A titre comparatif en utilisant le fond péri-urbain forestier de Fontblanche, la contribution fossile moyenne est de 43 ± 6 % à 09h30 et 42 ± 10% à

[6] La troisième méthode sera nommée « fond min CO » dans les tableaux pour une question de place

11h00. En utilisant un fond urbain local, on observe une contribution fossile plus importante à 11h00 qu'à 09h30 qu'en utilisant le fond péri-urbain forestier. Cet enrichissement de la contribution fossile à 11h00 n'est pas associé avec des pics de concentrations de traceurs. Cela pourrait indiquer que les émissions locales autour du site de Marseille Longchamp sont en majorité issues de la combustion d'énergies fossiles, alors que les flux biogéniques (émissions biogéniques et flux biosphériques) jouent un rôle plus important que les émissions fossiles entre Marseille et Fontblanche. Néanmoins, les incertitudes sont importantes et ce résultat devra être confirmé par de futures campagnes (voir perspectives).

En utilisant le fond urbain local, la contribution fossile dans le panache Marseillais le 28 janvier est de ~54 ± 4% à 07h00, 69 ± 10% à 09h00 et 56 ± 23% à 11h00. Ces valeurs sont similaires à celles retrouvées lorsqu'on utilise le fond périurbain (avec 54±1 % et 67 ± 5% à 09h00 et 53 ± 2% à 11h00). Cela pourrait s'expliquer du fait que les vents soufflent de l'Ouest et que le site périurbain est sous le vent d'une partie des émissions marseillaises. On remarque que les incertitudes liées aux mesures sont très faibles (< 5%) à 07h00 du matin mais sont d'environ 20% à 09h00, 28% à 11h30 et 40% à 14h00 (**Tableau 30**). Ces incertitudes grandissantes sont liées à l'écart de mesures entre le Picarro et les flacons. Le faible écart (0,63 ppm) entre les données de CO_2 mesurée dans le flacon et par le Picarro à 07h00 conduisent à des résultats identiques avec une contribution fossile d'environ 55% tandis qu'à 09h00 la différence de mesure de 17 ppm entre les flacons et le Picarro induit une incertitude 0,5 ppm sur le CO_{2ff} et d'environ 10% sur la contribution fossile au panache, celle-ci allant de 68% (avec les mesures des flacons) à 57% (avec les mesures du Picarro). A 11h00, l'écart de 10 ppm entre le flacon et le Picarro conduit à une contribution fossile relative au panache 1,5 à 2 fois supérieures lorsque les mesures du Picarro sont utilisées alors que le CO_{2ff} est similaire).avec un écart < à 0,2 ppm) peu importe les méthodes utilisées. La variabilité du panache selon les données utilisées conduit à une contribution fossile au panache de 56% avec les données du flacon et 36% avec les données du Picarro. La contribution fossile n'est pas calculable sur les flacons de 18h00 et 19h00 le 28 janvier avec un fond urbain. En effet, l'installation de vents forts le 28 janvier empêche la formation d'un panache et l'accumulation des émissions en soirée et induit des concentrations de CO_2 proches de 420 ppm à 18h00 et 19h00. Ces concentrations sont plus faibles que les concentrations de CO_2 du fond urbain (**Annexe 24**). En utilisant la méthode du fond minimal de CO, la contribution fossile dans l'atmosphère à Marseille le 21 janvier et le 31 janvier à 14h00 est respectivement de 58 ± 74% et 69 ± 17 %, alors qu'en utilisant le fond péri-urbain de Fontblanche elle est de 60 ± 17% entre Marseille et Fontblanche le 21 janvier et de 50 ± 1 % le 31 janvier. La contribution élevée du 31 janvier à Marseille peut être expliquée par les vents d'est établis qui ont contaminé la teneur en ^{14}C enregistrée à Fontblanche . En effet à Fontblanche, une valeur de $\Delta^{14}C$ de -17 ‰ est mesurée à 14h00 avec des vents provenant du Nord-Ouest bien établis (**Figure 3-22**) qui ont pu amener des émissions provenant d'Aix en Provence d'après les rétro trajectoires et les vents mesurés.

L'utilisation d'un fond urbain local peut conduire à une contribution fossile similaire que l'utilisation d'un fond périurbain selon les conditions. En effet le fond périurbain peut

être sous influences anthropique comme l'illustre la journée du 31 janvier ou le flacon de 09 le 16 janvier qui possèdent tous les deux des teneurs en ^{14}C appauvries (de -17,9 ‰ et -6,6 ‰) par rapport à la moyenne (de -4.3 ‰). Aucune contribution fossile majeure n'a été enregistrée le 28 janvier. Le 16 janvier, une contribution fossile plus importante est trouvée en prenant un fond urbain. C'est notamment le cas à 11h30. Cependant, aucun traceur d'émissions ne montre d'augmentation significative entre 09h30 et 11h00 pouvant expliquer cette contribution fossile plus importante. La définition d'une valeur de $\Delta^{14}C$ de fond urbain représentative d'un fond urbain est délicate. Comme nous l'avons vu une valeur de $\Delta^{14}C$ trop appauvrie (aux alentours de -12 ‰) conduit à une contribution fossile maximale d'environ 50 à 60% même dans des pics de trafic. Dans la littérature une contribution fossile bien plus importante autour de 77-80% est identifiée dans les pics de trafic (Turnbull et al. 2011, Lopez et al. 2013). Définir un fond urbain, qui est déjà appauvri en ^{14}C, conduit donc à une sous-estimation de la contribution fossile dans le panache.

Tableau 12 : Contribution fossile dans le panache de CO_2 urbain à Marseille selon trois fonds urbains locaux considérés. Les valeurs entre accolades représentent les valeurs utilisant les concentrations de CO_2 mesurées par le Picaro. Les valeurs en rouge représentent les valeurs non physiques

	Panache (ppm)			Différence flacon Picarro	CO_{2ff} (ppm)			Contribution fossile au panache (%)		
Date	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO		Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO
13/01/2020										
16/01/2020 09:30	13,10 {19,45}	13,66 {22,11}	17,90 {26,36}	23,04	7,97 {8,18}	6,59 {6,76}	10,80 {11,08}	60 {42}	48 {31}	60 {42}
16/01/2020 11:00	4,20 {9,13}	4,76 {11,79}	9,00 {16,04}	20,19	4,01 {4,11}	2,64 {2,71}	6,81 {6,97}	96 {45}	55 {23}	75 {-43}
16/01/2020 14:15			4,80 {6,91}	10,33			2,79 {2,82}			58 {41}
21/01/2020 14:56			2,10 {2,96}	5,46			2,73 {2,76}			130 {93}
28/01/2020 07:00	76,60 {76,07}	70,46 {67,08}	74,70 {71,33}	-0,63	38,34 {38,31}	38,45 {38,43}	42,90 {42,90}	50 {50}	55 {57}	57 {60}
28/01/2020 09:00	31,80 {40,15}	25,66 {31,16}	29,90 {35,41}	17,13	18,36 {18,71}	18,47 {18,82}	22,68 {23,11}	58 {47}	72 {60}	76 {65}
28/01/2020 11:30	12,40 {20,01}	6,26 {11,02}	10,50 {15,27}	15,64	3,78 {3,85}	3,88 {3,95}	8,05 {8,19}	30 {19}	62 {36}	77 {54}
28/01/2020 14:15			-1,90 {-4,74}	0,43						
28/01/2020 18:00	4,70 {5,72}	-1,44 {-3,27}	2,80 {0,98}	2,47	1,12 {1,13}		5,34 {5,36}	24 {20}		
28/01/2020 19:00	3,40 {3,36}	-2,74 {-5,63}	1,50 {-1,38}	0,36	-0,90 {-0,9}		3,32 {3,32}			
31/01/2020 14 :00			16,20 {16,11}	5,94			11,24			69

Tableau 13 : Contributions des émissions issues de la combustion d'énergies fossiles au panache marseillais pour les 3 méthodes de détermination du fond urbain local et incertitudes totales associées. Les valeurs en rouge et italique correspondent à des résultats non physiques (ou sont le résultat d'un calcul non physique)

	Contribution fossile au panache (%) À partir des flacons			Contribution fossile au panache (%) À partir du Picarro			Moyenne flacon	Moyenne Picarro	Moyenne totale	Incertitude totale (%)			Moyenne
Date	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total				Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	
13/01/2020													
16/01/2020 09 :30	61	48	60	33	27	38	56	33	45	57	14	42	23
16/01/2020 11 :00	96	56	76	29	18	36	76	28	52	*246*	17	91	54
16/01/2020 14 :15			58			28	58	28	43			74	19
21/01/2020 14 :56			*130*			46	*130*	46	88				45
28/01/2020 07 :00	50	55	57	50	55	58	54	54	54	2	2	2	3
28/01/2020 09 :00	58	72	76	46	55	60	69	54	61	17	16	24	20
28/01/2020 11 :30	30	62	77	19	28	45	56	31	43	24	20	63	28
28/01/2020 14 :15													
28/01/2020 18 :00	24		*191*	19		*133*	24	19	23	34			29
28/01/2020 19 :00			*222*	*-25*		*198*				38			
31/01/2020 14 :00			69			59	69	59	64			17	23
Moyenne	53	59	68	33	37	46	58	33	40	28	27	25	26
Écart type	26	9	10	13	17	12	16	24	26	17	13	12	12

Conclusion

En moyenne la contribution fossile au panache marseillais représente environ 55 ± 20 % du panache urbain le fond urbain (58%) ou périurbain (54%) soit utilisé et atteint 69% dans un pic de trafic. L'incertitude totale liée aux incertitudes de mesures, au biais éventuel biosphérique, au biais d'échantillonnage représente en moyenne 20%. Par ailleurs, le choix d'un fond est primordial. Les différentes méthodes avec un fond péri-urbain induisent une variabilité de 1,7 ± 0,9 ppm de CO_{2ff} et 17 ± 5 % de contribution fossile. Avec un fond urbain local, la variabilité est de 4,5 ± 2,3 ppm sur le CO_{2ff} et de 28 ± 4 % de la contribution fossile. La part biogénique de 50% comprend des flux biosphériques avec notamment une végétation relativement active identifiée à Fontblanche et la combustion de biomasse. Les flux biosphériques à Marseille ne sont pas mesurés et les aléas d'échantillonnage n'ayant pas permis la caractérisation de la contribution fossile et biogénique en soirée lorsque de la combustion de biomasse est identifiée (grâce au BC_{bb} section 3.2.5), il est difficile de dissocier ou quantifier les flux biosphériques des émissions biogéniques (bois, biocarburants) à l'aide du radiocarbone.

3.3.1.2. Les origines du CO_2 fossile en milieu urbain

Cette section vise à identifier les sources de CO_2 contribuant au CO_{2ff} quantifié dans la section précédente comme représentant en moyenne 50% du panache urbain à Marseille Pour cela, l'analyse de l'isotope ^{13}C contenu dans le CO_2 des échantillons prélevés par flacons sera présentée. Les corrélations entre le CO_2 et les différents traceurs seront ensuite étudiés. Enfin les rapports d'émissions entre le CO_2 et les différents traceurs seront calculés afin d'identifier les secteurs d'émissions de CO_2 prédominants à Marseille et ils seront comparés à l'inventaire d'émissions d'ATMOSUD afin de fournir une première estimation indépendante de ce dernier.

Le ^{13}C enregistré à Marseille varie entre -13,24 ‰ et -8,98 ‰ avec une moyenne de -9,79 ± 1,13 ‰ tandis que les valeurs de ^{13}C à Fontblanche varient de -9,10 à -8,65 ‰ avec une moyenne de -8,82 ± 0,14 ‰. Plusieurs études ont mesuré des valeurs de $\delta^{13}C$ plus faibles en site urbain qu'en site périurbain (Gorka et al. 2013, Widory et al. 2006, Wang et al. 2020). Les valeurs de fond d'environ -8‰ ont été retrouvées dans la littérature comme représentatives du signal de fond de l'hémisphère Nord (Clark Thorne et al. 2003). Ces valeurs de ^{13}C permettent d'obtenir des informations sur les sources à l'origine du CO_2 émis dans l'atmosphère. Pour cela, le $\delta^{13}C_{urt}$ est calculé en tenant compte du CO_2 de fond et du ^{13}C de fond. Dans cette section, le $\delta^{13}C_{urb}$ va être calculé avec la méthode du Keeling plot et celle du Miller-Tans plot expliqués en section 2.4.2. La signature ^{13}C du CO_{2ff} sera également calculée et la répartition entre le trafic et la combustion du gaz naturel au CO_{2ff} sera calculée.

Détermination du $\delta^{13}C_{urb}$

La littérature montre que de nombreux projets basés sur la mesure de $\delta^{13}CO_{2mes}$ ont été conduites afin de caractériser les sources de CO_2 pour un lieu et un moment précis. Notamment, plusieurs études en milieu urbain ont montré l'utilité de ces mesures pour le partitionnement des sources (Gorcka Lewicka et al. 2011, Lopez et al. 2013, Pugliese et al. 2016). Comme nous l'avons expliqué la signature $\delta^{13}C_{urb}$ du panache urbain peut être obtenue à l'aide d'un Keeling plot représentant les mesures de $\delta^{13}CO_{2mes}$ en fonction de $\frac{1}{CO2mes}$. La signature de l'ensemble des sources de CO_2 atmosphérique dans l'air prélevé avec nos flacons correspond à l'intercept (ordonnée à l'origine). Le Keeling plot réalisé à partir des données de notre campagne est montré à la **Figure 3-24**.

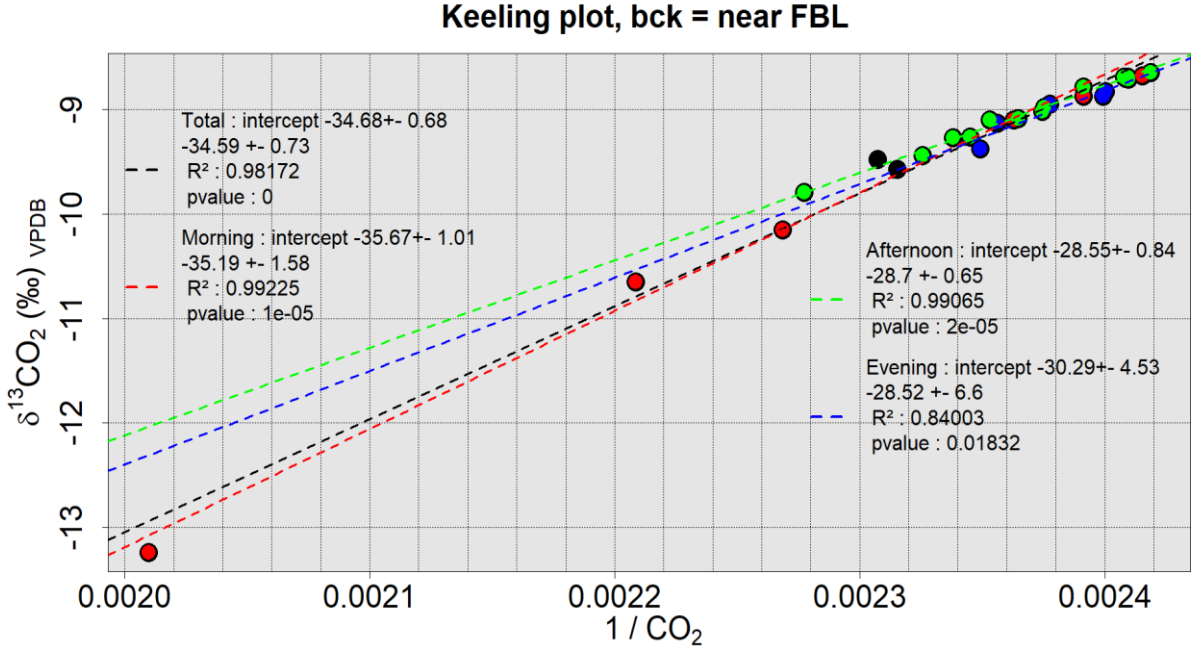


Figure 3-24 : Keeling plot du CO_2 enregistré à Marseille et Fontblanche en janvier 2020. Les points rouges représentent les échantillons enregistrés le matin avant 11h00. Les points verts représentent ceux enregistrés à 14h00 et les points bleus en soirée (après 18h00). Les droites pointillées représentent les régressions linéaires suivant le même code couleur que les points. La droite noire représente la régression linéaire sur l'ensemble des points. L'intercept représente l'ordonnée à l'origine fourni par la régression linéaire (avec son incertitude) sur l'ensemble des points. Le chiffre en-dessous représente la pente moyenne (avec son écart type) lorsque chaque flacon est retiré une fois de son groupe.

Au regard du faible nombre d'échantillon, afin de quantifier l'incertitude et la qualité des valeurs d'intercept obtenues pour chaque choix de fond et chaque groupe de flacons (matin, 14h00 et total), chaque flacon a été retiré une fois et une régression linéaire a été appliquée aux sous-jeux de données correspondants. Pour chaque flacon retiré (une seule

fois), la moyenne et l'écart type des ordonnées à l'origine des régressions linéaires correspondantes ont été calculés et indiqués entre parenthèses dans le **Tableau 14**.

La méthode avec le fond minimal de CO réduisant le nombre de flacons de fond, le groupe du soir ne possède que 3 flacons : deux urbains et le flacon de fond. Le modèle linéaire n'est pas significatif (Pvalue> 0,05) pour le groupe du soir et le R^2 est moins élevé (proche de 0,7) que le R2 des autres sous-ensembles (matin, après midi, total) tous supérieurs à 0,9. De plus, n'ayant que 2 points urbain pour le soir, la méthode pour estimer l'incertitude qui consiste à retirer un flacon et recalculer une pente n'a pas été appliquée. La signature du panache n'a donc pas pu être calculée de manière robuste ni significative et est marquée par une * dans le **Tableau 14**. Les R^2 et nombres de flacon pour chaque groupe et chaque fond sont regroupés dans l' **Annexe 28**. En observant le Keeling plot, le flacon du 28 janvier 2020 à 07h00 avec une ^{13}C de -13,24 ‰ apparait marginal par rapport aux autres points (**Figure 3-24**). La signature $\delta^{13}C_{urb}$ totale a donc été calculée avec et sans, les valeurs calculées en tenant compte de ce point sont présentée sous le nom total*.

Tableau 14 : Signature $\delta^{13}C_{urb}$ du panache urbain calculé pour chaque méthode et chaque groupe à partir d'un Keeling plot. La signature $\delta^{13}C_{urb}$ est l'ordonnée à l'origine d'une régression linéaire de type y=ab avec y le $\delta^{13}C_{obs}$ et x $1/CO_{2obs}$ (avec son incertitude). La valeur entre parenthèses représente l'ordonnée à l'origine moyenne quand un flacon est retiré et son écart type.

	Fond plus proche	Fond urbain 14h00	Fond minimal de CO FBL	Fond minimal de CO LCP
Matin	-35,67 ± 1,01 (-35,19 ± 1,58)	-36,52 ± 0,9 (-36,14 ± 1,33)	-35,76 ± 1,67 (-33,7 ± 3,17)	- 36,73 ± 1,31 (-35,53 ± 2,21)
14h00	-28,55 ± 0,84 (-28,7 ± 0,65)	-28,94 ± 1,22 (-29,04 ± 0,56)	-27,73 ± 1,15 (-27,55 ± 0,26)	-28,79 ± 1,13 (-28,84 ± 0,34)
Soir	-30,29 ± 4,53 *	-28,58 ± 2,14 (-28,76 ± 0,8)	-29,81 ± 8,24*	- 52,27 ± 20,23*
Total*	-34,68 ± 0,68 (-34,59 ± 0,73)	-36,33 ± 0,85 (-36,1 ± 1,07)	- 35,89 ± 0,91 (-35,64 ± 1,13)	-36,25 ± 0,85 (-36,02 ± 1,08)
Total	-31,05 ± 0,73 (-31,04 ± 0,27)	-32,56 ± 1,44 (-32,5 ± 0,47)	-31,73 ± 1,35 (-31,62 ± 0,48)	-32,45 ± 1,33 (-32,4 ± 0,44)

Détermination du $\delta^{13}C_{urb}$ à l'aide d'un Miller Tans plot

Le Keeling plot supposant des valeurs de CO_2 et de $\delta^{13}CO_2$ constantes en signal de fond, le Miller-Tans plot a également été utilisé. Le Miller Tans plot tient compte de la variabilité du fond pour le CO_2 et le $\delta^{13}C$ en déterminant $\delta^{13}C_{urb}$ comme étant la pente et non l'ordonnée à l'origine de la droite. Retirer une valeur unique de fond sur le CO_2 et le $\delta^{13}C$, n'influence pas la pente quelle que soit cette valeur, seule l'ordonnée à l'origine change. Les méthodes du fond minimal de CO enregistré à Fontblanche ou à Marseille et du fond urbain à 14h00 donne donc les mêmes résultats. Ces trois méthodes sont donc

réunies sous l'appellation « fond unique » dans le tableau ci-dessous. Le Miller-Tans plot n'utilisant que les flacons mesurés à Marseille (auxquels on retire un fond), le nombre de points pour déterminer la régression linéaire est plus faible que le Keeling plot qui utilise les flacons de fond plus les flacons à Marseille. La méthode qui consiste à retirer un flacon pour chaque sous-groupe n'est pas utilisable, le nombre de points dans chaque groupe étant faible (total = 12 échantillons, 14h00 = 6, matin = 3 et soir = 2). Pour la même raison la signature $\delta^{13}C_{urb}$ le soir n'est pas calculable avec le Miller-Tans plot, ce sous-groupe ne comprenant que 2 flacons. L'incertitude des régressions linéaires donnée pour le Miller Tans plot sera l'incertitude sur la pente calculée par le modèle et fournit entre crochet dans le **Tableau 15.**

Tableau 15 : Signature $\delta^{13}C_{urb}$ dans le panache de CO_2 urbain obtenue à partir de Miller-Tans plots. Les pentes à 2.5% et 97.5 % sont données entre les crochets.

	Fond plus proche	Fond unique
Matin	-40,85 [-34,79 / -45,76]	-37,82 [-34,72 / -41,2]
14h00	-27,94 [-25,05 / -31,17]	-29,97 [-25,83 / -32,82]
Soir		
Total	- 37,54 ± [-34,85 / -40,43]	- 36,66 ± [-34,91 / 38,5]

Le matin, la signature $\delta^{13}C_{urb}$ est comprise entre -34 ‰ et -45 ‰ tandis qu'à 14h00 elle est enrichie en ^{13}C et comprise entre -25 ‰ et -32 ‰. En prenant l'ensemble du jeu de données, une signature $\delta^{13}C_{urb}$ similaire au matin est identifiée et comprise entre -34‰ et -40‰. Le Miller-Tans plot fournit les mêmes variations de $\delta^{13}C_{urb}$ que le Keeling plot. Miller et Tans., ont montré que la différence entre le Keeling plot et le Miller-Tans plot était d'environ 2‰ (Miller Tans et al. 2003). Cet écart de 2% sur le $\delta^{13}C_{urb}$ entre les deux méthodes a également été retrouvé plus récemment (Xu et al. 2020). En moyenne, le Keeling plot identifie une signature $\delta^{13}C_{urb}$ totale de -35‰ et le Miller-Tans plot une signature $\delta^{13}C_{urb}$ de d'environ -37 ‰, ce qui est en accord avec la différence observée par (Miller Tans et al. 2003). Par ailleurs, lorsque les variations du signal de fond sont faibles par rapport à celles du signal urbain, l'approche traditionnelle du Keeling plot est adéquate (Miller Tans et al. 2003). A Fontblanche, la variation de ^{13}C est de 0,15 ‰ tandis qu'à Marseille elle est de 1,13 ‰. Le même ordre de grandeur pour la variabilité du ^{13}C entre le signal de fond et le signal source a été retrouvé dans la littérature (Xu et al. 2017). Ces variations de 0,15 et 1,13 confirme donc à nouveau que notre site de fond semble approprié pour l'étude du panache de Marseille. La variabilité de CO_2 est 3 à 4 fois plus faible à Fontblanche qu'à Marseille en moyenne en hiver (section 3.2.3) et dans les flacons elle est de 3,06 ppm à Fontblanche contre 20,40 ppm à Marseille. Les valeurs obtenues avec la méthode du Keeling plot seront retenues pour la suite de l'analyse suites 1) aux

variations faibles de ^{13}C et de CO_2 observées sur le site de fond péri-urbain de Fontblanche comparativement à Marseille, 2) l'accord entre les résultats du Keeling plot et ceux du Miller-Tans plot et 3) le nombre de points plus grand lors de l'utilisation de la méthode du Keeling plot, permettant une estimation des valeurs et des incertitudes associées plus robuste.

Discussion sur le $\delta^{13}C_{urb}$

Pour chaque sous-groupe de points (matin, 14h00 et total), la signature $\delta^{13}C_{urb}$ du panache urbain est similaire quel que soit le choix du fond. En moyenne, le panache urbain de Marseille a une signature $\delta^{13}C_{urb}$ d'environ -31,9 ± 0,7 ‰ avec une signature le matin d'environ -35 ± 7,4 ‰ tandis qu'à 14h00 il est d'en moyenne -28 ± 11,7 ‰. Dans la littérature des valeurs similaires à la valeur totale de -35‰ sont retrouvées en hiver dans l'hémisphère Nord (-30‰, Ballantyne et al. 2010) et dans plusieurs villes comme à Florence (-34,7 / -31,5 ‰) (Venturi et al. 2020), Salt Lake city (-30,0 à -37 ‰).

A partir de la signature $\delta^{13}C_{urb}$ et des résultats de l'analyse en radiocarbone dans le panache de CO_2 urbain, on peut calculer la signature en ^{13}C du CO_{2ff} ($\delta^{13}C_{ff}$). La signature $\delta^{13}C_{ff}$ a été obtenue en corrigeant la signature $\delta^{13}C_{urb}$ du signal moderne à l'aide de l'Équation 4. La signature ^{13}C biogénique de -24‰ est couramment utilisée (Pataki et al. 2003, Zimnoch et al. 2009, Gorcka et al. 2013, Lopez et al. 2013, Venturi et al. 2020, Yao et al. 2021). Cette signature comprend la signature ^{13}C des plantes et de la combustion de biomasse. Martinsson et al. (2017) ont montré que la combustion du bois avait la même signature ^{13}C que le CO_2 émis par l'arbre de son vivant. Néanmoins, toutes les plantes ne possèdent pas la même signature ^{13}C. En effet, la signature ^{13}C des plantes avec un métabolisme C3 sont différentes de celles ayant un métabolisme C4. Les signatures ^{13}C des plantes C4 peuvent atteindre -8 ‰ et sont communément supérieures à -20‰ (Cerling et al. 1997, Ehleringer et al. 1997, Martinelli et al. 2002, Fassbinder et al. 2010, Qian et al. 2011, Kawashima et al. 2012, Sun et al. 2012, Cernusak et al. 2013, Yao et al. 2021). La signature ^{13}C des plantes C3 est bien plus documentée et utilisée, et varie communément entre -23‰ et -26‰ (O'leary et al. 1988, Zimnoch et al. 2009, Qian et al. 2011, Venturi et al. 2020). Plusieurs espèces d'herbes et de pelouses sont notamment des plantes C4 tandis que le Pin d'Alep (Pinus halepensis) et le Chêne vert (Quercus ilex) présents à Fontblanche sont des plantes C3. Les plantes C4 résistant plus que les plantes C3 à la sècheresse, la part des plantes C4 dans la biosphère marseillaise et de la région peut être importante. Aucune quantification n'a été trouvée sur la répartition des plantes C3 et C4 à Marseille. Cependant, une communication personnelle avec M. Djamal, naturaliste au laboratoire IMBE, estime que la répartition des plantes C3 et C4 parmi les herbes à Marseille est de 50%-50%. Une quantité maximale de 50% de plantes C4 et 50% de plantes C3 a donc été testée en utilisant comme signature ^{13}C maximale -8‰ afin d'avoir la plage maximale d'incertitude possible. Ainsi pour représenter respectivement 100% de plantes C3 et 50%-50% de plantes C3 et C4 une signature biosphérique de -24‰ et -16‰ ont donc été testée. Les résultats sont regroupés au **Tableau 16**. Les résultats

issus de la signature biosphérique de -16 ‰ (comme signature moderne) sont donnés entre crochets.

Tableau 16 : Signature $\delta^{13}C_{ff}$ à Marseille selon les moments de la journée. Les nombres après les ± représentent les incertitudes moyennes pour chaque groupe. Les nombres entre crochets utilisent une signature $^{13}C_{bio}$ de -16‰.

	% fossile	$\delta^{13}C_{urb}$ (‰)	$\delta^{13}C_{mod}$ (‰)	$\delta^{13}C_{ff}$ (‰)
Matin	65 ± 15	-35,14 ± 2,07	-24 [-16] ± 2	-41,1 ± 5,2 [-45,4 ± 7,6]
Matin (max)	70 ± 15	-35,14 ± 2,07	-24 [-16] ± 2	-40 ± 4,6 [-43 ± 6,6]
Total*	55 ± 26	-35,84 ± 1	-24 [-16] ± 2	-45,5 ± 10,5 [-52,1 ± 17,2]
Total	55 ± 26	-31,94 ± 0,7	-24 [-16] ± 2	-36,22 ± 17,5 [-40,5 ± 35,5]
14h00	50 ± 31	-28.53 ± 0,45	-24 [-16] ± 2	-33,1 ± 6 [-41,1 ± 15.7]

L'incertitude sur le $\delta^{13}C_{ff}$ est calculée selon l'équation suivante (Equation 8) :

$$\text{Incertitude} = \sqrt{\frac{X^2 (a-b)^2 + A^2 x^2 + B^2 (x-1)^2 x^2}{x^4}}$$

Équation 8 : Formule de propagation d'erreur sur le calcul du de la signature δ13Cff

Avec x la part de CO_{2ff} dans le panache et X l'incertitude associée, a la signature $\delta^{13}C_{urb}$ et A l'incertitude associée et b la signature $\delta^{13}C_{mod}$ avec B l'incertitude associée (fixée à 2‰).

Les pourcentages de gaz et liquide

La part de CO_2 provenant du gaz et du liquide peuvent être dérivées d'après la signature fossile qui varie entre –32‰ [-40‰] à 14h00 et -35‰ [- 45‰] au total grâce à l'Équation 5.

Dans la littérature, les signatures ^{13}C du trafic et du gaz naturel varient beaucoup. Elles sont listées en **Annexe 29**. La signature ^{13}C des liquides ($\delta^{13}C_{liq}$), associée au trafic, varie de -20,7‰ à -31,6‰ selon les pays et le type de carburant (Masalaite et al. 2012, Pugliese et al. 2017, Yao et al. 2021). Communément, elle est fixée entre -27‰ et -30‰ (Widory and Javoy et al. 2003, Zimnoch et al. 2009, Lopez et al. 2013, Venturi et al. 2020). Dans le sud de la France le pétrole utilisé et les carburants proviennent principalement d'Afrique, représentant 37,1% des importations en 2021 avec 11,6% provenant d'Algérie, 11,4% du Nigéria et 9,9% de Libye (https://www.insee.fr/fr/statistiques/2119697). Dans la littérature, a signature ^{13}C des liquides provenant d'Afrique a été mesurée au

Congo avec une valeur de -30‰ (Masalaite et al. 2012) et en Afrique du Nord avec -28,7% (Yao et al. 2022). La valeur $\delta^{13}C_{liq}$ de -28,7 ‰ sera retenue pour notre étude.

La valeur couramment utilisée pour la signature ^{13}C du gaz naturel ($\delta^{13}C_{gaz}$) dans la littérature est de -40‰ (Schaefer et al. 2016). Cependant, celle-ci peut être surestimée ; la valeur de -49,6‰ est considérée plus réaliste par les études récentes (Schwietzke et al. 2016,Sherwood et al. 2017). Plusieurs études ont mesuré un $\delta^{13}C_{gaz}$ inférieur à –50‰ (Zimnoch et al. 2009, Schwietzke et al. 2016, Schwietzke et al. 2016, Sherwood et al. 2017, Yao et al. 2021). De plus, tout comme les liquides, la signature $\delta^{13}C$ du gaz naturel (varie selon l'origine géologique de celui-ci (Schwietzke et al. 2016). Par exemple entre 2002 et 2012, la signature $\delta^{13}C$ du gaz naturel produit aux USA était de -43,1 ‰ (- 41,8 ‰ Milkov et al. 2021), en Iran de -40‰, en Arabie saoudite de -40,2 ‰, en Norvège de -43,9 ‰, en Chine de -41 ‰ et au Canada de -54,7 ‰ (Schwietzke et al. 2016). Le gaz égyptien a une signature $\delta^{13}C_{gaz}$ comprise entre -65,6 ‰ et -41,1‰ (Younes et al. 2015). En France en 2020 le gaz provient essentiellement de Norvège (36%), de Russie (17%), d'Algérie (8%), des Pays-Bas (8%), du Nigéria (7%) et des Etats unis/Egypte/Qatar (2%) (Chiffres clés de l'énergie 2021). Dans le sud de la France, les pays de provenance principaux du gaz sont l'Algérie, le Nigéria et le Qatar (plan d'action préventif DGEC 2020), la signature du gaz provenant du Moyen-Orient est de -50‰ (Al-Shalan et al. 2022). La valeur de $\delta^{13}C_{gaz}$ de -50‰ semble donc la plus adéquate pour notre étude (Al-Shalan et al. 2022).

Tableau 17 : Contribution (en pourcentage) de CO_2 émis par la combustion de gaz naturel ou de pétrole dans le panache marseillais total. Les valeurs entre crochets représentent les résultats obtenus en prenant une signature $\delta^{13}C_{mod}$ de -16‰ pour déterminer le $\delta^{13}C_{ff}$. Les résultats en rouges sont des résultats non physiques (ou résultant d'une valeur non physique).

	$\delta^{13}C_{ff}$ (‰)	$\delta^{13}C_{liq}$	$\delta^{13}C_{gaz}$	% gaz	% liquide	% gaz dans le panache total	% liquide dans le panache total
Matin	-41,1 ± 5,2 [-45,4 ± 7,6]	-28,7± 2	-50± 2	58 [78]	42 [22]	38 ± 19 [51 ± 26]	27 ± 19 [14 ± 26]
Matin (max)	-40 ± 4,6 [-43 ± 6,6]	-28,7± 2	-50± 2	53 [69]	47 [31]	37 ± 18 [48 ± 24]	33 ± 18 [21,9 ± 24]
14h00	-33,1 ± 6 [-41,1 ± 15.7]	-28,7± 2	-50± 2	20 [58]	80 [42]	10 ± 15 [29 ± 41]	40 ± 16 [21 ± 41]
Total*	-45,5 ± 10,5 [-52,1 ± 17,2]	-28,7± 2	-50± 2	79 [*109*]	21 [*-9*]	43 ± 34 [*60 ± 53*]	12 ± 34 [*-5 ± 53*]
Total	-36,22 ±17,5 [-40,5 ± 35,5]	-28,7± 2	-50± 2	46 [76]	54 [23]	25 ± 45 [42 ± 92]	30 ± 45 [13 ± 92]

L'incertitude totale sur la contribution au gaz sur le panache final est calculée à partir de l'équation suivante (Equation 9) :

Incertitude = $$100\sqrt{\frac{X^2(a-b)^2(b-c)^2 + C^2x^2(a-b)^2 + B^2x^2(a-c)^2 + A^2x^2(b-c)^2}{(b-c)^4}}$$

Équation 9 : Formule de propagation d'erreur pour le calcul de la contribution du gaz sur le CO_{2ff}

Avec x : le pourcentage de CO_{2ff} dans le panache et X l'incertitude associée à x,
a : $\delta^{13}C_{ff}$ et A l'incertitude associée,
b : $\delta^{13}C_{liq}$ fixée à -28,7 ‰ et B l'incertitude associée (fixée à 2‰), et
c ; $\delta^{13}C_{gaz}$ fixée à -50‰ et C l'incertitude associée (fixée à 2‰).

A Marseille, le CO_2 émis à partir de la combustion de gaz naturel représente donc environ 38 ± 19 % des émissions de CO_{2ff} et environ 25 ± 45 % du panache total de CO_2. Dans la littérature, à Florence la combustion du gaz naturel représente également la part majoritaire de CO_{2ff} (entre 74 et 84% : Venturi et al2020 et 2021), et 70% à Paris (Lopez et al. 2013). A Toronto, la contribution de la combustion du gaz au panache de CO_2 total est estimée à 38% sur la totalité de l'année et à 40% les matins d'hiver (Pugliese et al. 2017), à Marseille le matin le gaz représente la même part du panache qu'à Toronto cependant à 14h, le gaz ne représente plus que 25% du panache. A Toronto les températures plus froides expliquent la part plus importante de gaz toute l'année et toute la journée par rapport à Marseille où le gaz ne représente que 10 ± 15% du panache. En journée, le gaz représente une part plus faible des émissions de CO_2 celui-ci étant principalement associé au chauffage (résidentiel) il apparait normal que les émissions liées à la combustion de gaz soient plus faibles en journée (température plus élevée, moins d'émissions domestiques) que le matin. Dans certaines études, la contribution de la combustion du gaz naturel au CO_{2ff} et au panache total peut être bien plus importante à d'autres moment de la journée, pouvant représenter jusqu'à 99% du CO_{2ff} la nuit en hiver à Toronto caractérisé par des conditions de températures très basses (Pugliese et al. 2017). A Florence ville méditerranéenne où le climat en hiver est comparable à Marseille, le chauffage et la combustion de gaz représente environ 70% des émissions fossiles alors qu'elle représente 46% à Marseille. Cette différence peut s'expliquer par l'influence du trafic. Marseille est étendue sur 240 km^2 tandis que florence s'étend sur 103 km^2. La part du trafic à Marseille est donc forcément plus importante qu'à Florence. A Florence le trafic représente 35% des émissions de CO_2 (Gioli et al. 2012) alors qu'il représente 49% des émissions de CO_2 à Marseille d'après les inventaires (ATMOSUD).

Conclusion

L'analyse ^{13}C du CO_2 enregistré dans les flacons a permis de déterminer une signature $\delta^{13}C_{urb}$ de -31,05 ± 1 ‰ dans l'atmosphère marseillaise et une signature $\delta^{13}C_{urb}$ enrichie l'après-midi quand l'atmosphère est bien mélangée avec une valeur de -28,53 ± 0,45 ‰.

La part fossile d'environ 55 ± 26 % en moyenne et allant jusqu'à 69 ± 15% le matin a conduit à une signature $\delta^{13}C_{ff}$ de -40 ± 4,6‰ [à -45,4 ± 7,2 ‰][g] le matin, -33 ± 6‰ [-41,1 ± 15 ‰] à 14h00 et en moyenne de -36,22 ± 17,5‰ [-40,5 ± 35,5]. Le CO_2 provenant de la combustion du gaz naturel représente jusqu'à 79% du panache de CO_{2ff}, variant d'environ 60% le matin à 20% l'après-midi. Il représente en moyenne 45% des émissions fossiles de CO_2 à Marseille sur les périodes étudiées (matin et milieu de journée). En utilisant le jeu de données complet, le gaz représente 46% [76%] du CO_{2ff} soit entre 25% [42%] du panache total tandis que le liquide représente entre 19% [30%] du total. Cependant cette contribution totale est soumise à des incertitudes de près de 30% liée à l'hétérogénéité des masses d'air échantillonnée (voir section 3.3.1) ainsi que les incertitudes de mesures et de la signature ^{13}C de chaque source. Des flux modernes représentant en moyenne 50% dans notre étude ont été quantifiés.

Comme nous l'avons vu, l'utilisation du ^{13}C permet dans le contexte de cette étude une caractérisation des sources de CO_2 fossiles contribuant au panache de CO_2 urbain. Néanmoins, la distinction des flux modernes entre la combustion de biomasse et les flux biosphériques n'est pas possible. En effet, la respiration des êtres vivants possède la même signature ^{13}C que la combustion de la biomasse (Martinsson et al. 2017). La quantité de CO_2 résultant de ces combustions ne peut être quantifiée avec le ^{13}C en présence de sources de respiration (ou de puits photosynthétique). De plus, l'absence de connaissance sur la répartition du type de plantes présentes dans la zone d'étude induit une incertitude sur la signature $\delta^{13}C_{ff}$ d'environ 5‰ qui vient s'ajouter aux incertitudes de mesure. Celles-ci peuvent atteindre 15 à 20‰ du fait dès les incertitudes de mesures sur le CO_2 et celles inhérentes à la méthode du Keeling plot. De surcroit, dans la littérature les signatures ^{13}C des plantes C3 varient entre -20‰ et -26,5‰ (Zimnoch et al. 2009, Venturi et al. 2020) alors que la signature liquide recensée dans la littérature varie de 26 ‰ à -31 ‰ (Yao et al. 2023) pouvant même atteindre -20,7 ‰ pour l'huile mesurée en Italie (Masalaite et al. 2012). Ce chevauchement induit des incertitudes sur la détermination de la signature $\delta^{13}C_{ff.}$ Ainsi celle-ci est aujourd'hui encore impossible à quantifier de manière précise par manque de connaissance de la signature ^{13}C de la biosphère et des biocarburants dans la région. Ce biais induit une incertitude de 5 à 7‰ sur le calcul du $^{13}CO_{2ff}$ et représente une incertitude d'environ 15% à 20 % sur les parts de CO_2 provenant de la combustion de gaz et de liquide dans le panache total.

Par ailleurs, les signatures ^{13}C des combustibles liquides et fossiles varient selon les études comme l'illustre l'**Annexe 29** et la provenance géographique (Schwietzke et al. 2016, Masailte et al. 2018, Yao et al. 2023). La signature liquide varie entre -20,7‰ à -31,6‰ et celle communément utilisée est autour de -27‰ dans la littérature (**Annexe 29**). Elle est de -28,4 ± 2 ‰ dans notre étude. Certains liquides possèdent des signatures proches de certaines plantes C3 qui peuvent atteindre -26 ‰ (O'leary et al. 1988, Qian et al. 2011). Ces incertitudes peuvent créer un biais dans la détermination du $^{13}CO_{2ff}$ lorsque

[g] Les valeurs entre crochets représentent les résultats obtenus en prenant une signature $\delta^{13}C_{mod}$ de -16‰ au lieu de -24‰. Faire varier cette valeur permet d'estimer la plage d'incertitude liée à l'absence de connaissance sur la signature ^{13}C modernes et la répartition des plantes à Marseille

la part de $^{13}CO_{2mod}$ est soustraite à la signature $\delta^{13}C$ du panache de CO_2 urbain. Par ailleurs, la signature du gaz naturel varie également de -40 ‰ à -55‰ dans la littérature (Schwietzke et al. 2016). Basé sur l'étude du gaz provenant du moyen orient (Al-Shalan et al. 2022) la valeur $^{13}C_{gaz}$ a été choisie pour cette étude comme étant -50 ± 2 ‰ et a permis de déterminer les contributions respectives de la combustion de gaz et de liquide au CO_{2ff} à Marseille. Une connaissance précise des signature ^{13}C des combustibles utilisés dans la région de Marseille permettrait de réduire les incertitudes sur le CO_{2ff} et améliorer le partitionnement gaz/liquide.

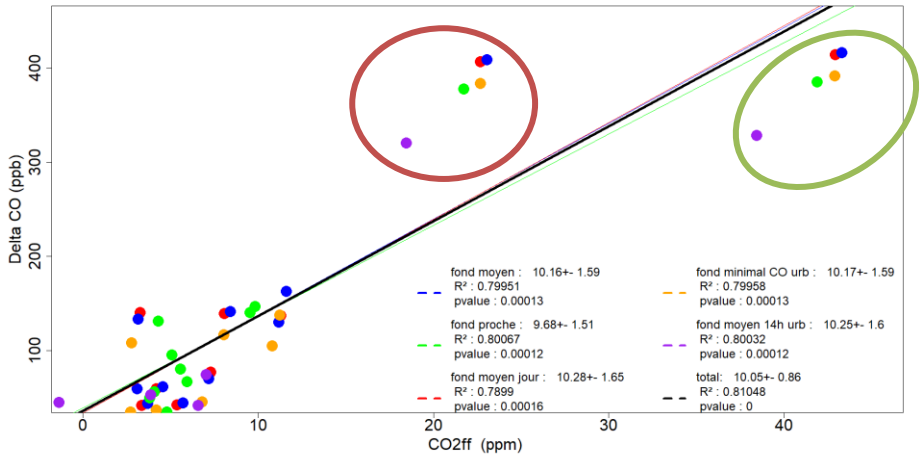
3.3.1.3. Les co-évolution avec le CO_2 fossile

La détermination des rapports d'émissions entre le CO_2 et les espèces co-émises au CO_2 fossile peut se faire par le calcul de la médiane ou la méthode des moindres carrés, décrits en section 2.4.1. Le faible nombre de points rend impossible la méthode des moindres carrés pour les flacons enregistrés à 14h00 et le soir, la corrélation linéaire n'étant pas significative sur ces groupes (Pvalue > 0,05 et ou R^2< 0,4). Le **Tableau 18** donne les rapports RCO calculés dans chaque flacon avec le CO_{2ff} ainsi que le rapport RCO/CO_{2ff} déterminé pour le matin et l'ensemble des flacons (sauf le flacon du 13 janvier n'enregistrant pas de CO_{2ff}) d'après la méthode des moindres carrés. Le rapport d'émissions obtenu entre le CO et le CO_{2ff} est de 10,4 ± 0,6 ppb/ppm pour l'ensemble des flacons et 7,92 ± 1,67 ppb/ppm le matin. Des rapports RCO d'environ 8 ppb/ppm sont identifiés dans la littérature pour le trafic routier et le chauffage résidentiel (Ammoura et al. 2014, Turnbull et al. 2015, Lee et al. 2020). Les rapports de 7,92 ± 1,67 ppb/ppm le matin obtenus dans l'atmosphère Marseillaise montre la prédominance de ces deux sources à Marseille. Néanmoins la méthode des moindres carrés définit le RCO/CO_{2ff} comme étant la pente d'une régression linéaire entre ΔCO et le CO_{2ff}. Cette pente est sensible aux valeurs extrêmes. Or dans notre jeu de donnée, les flacons du 28 janvier enregistrés à 07h00 et 09h00 présentent un CO_{2ff} moyen de 24 et 42 ppm qui impactent fortement le calcul du RCO/CO_{2ff} total, comme l'illustre la **Figure 3-25**. En retirant ces deux flacons, le R^2 n'est plus significatif (< 0,5) et la méthode des moindres carrés ne peut plus être utilisée. En observant les RCO/CO_{2ff} pour les flacons prélevés quand les vents étaient faibles et représentatifs d'une zone locale, le RCO/CO_{2ff} varie de 9,48 à 38,45 ppb/ppm. Certaines études ont identifié des RCO/CO_{2ff} plus élevés proches 30 ppb/ppm lié à la combustion de biomasse. En effet, la combustion de biomasse est associée à une combustion moins complète que celle des énergies fossiles et une libération plus forte de CO (Lobert and Warnatz et al. 1993, Akagi et al. 2011, Lee et al. 2020). Ces rapports illustrent donc la cohabitation d'émissions liées au trafic routier et à la combustion de biomasse à Marseille.

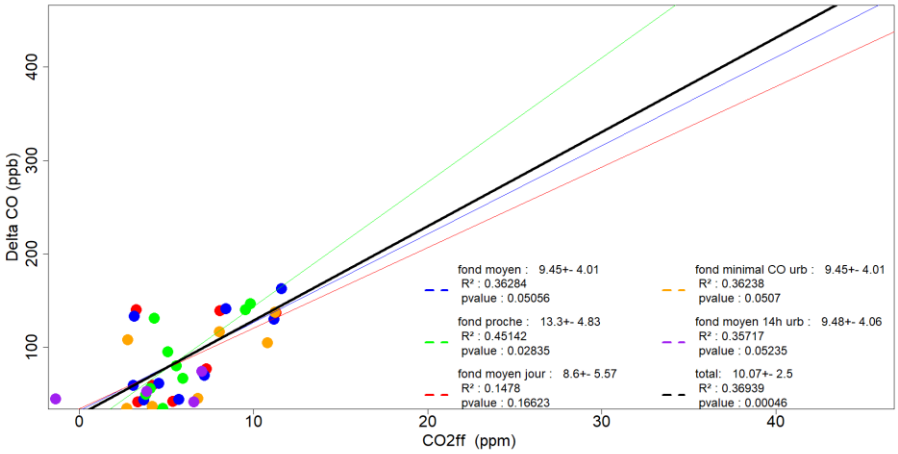
Tableau 18 : RCO calculés dans les flacons et par la méthode des moindres carrés comparés à la littérature.

Date	RCO (ppb/ppm)	Origine des vents
13/01/2020 14 :00		
16/01/2020 09 :30	12,81 ± 1,65	Local
16/01/2020 11 :00	11,59 ± 2,51	Local
16/01/2020 14 :15	38,45 ± 6,86	Local
21/01/2020 14 :56	11,20 ± 6,83	Est
28/01/2020 07 :00	9,48 ± 0,25	Local
28/01/2020 09 :00	17,66 ± 0,27	Local
28/01/2020 11 :30	16,32 ± 1,24	Local
28/01/2020 14 :15	12,98 ± 1,52	Ouest
28/01/2020 18 :00	9,79 ± 3,46	Ouest
28/01/2020 19 :00	12,43 ± 0,53	Ouest
31/01/2020 14 :00	17,14 ± 2,73	Nord-Ouest
Matin	7,92 ± 1,67 (R^2 0,6)	
Total	10,5 ± 0,6 (R^2 0,82)	
Lopez et al. 2013	13 ± 4 (oceanic) 8,5 ± 1,5 (continental) 10,8 ± 2,8 (not clear)	
Ammoura et al. 2015	8.8 ± 0,85	
Turnbull et al. 2015	8 ± 2	
Lee et al. 2020	8 ± 2 (local)	

Avec les flacons du 28 janvier à **07h00** et **09h00**



Sans les flacons du 28 janvier à 07h00 et 09h00



Le matin

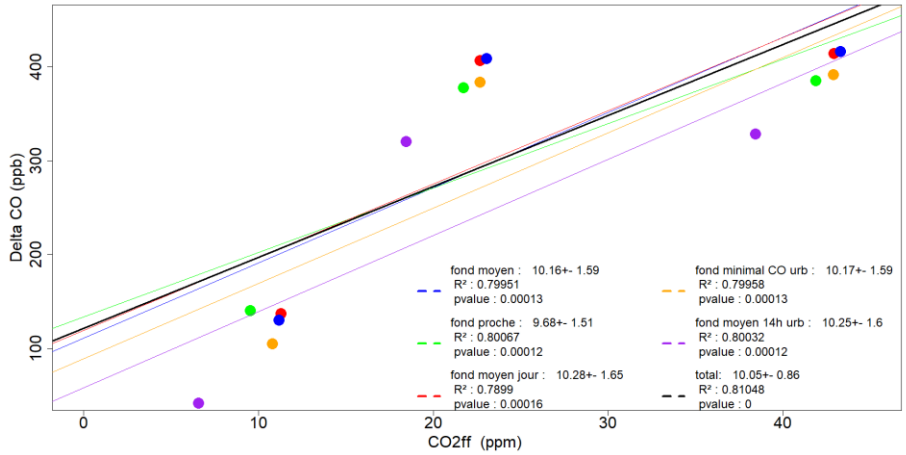


Figure 3-25 : Calcul du RCO/CO_{2ff} avec la méthode des moindres carrés avec (haut) et sans (bas) les flacons du 28 janvier à 07h00 et 09h00 représenté par les cercles gris et orange

3.3.1.4. Discussion sur la part biogénique

La part biogénique au panache de CO_2 urbain défini à partir du site de fond péri-urbain de Fontblanche est d'environ 50% lorsque l'atmosphère est bien mélangée et de 40% en moyenne. La part biogénique comprend les flux biosphériques, la respiration des êtres vivants et le CO_2 émis par la combustion de biomasse (chauffage au bois, biocarburant). Les analyses isotopiques ne permettent pas de distinguer la combustion de biomasse des flux biosphériques ni de la respiration des êtres vivants.

Le limonène qui est un traceur des flux biosphériques (Guenther et al. 2012, Sindelarova et al. 2014) a été mesuré en faible quantité durant l'hiver 2020 (< 0,02 ppb) témoignant de flux biosphériques ralentis à Marseille (Dufresne et al. 2022). De plus, l'analyse PMF basée sur les COV à Marseille réalisée par Marvin Dufresne a révélé une contribution faible du secteur biogénique sur les concentrations de COV en hiver 2020 (Dufresne et al. 2022). Pour autant, bien que la campagne se soit déroulée en hiver, des flux de CO_2 biosphériques de CO_2 atteignant -10 µmolCO2/m^2/s ont été mesurés en journée à Fontblanche en hiver (**Figure 3-26**). La respiration oscille entre 0 et 3 µmolCO2/m^2/s et la photosynthèse varie entre 0 et -20 µmolCO2/m^2/s. Ces flux témoignent d'un puit biosphérique net de CO_2 et de faibles émissions de CO_2 par la biosphère. Des flux similaires ont été enregistrées dans des forêts méditerranéenne à Puéchabon montrant un puit net de CO_2 avec une photosynthèse importante et une respiration ralentie en hiver. Une photosynthèse très active avec les mêmes ordres de grandeurs que mesurés pendant nos échantillonnages avait déjà été mesurée en hiver dans une forêt méditerranéenne en hiver 1999 (Reichstein et al. 2003). Une respiration faible en hiver du chêne vert (Quercus ilex) présent à Fontblanche a été enregistrée en forêt méditerranéenne l'hiver 1998 / 1999 (Rambal et al. 2004). Les flux de CO_2 provenant des sols ont également été trouvés très faibles (< 1 µmolCO_2/m^2/s) en hiver (Joffre et al. 2003). Les flux biosphériques en hiver apparaissent faibles mais pas nuls pour autant, un flux de respiration de 2 µmolCO_2/m^2/s comme mesuré le matin du 28 janvier à 07h00 représente environ 0,5 ppm de CO_2 dans une couche limite de 400m. La proximité du parc Longchamp avec la station de mesure induit tout de même une incertitude sur les flux biosphériques. Bien que faible au regard des flux enregistrés à Fontblanche et dans les forêts méditerranéennes en hiver, la source biosphérique très locale peut impacter de quelques ppm le panache mesuré à la station.

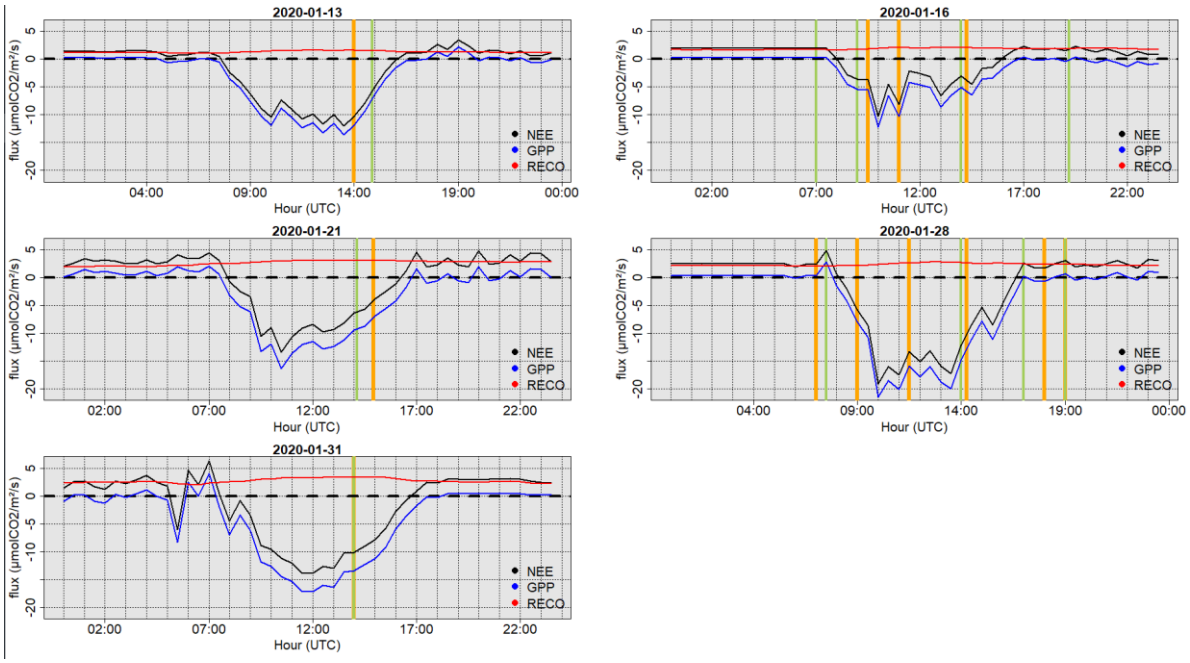


Figure 3-26 : Evolutions des flux biosphériques net (FLUX BIOSPHÉRIQUES) (noir), de la photosynthèse (GPP) (bleue) et la respiration (Reco)(rouge) enregistrés à Fontblanche pendant les jours de prélèvements. Les barres verticales vertes et oranges représentent les moments d'échantillonnage à Fontblanche et Marseille.

La part importante de flux biogénique enregistrée à Marseille peut plus vraisemblablement provenir de la combustion du bois ou de biomasse récente. L'utilisation de biocarburants à Marseille bien qu'en développement est très mal renseignée et n'est pas encore démocratisée, et cela encore moins en 2020 lors de cette campagne de mesure. Des expérimentations ponctuelles sur l'utilisation de biocarburants sont actuellement en cours sur quelques véhicules de Marins pompiers depuis février 2023 (https://www.lamarseillaise.fr/environnement/les-marins-pompiers-experimentent-le-biocarburant-MC13336390) et sur quelques navires de fret, le premier navire ayant utilisé du gaz naturel liquéfié pour la première fois datant de janvier 2022 (https://madeinmarseille.net/103138-faire-de-marseille-fos-le-premier-site-davitaillement-en-gnl-et-biognl-deurope-gpmm-cma-cgm-rodolphe-saade/). A Marseille, les biocarburants représentaient environ 9% des émission liés au trafic routier(https://cigale.ATMOSUD.org/) soit environ 2-3% du panache total. Les flux biogéniques retrouvés à Marseille proviennent donc probablement de la combustion de biomasse avec notamment le chauffage au bois et de la respiration des êtres vivants.

La respiration humaine a été quantifiée par plusieurs études (Ciais et al. 2007, Turnbull et al. 2011, Lopez et al. 2013) et représente entre 15 et 20% du $CO_{2ff.}$ Le CO_{2ff} à Marseille étant d'environ 8-10 ppm (**Tableau 10**) la respiration des êtres vivants représenterait en moyenne entre 1,6 et 2 ppm dans les échantillons. Le CO_{2ff} représentant en moyenne 55% du panache total, la respiration des êtres vivants peut être estimée entre 8,25% et 11% du panache total et entre 17 et 22% des flux biogéniques. Le panache urbain moyen étant d'environ 19 ppm et les flux biogéniques représentant environ 45% du panache (**Tableau**

16) sont d'environ 9 ppm. Les flux de végétation estimé entre 0,5 et 2 ppm représentent donc environ 20% des flux biogéniques. La respiration des êtres vivants estimée également à environ 20% des flux biogéniques, les biocarburants représentant moins de 1% des flux biogéniques d'après les inventaires, au minimum à 60% des flux biogéniques proviendraient de la combustion de biomasse hors biocarburants.

En étudiant le rapport benzène / toluène (B/T) une combustion de biomasse est identifiée à Marseille. Il a été montré qu'un rapport B/T supérieur à 0,5 - 0,6 est associé à des combustions de biomasse (Schnitzhofer et al. 2008,Wang et al. 2014). A l'inverse un rapport B/T inférieur à 0,5-0,6 indique que le trafic est une source prédominante. Au moins de janvier 2020, Marvin Dufresne a identifié un B/T moyen de 0,65 (Dufresne et al. 2023) tandis que durant les journées de prélèvements, le rapport B/T égal ou inférieur à 0,5 entre 06h00 et 18h00 tous les jours à l'exception du 21 janvier. Le 21 janvier, le rapport B/T est proche de 1 le matin jusqu'à 10h00 et est d'environ 0,8 jusqu'à 14h00. Le rapport B/T atteint 0,5 à 15h00 et augmente jusqu'à 1,5 à 23h00 le 21 janvier. Les autres jours de prélèvement à partir de 20h00 le rapport benzène toluène dépassant 0,6 indique la présence d'une autre source que le trafic. A ces horaires la combustion de biomasse (à partir du BC_{ff}) est visible à Marseille à travers l'augmentation du BC_{ff}. L'évolution du ratio B/T témoigne de la présence d'autres émissions que le trafic lié à la combustion de biomasse. En observant le cycle diurne moyen (en noir pointillé) du ratio B/T mais aussi l'évolution du BC_{bb} une combustion de biomasse est identifiée en soirée à partir de 20h00. Cette combustion de biomasse pourrait venir du chauffage au bois utilisé dans le chauffage résidentiel.

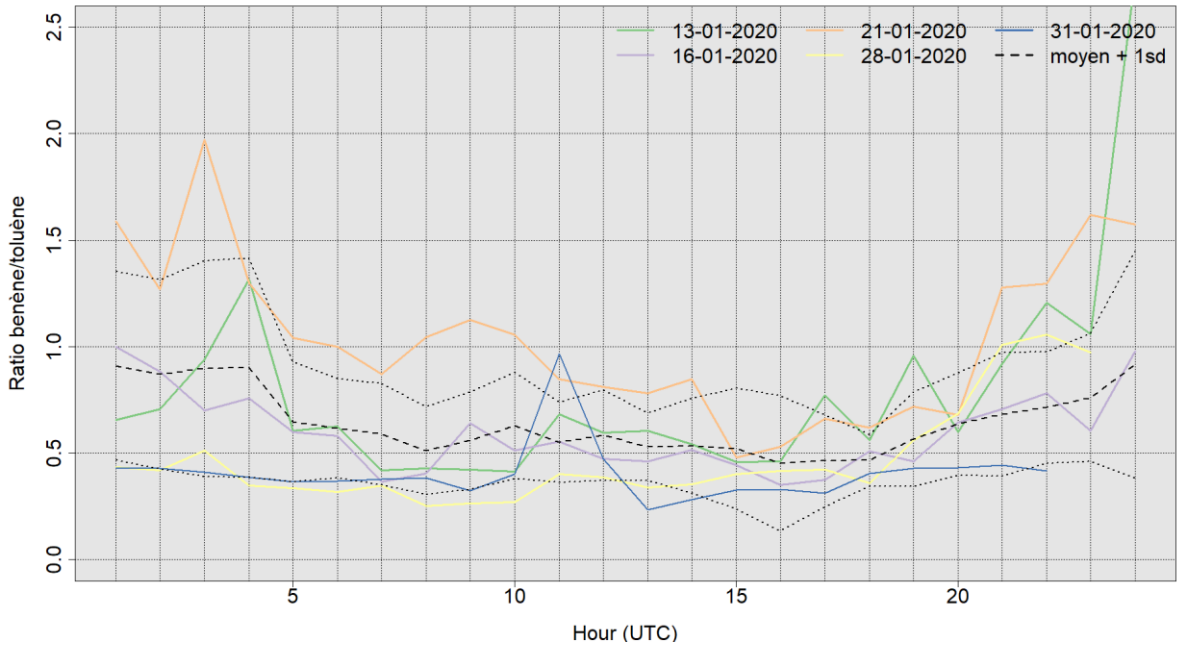


Figure 3-27 : Evolution journalière du rapport benzène / toluène au cours des journées de prélèvement et en moyenne sur janvier 2020 (noir)

Les inventaires d'ATMOSUD estimaient à environ 9% la part de chauffage au bois à Marseille en 2017 (ATMOSUD). Depuis 2007 la part du chauffage au bois n'a pas connue d'évolution significative à Marseille (**Figure 3-28**). Le chauffage au bois expliquera donc d'après les inventaires environ 9% du panache. Cependant l'utilisation du bois est extrapolée depuis l'année 2015 et les dernières données régionales se basent sur l'année 2012 (ATMOSUD). De plus, l'inventaire du secteur résidentiel n'a pas été mis à jour profondément depuis plusieurs années, seul des calculs théoriques basés sur la proportion de consommations (illustré **Figure 3-28**) et les données réelles d'électricité et de gaz sont réalisés. Les observations attribuant 20% du panache à la combustion de biomasse semble indiquées que la part du chauffage au bois est sous-estimée dans les inventaires.

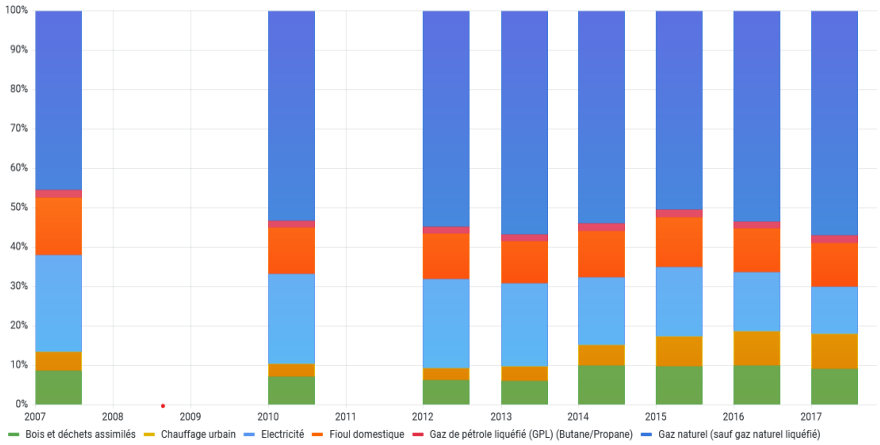


Figure 3-28 : Evolution des proportions de consommation d'énergies pour le chauffage résidentiel à Marseille (ATMOSUD)

A Marseille sur le domaine d'étude, le CO_2 émis en 2017 provient à 93% de la combustion d'énergies fossile et à 7% de la combustion de biomasse. Le CO_2 fossile provient à 49% du trafic, 25% du résidentiel, 22% de l'industrie et représente 93% du CO_2 total. Le CO_2 biogénique contient 31% de CO_2 provenant de la combustion de biomasse identifiée comme le bois, le biogaz ou les déchets agricoles et 69% dont le combustible n'est pas renseigné. Pour autant, ces 69% de CO_{2bio} dont l'énergie source est inconnue proviennent à 40% du trafic et 60 % des décharges. On peut supposer que l'énergie source du CO_{2bio} liée au trafic est les biocarburants, on peut donc penser que l'utilisation des biocarburants représentaient 28% des émissions de CO_{2bio} à Marseille en 2017 et donc environ 2% des émissions totales de CO_2.

L'analyse en ^{14}C indépendante des inventaires a identifié une contribution fossile d'environ 55 ± 15 % (avec une incertitude d'environ 25%) et une contribution biogénique d'environ 45 ± 15 % (avec une incertitude d'environ 25%).



Les flux biogéniques comme nous l'avons dit en section 3.3.1.4, proviennent des flux biosphériques, de la respiration des êtres vivants, de la combustion de biomasse. Les travaux de Marvin Dufresne sur le limonène à Marseille ont montré des flux biosphériques faibles à Marseille en hiver 2020 (Dufresne et al. 2023). Par ailleurs l'études des flux biosphériques à Fontblanche, dans un milieu forestier ont montré une émission de CO_2 proche de 2µmol/s/m^2 représentant environ 0,5 ppm/h. En supposant les flux à Marseille aussi important qu'à Fontblanche les flux biosphériques représentent 5% à 20% du flux biogéniques et donc entre 2.5 et environ 10% du panache de CO_2.

Dans la littérature, la respiration des êtres vivants représente entre 15% et 20% du CO_{2ff} (Turnbull et al. 2011, Miller et al. 2014). Le CO_{2ff} représentant environ 55% du panache total, la respiration des êtres vivant représente entre 8,25% et 11% du panache total d'après l'analyse en. Par ailleurs en prenant une population d'environ 870 000 habitants et une émission moyenne de 1,5 kg/humain/jour, près de 476 MtCO2/an sont émises dans l'atmosphère à Marseille par la respiration humaine. La quantité de CO_2 totale émise d'après les inventaires est d'environ 6 700 MtCO_2 en 2017. La respiration humaine représenterait donc environ 7% du CO_2 total. Le domaine d'étude étant un peu plus grand que Marseille et la respiration des animaux, des sols n'étant pas pris en compte, une approximation de la respiration des êtres vivants à environ 10% du CO_2 total semble réaliste et cohérentes avec les résultats de ^{14}C et les données de CO_2 total des inventaires.



Ainsi, les flux biogéniques estimés à 45% dans l'atmosphère sont expliqués à 20% par la respiration des êtres vivants et à maximum 20% par les flux biosphériques qui ont été identifiés comme faibles par l'étude du limonène en hiver (Dufresne et al. 2023). Les 60% de flux biogéniques restant représentant environ 30% du panache doit provenir de la combustion de biomasse. A Marseille le rapport benzène toluène supérieur à 0,6 identifie une empreinte liée à la combustion de biomasse (Sauvage et al. 2009) et les variations journalières du BC_{bb} identifié comme traceur de combustion de biomasse indiquent une combustion de biomasse présente en hiver.

Les inventaires estiment sur l'année 2017 la combustion de biomasse comme représentant 7% du panache total. La combustion de bois et de biogaz (et minoritairement des déchets agricoles) représente 2,2% du panache total tandis que les biocarburants liés au trafic routier représentent 2% du panache et les décharges

compactées 3%. La part d'utilisation des biocarburants dans le trafic routier peut être supposée constante au cours de l'année, la flotte de véhicule utilisant des biocarburants ne changeant pas en fonction des mois. Le panache hivernal est donc expliqué à 2% par les biocarburants et de même les émissions liées au compactage des déchets peut être supposé constant tout au long de l'année et ainsi expliqué 3% du panache. Ainsi l'hiver, le panache de CO_2 peut être expliqué par les biocarburants à 2% et les décharges à 3% laissant donc 20% du panache provenant d'une combustion de biomasse.



3.3.1.5. Discussion sur la représentativité des flacons

La contribution des émissions fossile au panache marseillais déterminée dans cette étude est de 50% à 60%. Elle est plus faible que les résultats donnés dans la littérature sur le CO_2 en milieu urbain (Lopez et al. 2013, Turnbull et al. 2011, Ammoura et al. 2016). Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces résultats. La première est la représentativité de notre jeu de données. En observant les échantillons on constate que seuls 3 flacons sont collectés aux horaires de pic matinal entre 07h00 et 09h30 du matin. Dans ces flacons la contribution fossile est de 47%, 55% et 80%. Les horaires de collecte de ces flacons ne correspondent pas parfaitement avec les augmentations de concentrations des traceurs tels que le BC ou les NOx. Un premier flacon à 07h00 est enregistré juste avant le pic d'émissions visible sur les traceurs tandis qu'un autre est prélevé à 09h30 alors que l'atmosphère se mélange et que le pic d'émissions est déjà passé. Un seul flacon coïncide avec l'augmentation des traceurs de combustion le matin. Le soir, malheureusement seuls 2 flacons sont exploitables. Néanmoins, un régime de vent d'est bien établi est observé durant l'échantillonnage de ces deux flacons et empêchent la formation d'un panache urbain marqué, comme l'illustrent les concentrations de CO_2 et des traceurs associés qui ne présentent aucune augmentation le soir du 28 janvier. Les flacons prélevés le 16 en soirée n'étant pas exploitables car ayant cassé sur le trajet ou présentant des concentrations de CO_2 pouvant atteindre jusqu'à 68 ppm d'écart avec les données continues. La représentativité des émissions le soir n'est pas idéale car seul 2 flacons ont été prélevés alors que des vents bien établis ne permettaient pas l'accumulation dans l'atmosphère. La quantification fiable de la contribution fossile ainsi que l'identification des sources de CO_2 le soir à l'aide des flacons n'est donc pas possible.

De plus, les flacons enregistrés le 16 janvier à 09h30 et le 28 janvier à 09h00 et à 11h30 présentent une différence de 7,8. 8 ppm et 10 ppm avec le Picarro et ne s'alignent pas correctement sur la série temporelle. Un déphasage entre les mesures des flacons et la série temporelle d'environ 10 minutes est observé (**Figure 3-23**). Cet écart peut s'expliquer par le protocole de rinçage des flacons. En effet pendant 20 minutes avant le prélèvement, le flacon est rincé et le circuit laisser ouvert afin de mettre à l'équilibre le flacon, la ligne et l'air ambiant. Les concentrations de CO_2 enregistrées avant ces 3 flacons sont supérieures à celle enregistrées durant le prélèvement (**Figure 3-23**). Le rinçage des flacons s'est donc fait avec des concentrations atmosphériques plus élevées que celles mesurées pendant le prélèvement. L'interprétation de ces résultats est donc soumise à des incertitudes. Par ailleurs, le protocole d'échantillonnage a pu amener un autre biais. La présence d'un contrôleur de flux à Marseille intégrant un signal sur 9 ou 18 minutes est peut-être la cause des écarts de concentrations importants mesurés entres les flacons et les données continues. A Fontblanche le contrôleur de flux n'a pas été installé car la ligne de prélèvement de 17m induisait une perte de charge trop grande. Le bon accord entre les mesures des flacons et de l'instrument sur ce site est à l'origine de cette hypothèse. Les paires de flacons prélevées à Marseille ont témoigné de concentrations plus importantes dans le flacon situé en deuxième position dans le montage par rapport au données continues. Enfin bien qu'une correction ait été appliquée, la vapeur d'eau reste une source d'incertitude qui s'ajoute à l'incertitude liée à la vapeur d'eau et au contrôleur pour les concentrations de CO_2 mesurées dans les flacons. La différence entre les flacons et le Picarro conduisent à une variabilité de 20% de la contribution fossile sur le panache total (**Tableau 13**).

3.3.1.6. Conclusion sur la part fossile et biogénique dans le panache

L'analyse en radiocarbone a permis la quantification des émissions fossiles dans le panache de CO_2 marseillais. Le CO_2 d'origine fossile a été quantifié comme représentant entre 50 ± 26% et 70 ± 16 % du panache de CO_2. Le matin dans un pic de trafic les émissions fossiles représentent jusqu'à 70% du panache de CO_2 marseillais. La signature ^{13}C du CO_2 a permis de séparer les combustibles fossiles contribuant à ce panache. Dans nos échantillons 46% [76] % [h]des émissions fossiles proviennent en moyenne de la combustion de gaz naturel, représentant entre 25% [42%] du panache total. Le matin, les émissions fossiles sont associées pour environ 53% [69%] à la combustion de gaz naturel et 47% [31%] à la combustion de pétrole, tandis que l'après-midi le CO_{2ff} représentant 50% du panache de CO_2 provient à 20% [58%] de la combustion de gaz naturel et à 80% [42] % de celle de pétrole. La part importante de CO_2 issue de la combustion de gaz illustre

[h] Les valeurs entre crochets représentent les résultats obtenus en prenant une signature $\delta^{13}C_{mod}$ de -16‰ au lieu de -24‰. Faire varier cette valeur permet d'estimer la plage d'incertitude liée à l'absence de connaissance sur la signature ^{13}C modernes et la répartition des plantes à Marseille

l'impact des émissions résidentielles le matin et notamment du chauffage qui est le principal secteur d'émissions associé au gaz naturel en ville (Lopez et al. 2013, Pugliese et al. 2017). Le RCO est de 7,82 ± 1.6 ppb/ppm le matin et de 10,4 ± 0,6 ppb/ppm en moyenne. Ce RCO est caractéristique de ceux retrouvé en milieu urbain, pour les émissions liées au trafic et au résidentiel notamment (Lopez et al. 2013, Ammoura et al. 2014,Turnbull et la 2015). Les rapports RCO/CO_{2ff} d'environ 10,07 ± 2,5 ppb/ppm et pouvant atteindre 38,45 ± 6,86 ppb/ppm illustrent des émissions de CO_2 provenant aussi bien du trafic que de la combustion de biomasse.

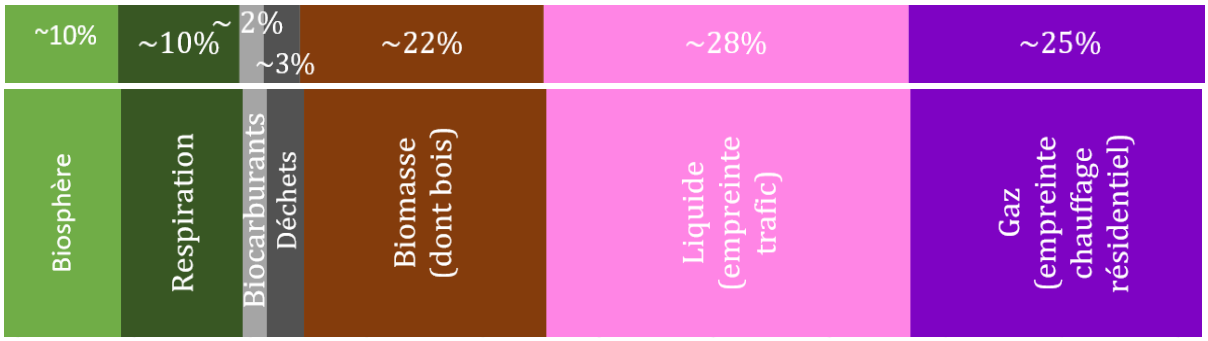


Figure 3-29 : Illustration de la composition moyenne du panache de CO2 en hiver

Il faut cependant être prudents sur l'interprétation des résultats obtenus dans cette étude. Les contraintes techniques rencontrées et les casses de flacons lors de leur transport entre l'IMBE et le CIO ne permettent pas une représentativité totale de l'atmosphère marseillaise. L'absence d'un nombre de points suffisamment élevés en soirée et les conditions de vents ayant induit un balayage des émissions urbaines le soir du 28 janvier ne permettent pas d'étudier la contribution des émissions liées à la combustion du gaz naturel (notamment utilisé pour le chauffage résidentiel) dans le panache aux moments où des émissions anthropiques sont pourtant visibles sur les cycles diurnes. De plus, des incertitudes relativement élevées (d'environ 1,5 à 3 ppm représentant 13 à 15 % du panache et une incertitude sur la contribution fossile d'environ 30% **Annexe 21**) demeurent sur la quantification du CO_{2ff} mais aussi sur la répartition du gaz et du liquide dans les émissions fossiles à Marseille (également 30% **Tableau 17**). Ces incertitudes sont liées au choix des méthodes de fond qui induisent une différence variant de 17% à 28% selon le site de fond choisi (**Annexe 22**). Le choix du site de fond périurbain ou urbain a cependant peu d'influence avec environ 5% de différence sur la contribution fossile totale au panache urbain. Aux incertitudes des méthodes viennent s'ajouter des incertitudes de mesures, notamment du fait d'un problème instrumental ayant impacté les mesures de concentration de CO_2 et induisant des incertitudes d'en moyenne 26% sur la contribution fossile finale. Afin de réduire ces incertitudes, l'assèchement de chaque flacon par une nouvelle cartouche de perchlorate est nécessaire. De plus, l'utilisation d'un contrôleur de flux a eu un impact sur les paires de flacon branchées en série. Le contrôleur de flux utilisé semble avoir impacté les concentrations

de CO_2 à Marseille. Des tests en laboratoire seront nécessaires et il pourra être plus sûr de remplir les flacons rapidement (~1 min) plutôt que d'intégrer le signal sur plusieurs minutes. De plus, un branchement en dérivation plutôt qu'en série pour les paires de flacons permettrait d'améliorer l'indépendance des mesures sur les paires de flacons, la place de chaque flacon ayant eu une incidence sur les concentrations mesurées à Marseille. Les incertitudes liées aux signatures ^{13}C des sources fossiles et biosphériques ont également amenés des incertitudes représentant en moyenne 30% d'incertitude sur la contribution du gaz et du liquide sur le panache total. Une meilleure connaissance sur la répartition des plantes et des types de plantes présentent à Marseille permettrait également de réduire ces incertitudes. La méconnaissance de la répartition C3 et C4 des plantes et de leurs signatures ^{13}C conduit à une incertitude d'environ 20% sur la contribution du gaz et du pétrole au panache de CO_2 urbain total. Malgré ces incertitudes, cette étude a permis de fournir la toute première étude atmosphérique de la contribution des sources fossiles et modernes au panache de CO_2 marseillais et elle fournit pour la première fois des données indépendantes de l'inventaire d'émissions d'ATMOSUD dont les incertitudes sont mal connues, permettant d'évaluer ce dernier.

3.3.2. Evolution du CO_2 et des espèces co-émises

L'analyse isotopique a permis la quantification de la contribution des émissions fossiles au panache de CO_2 marseillais ainsi que le partitionnement des sources de CO_2 fossiles. Cependant, les coûts et les casses de flacons limitent les résultats à quelques échantillons.

Le nombre de points réduit ne permet pas de calculer un RCO/CO_{2ff} fiable qui permettrait d'extrapoler une série de CO_{2ff} à partir des données de continues CO. En effet, le RCO varie selon l'origine des masses d'air (Lopez et al. 2013, Lee et al. 2020) et nos échantillons ne présentent qu'un ou deux points par secteur de vent (**Tableau 18**). De plus, la forte variabilité du RCO pour les vents locaux (de 9,45 à 38 ppb/ppm) et l'absence d'échantillon le soir ne permettent pas de calculer un RCO/CO_{2ff} fiable ou en fonction des moments de la journée. Le RCO/CO_2 local est dominé par la signature trafic dans notre jeu de données. Or la part de gaz et celle des flux modernes déterminée par l'analyse isotopique (sections 3.3.1.1et 3.3.1.2) montrent qu'un RCO/CO_{2ff} dominé par le trafic ne serait pas représentatif des émissions locales. Levin et al. 2007 a par exemple montré qu'utiliser un RCO/CO_{2ff} constant induit des incertitudes de 30% sur l'estimation du CO_{2ff} à partir d'une série continue de CO à Heidelberg (Levin et al. 2007) Pour notre étude ; dérivée une série temporelle de CO_{2ff} locale n'est pas possible car le RCO/CO_{2ff} enregistré dans des flacons par vents faible est très variable et présente des incertitudes sur le CO_{2ff} qui ne permettraient pas la distinction du signal du bruit. Certaines études ont montré que le ΔCO_2 (appelé panache dans notre étude) pouvait être assimilé au CO_{2ff} et pouvait donc servir à reconstruire le CO_{2ff}. A Marseille le CO_{2ff} représente 50% à 70% du ΔCO_2 : l'approximation faite par certaines études (Turnbull et al. 2015, Lopez et al. 2013) $RCO = \frac{\Delta CO}{CO_{2ff}} \sim \frac{\Delta CO}{\Delta CO_2}$ ne peut donc pas être appliquée à notre cas.

Pour autant les séries temporelles nous permettent de calculer des rapports Respèce = $\frac{\Delta espèce}{\Delta CO2}$ pour le mois de janvier 2020.

L'étude des corrélations entre le CO_2 et d'autres espèces émises simultanément au CO_2 permet la mise de relier les concentrations de CO_2 à des sources d'émissions communes avec les autres espèces et à déjà et faite dans d'autres villes comme Paris ou Salt Lake city (Miller et al. 2012,Lopez et al. 2013, Ammourra et al. 2015). Pour rappel, Lorsque la combustion d'un combustible est incomplète, d'autres espèces que le CO_2 peuvent être émises selon le type et l'humidité du combustible, les paramètre de combustion (pression, température, durée…). Des espèces sont alors émises en même temps que le CO_2. Les espèces les plus souvent utilisées comme traceurs des émissions anthropiques sont le CO (Tsutsumi et al. 2006, Wang et al. 2007) les NOx (Lopez et al. 2013), le carbone suie noté BC (Healy et al. 2012, Helin et al. 2018) qui permet de faire la différence entre la combustion de biomasse et la combustion d'énergie fossile (Kumar et al. 2020, Rajesh et al. 2021), les composés organiques volatils notés COV (Ammourra et al. 2018) et les particules fines (Wallington et al. 2008, Bares et al. 2018). Cette relation entre le CO_2 et les espèces co-émises est visible sur les séries temporelles au mois de janvier 2020 enregistrées à Marseille et illustrées en **Figure 3-30.**

Au cours du mois de janvier 2020, plusieurs pics de concentrations de CO_2 sont enregistrés dont 8 dépassent 480 ppm de CO_2. Au même instant, les concentrations de NOx, PM, BC et CO présentent des pics de concentrations élevées. Le 18, 24 et 28 janvier par exemple, des pics de concentrations de CO_2 apparaissent en fin de journée vers 18h00. Les concentrations de CO_2 dépassent les 480, 500 et 510 ppm respectivement. Au même moment des pics de concentrations de CO atteignant 640, 690 et 700 ppb sont mesurés. De même des pics de concentrations de NOx d'environ 155, 270 et 220 µg.m^3 et des pics de BC dépassant les 10 µg.m^3 sont mesurés au même instant et dominés par le BC_{ff} marqueur du trafic routier.

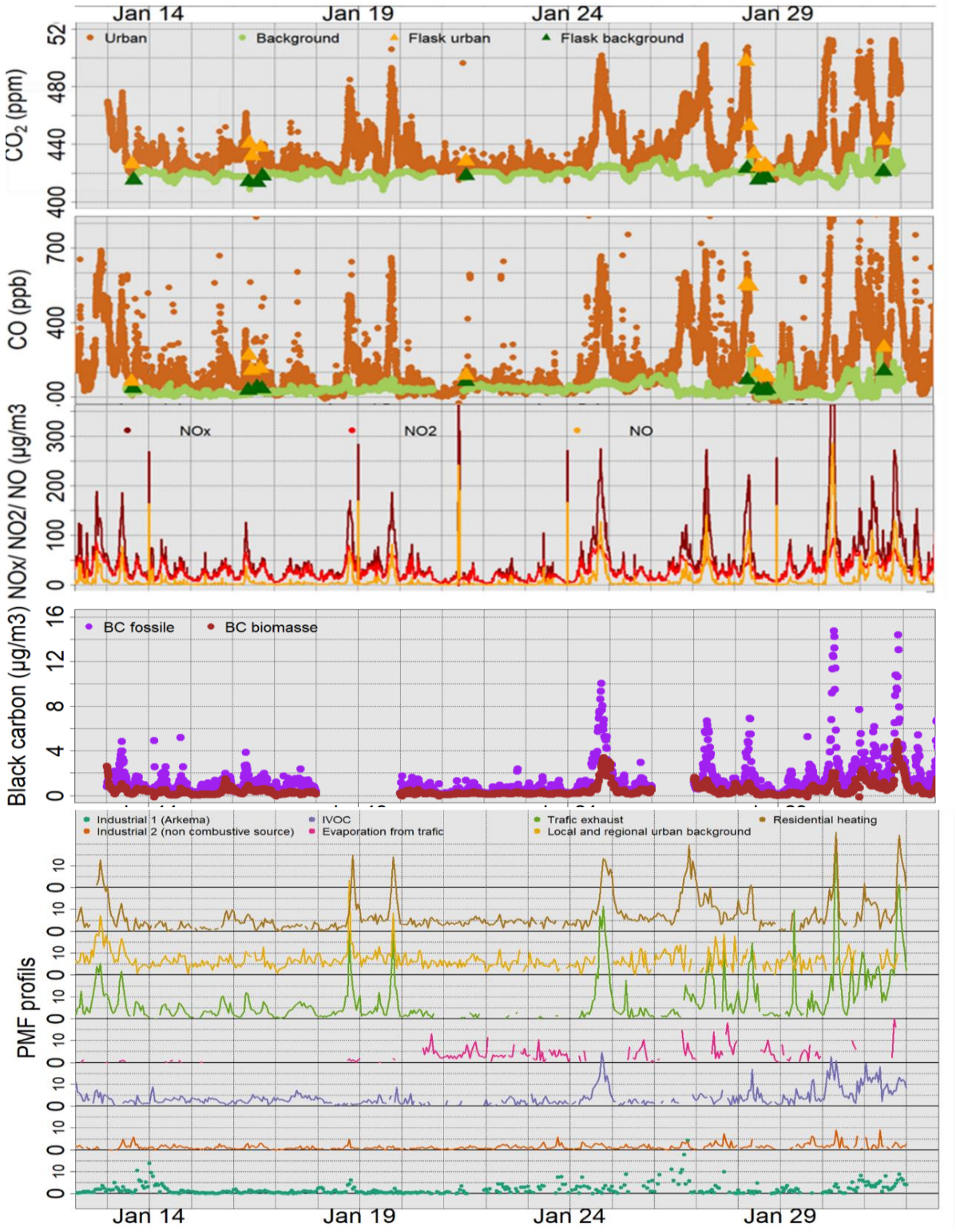


Figure 3-30 : Séries temporelles de CO2 (a), CO (b), NOx, NO2, NO (c), carbone suie issue de la combustion de biomasse ou d'énergies fossiles (d) et profils de sources PMF issus de COV (e) enregistrés) à Marseille Longchamp entre le 13 janvier 2020 et le 31 janvier 2020 (en UTC).

3.3.2.1. Corrélation en fonction du temps

Les corrélations de Spearman entre les concentrations de CO_2 et les différentes espèces mesurées simultanément ont été calculées en fonction du moment de la journée, à l'aide de la fonction corplot du package openAir (Carslaw et al. 2007). Les résultats sont donnés dans le **Tableau 19**. Les facteurs de corrélation entre le CO_2 et les espèces associées aux combustions anthropiques sont élevés la nuit et faibles en milieu de journée. La nuit entre 21h00 et 08h00 du matin, les coefficients de corrélations entre le CO_2 et le BC_{ff}, le BC_{bb}, le CO et les NOx sont élevés (entre 0,8 et 0,97) alors qu'ils sont plus faibles la journée (de 0 à 0,7). On remarque que le CO_2 enregistré à Marseille présente une très bonne corrélation avec les profils de sources « Résidentiel » et « trafic » identifiés par la PMF. Le CO_2 est très bien corrélé (coefficient > 0,7) la nuit, le matin et à compter de 15h00 UTC (début des heures de fort trafic local) avec les COV associés au trafic comme l'acétylène, le toluène et les xylènes (Sauvage et al. 2009, Salameh et al. 2014), mais aussi avec les marqueurs du secteur résidentiel comme l'éthane et le propane qui sont les principaux composants des gaz de ville (Na et al. 2004, Baudic et al. 2016) et qui sont donc associés principalement aux émissions domestiques. A l'inverse, le cyclohexane associé à des émissions industrielles à Marseille (Marvin et al. 2023, Badol et al. 2005, Troussier et al. 2005) n'est pas corrélé avec le CO_2 (coefficient de corrélation inférieur à 0,4) quel que soit le moment de la journée. De même, les profils de sources de COV associés aux industries, l'évaporation liée au trafic et le signal de fond d'émission de COV présentent tous des coefficients de corrélation faibles avec le CO_2. Ces faibles valeurs s'expliquent par l'absence de combustion liée à ces profils ou espèces, le CO_2 étant issu de processus de combustion.

Par ailleurs, la variation de la couche limite au cours de la journée concentre et dilue les concentrations de toutes les espèces en même temps. La faible corrélation entre le cyclohexane et le CO_2 toute au long de la journée nous indique que les évolutions des corrélations observées ne sont pas uniquement le résultat de la dynamique atmosphérique. Un coefficient de corrélation maximum de 0,4 est mesuré entre le CO_2 et le cyclohexane et la variation de cette corrélation ne correspond pas aux variations observées pour les autres espèces. Ceci indique que la variation de la couche limite à elle seule n'explique pas les variations de corrélation ni même l'intensité des corrélations observées entre le CO_2 et les traceurs de combustion. Pour autant, la dynamique atmosphérique explique tout de même en partie les plus faibles corrélations observées en journée entre 12h00 et 14h00. En effet, toutes les espèces présente une corrélation plus faible avec le CO_2 entre 12h00 et 14h00 lorsque les émissions bien que plus faibles (**Figure 3-7**) sont diluées dans un volume plus grand.

Tableau 19 : Matrice de corrélation de Spearman entre le CO_2 enregistré à Marseille Longchamp en janvier 2020 et différentes espèces en fonction des heures de la journée.

	0-2	3-5	6-8	9-11	12-14	15-17	18-20	21-23
CO_2 (FBL)	11	9	8	18	56	59	19	26
Evaporation	21	42	49	29	2	20	47	14
IVOC	51	60	60	14	24	47	48	53
Fond	5	4	8	26	17	2	23	4
Industrie 2	45	66	62	47	11	27	47	51
Industrie1	8	13	25	36	47	40	28	34
Résidentiel	89	88	85	63	42	59	87	90
Trafic	92	85	78	72	50	73	91	88
BC_{bb}	90	82	88	79	74	83	91	92
BC_{ff}	85	81	87	83	73	79	88	90
NO	85	82	84	78	66	82	82	83
NOx	87	83	71	77	68	78	86	89
o-Xylène	87	87	78	65	53	72	85	85
m-p Xylènes	84	89	82	67	52	73	85	89
Toluène	89	91	87	69	68	75	89	91
Cyclohexane	6	13	24	29	20	41	40	12
Ethylène	74	73	83	62	72	75	85	77
Ethane	82	88	82	54	33	71	85	78
Propane	80	88	88	64	53	59	85	86
Benzène	79	83	80	72	74	79	89	90
Acétylène	83	77	84	76	64	82	79	82
CO	89	84	90	81	74	85	97	96

Afin de calculer les rapports d'émissions entre le CO_2 et les différentes espèces mesurées représentatifs de Marseille, il est nécessaire de soustraire aux concentrations de chaque espèce un signal de fond. Les mesures de la station de Fontblanche n'ont pas pu être utilisées comme signal de fond car l'instrument enregistrant le CO_2 n'a été installé que le 13 janvier 2020 et la station ne disposait pas de tous les instruments (NOx, BC, COV…) mis en place à Marseille. Un signal de fond urbain a donc été défini comme étant le 5ème percentile de la série de donnée sur une fenêtre glissante de 3 jours, comme déjà utilisé dans la littérature (Ammoura et al. 2014) et détaillé en section 2.6.2.2.

Les corrélations entre les panaches de COV, CO et NOx et le panache de CO_2 présentent les mêmes tendances que les corrélations du CO_2 à ces espèces. A l'exception du cyclohexane, toutes les espèces présentent une corrélation avec le CO_2 élevée la nuit, le matin et le soir, avec un coefficient de corrélation dépassant 0,7 entre 03h00 et 08h00 et entre 18h00 et 23h00. Le panache de CO_2 et le panache de CO enregistrent les plus hautes corrélations avec un coefficient dépassant 0,9 entre 06h00 et 08h00 du matin et entre 18h00 et 23h00. Ces horaires correspondent aux pics d'activités et d'émissions

anthropiques visibles sur les cycles diurnes des inventaires (**Figure 3-7**) et retrouvés dans la littérature (Xueref Remy et al. 2018. Mousavi et al. 2019, Venturi et al. 2020, Lopez et al. 2013, Alfody et al. 2023, https://www.tomtom.com/trafic-index/marseille-trafic). Des corrélations similaires associés au trafic et aux émissions résidentielles ont été retrouvées entre le CO_2 et les NOx (Bares et al. 2018, Lopez et al. 2013), le BC (Alfody et al. 2023), le CO (Lopez et al. 2013, Sim et al. 2020, Ammoura et al. 2014) et certains COV dont l'éthylène, le propane, l'acétylène (Ammoura et al. 2015). Dufresne (2022) a trouvé des corrélation éthane / propane de 0,55 à 0,74 selon les saisons avec des corrélations fortes (> 0,7) en automne et en hiver 2020 qui confirment l'hypothèse d'une émission de ces COV par le chauffage domestique. En janvier 2020, la corrélation de l'éthane et du propane est de 0,77. Le CO_2 étant très bien corrélé à ces deux espèces, on peut dire qu'une partie du CO_2 est émis par le chauffage domestique.

Ces corrélations importantes entre les COV, le CO, le BC et le CO_2 permettent d'identifier les sources communes à ces espèces que sont le chauffage résidentiel utilisant du bois et du gaz et le secteur trafic routier.

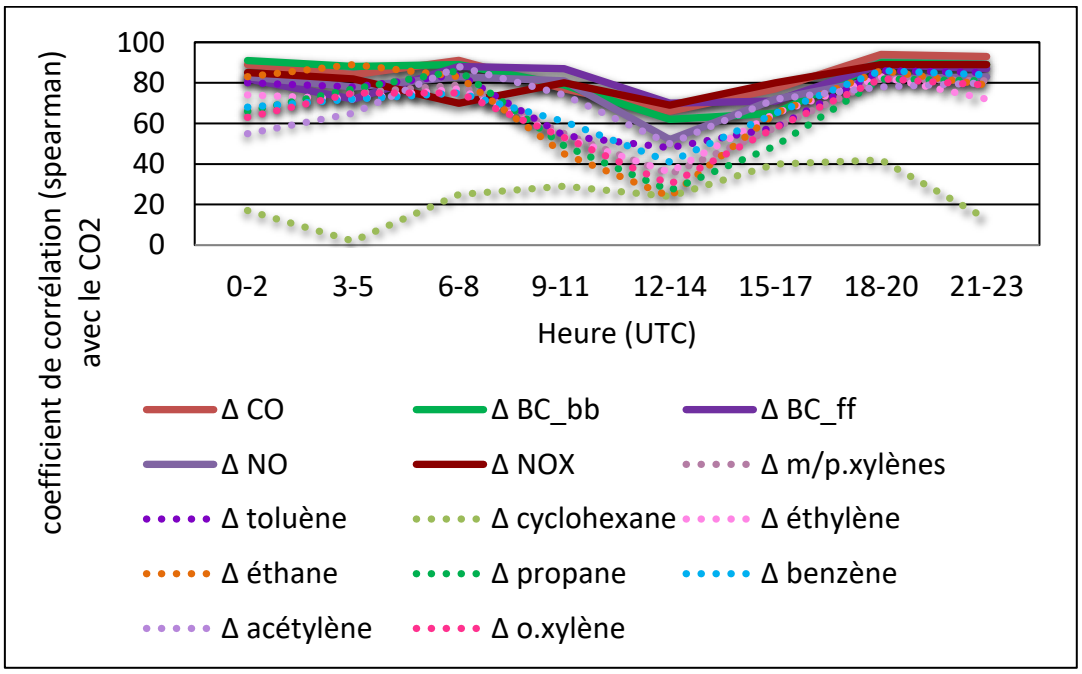


Figure 3-31 : Evolution du coefficient de corrélation entre le panache des plusieurs espèces et le panache de CO_2 en fonction des moments de la journée à Marseille en janvier 2020.

3.3.2.2. Les rapports d'émissions d'espèces co-émises dans le panache

Les rapports d'émissions entre les COV, les NOx, le BC_{ff} et le BC_{bb} ont été déterminés à l'aide de la méthode asymptotique développée par Ammoura et al. 2016. Cette méthode repose sur le calcul du rapport d'émissions entre le CO_2 et chaque espèce ainsi que l'amplitude du CO_2 dans toute la série de donnée avec une fenêtre glissante de 3 heures. Les rapports d'émissions retenus sont ceux dont la corrélation entre le CO_2 et l'espèce est relativement bonne ($R^2 > 0,6$) et la variation de CO_2 supérieure à 20 ppm pendant les 3h de la fenêtre glissante. Fixer une amplitude minimale de CO_2 sur la fenêtre glissante de 3h permet de retenir uniquement les périodes où des sources ont émis du CO_2 de façon significative et sont à l'origine des variations de concentration de CO_2. Dans notre cas, les COV ayant une résolution temporelle horaire (intégrant un signal sur une demi-heure suivi d'une demi-heure d'analyse et de purge) les concentrations de toutes les espèces ont été moyennées sur la même demi-heure que les COV afin de pouvoir calculer des rapports corrects et pouvoir les comparer. De plus, afin de renforcer la robustesse du calcul de régression linéaire grâce à un nombre suffisant de points, l'amplitude de la fenêtre glissante a été élargie à 4h au lieu de 3h. L'amplitude maximale du panache moyen de CO_2 sur 4h en hiver est d'environ 7 ppm (**Figure 3-5**). Afin de s'assurer que la variation du panache sur 4h est due principalement à des émissions, une amplitude minimale du CO_2 15 ppm sur la fenêtre de 4h, représentant 2 fois la variabilité moyenne du panache en hiver, a été utilisée pour notre étude. Un seuil de R^2 de 0,5 a été fixé afin d'assurer un nombre de points suffisant. La détermination du rapport d'émissions sur 4h est illustrée en **Figure 3-32**

.

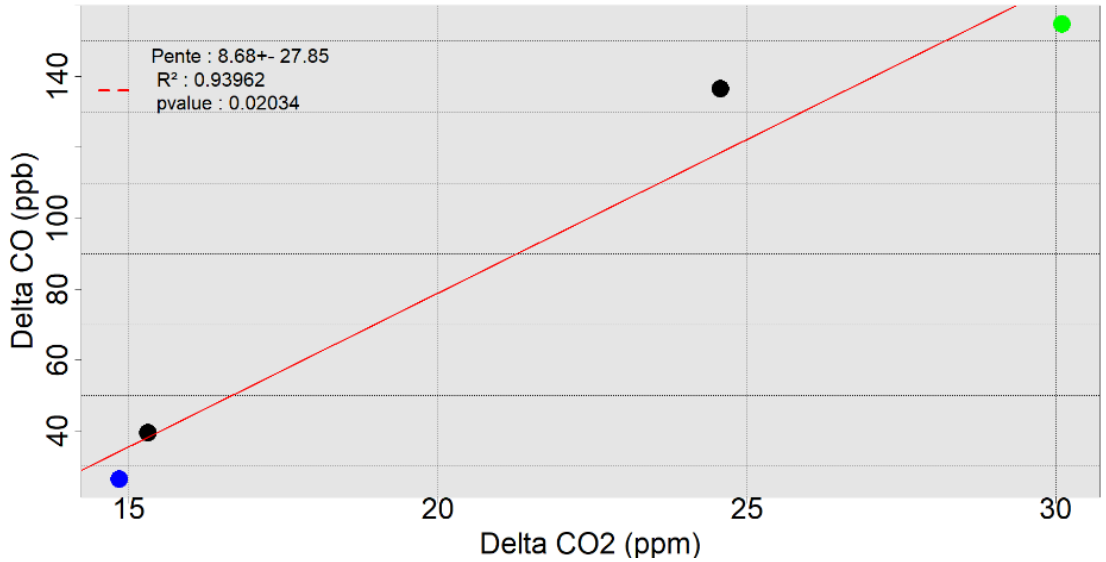


Figure 3-32 : Détermination du rapport d'émission entre le CO et le CO2 sur une fenêtre de 4h. Le point bleu représente le minimum de CO_2 et le point vert le maximum, qui servent à calculer l'amplitude de CO_2 sur la fenêtre de 4h.

Sur l'ensemble du mois de janvier, entre 22 (pour l'acétylène) et 139 (pour les NOx) rapports utilisables ont été identifiés. L'acétylène présente le plus faible nombre de rapports car contrairement aux autres espèces qui ont été mesurées pendant toute la campagne, l'acétylène a été enregistré sur 15 jours uniquement (du 1er au 10 janvier et du 18 au 20 janvier), expliquant ce faible nombre de rapports significatifs avec le CO_2. Le nombre de rapports ainsi que le rapport moyen sont regroupés dans le **Tableau 20**

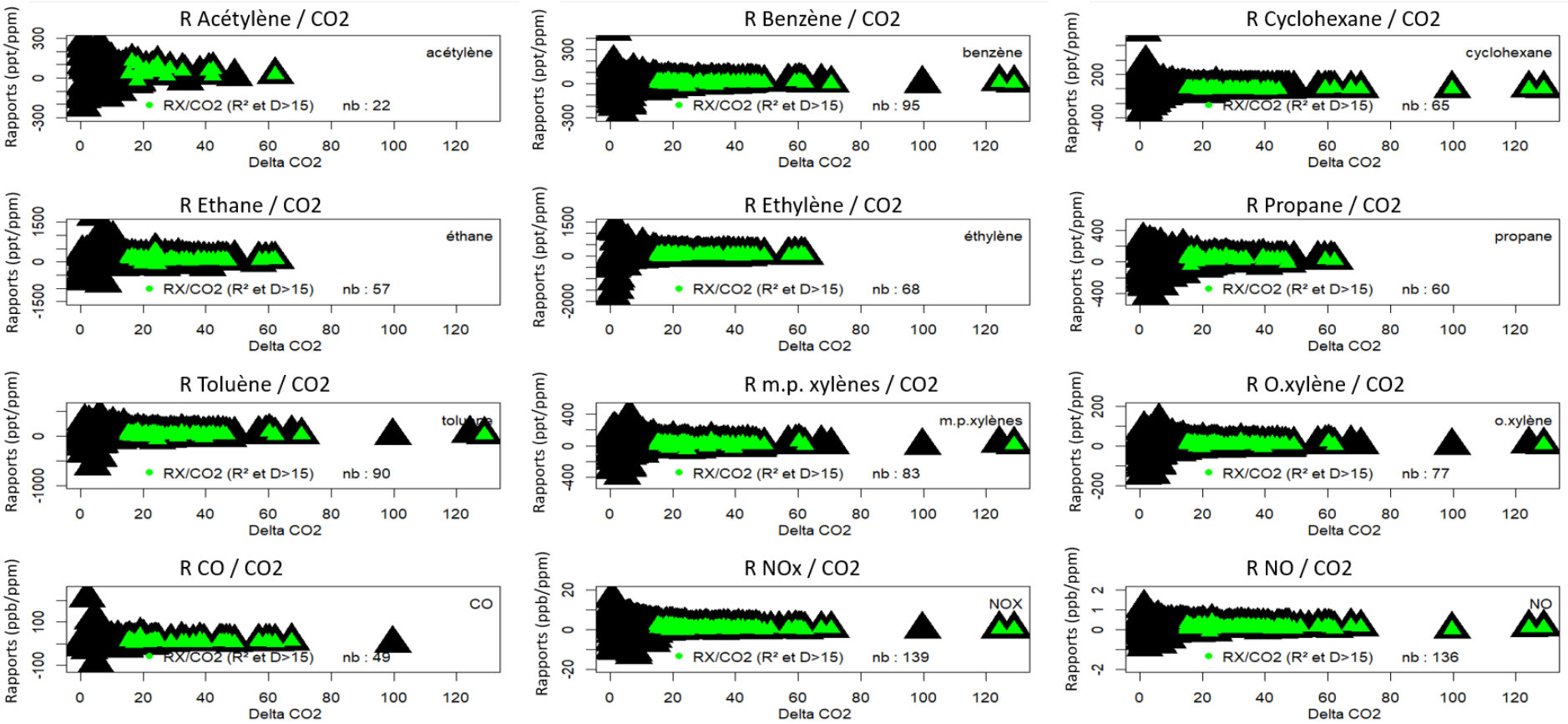


Figure 3-33 : Rapports entre les espèces et le CO_2 enregistré à Marseille LCP en fonction de l'amplitude du panache Marseille sur 4h. Les Points noirs représentent l'ensemble des rapports calculés sur des fenêtres de 4h. Les points verts sont l'ensemble des rapports retenus (R^2> 0,5 et une différence de CO_2 sur 4h supérieure à 15 ppm) pour calculer le rapport moyen.

Dans l'atmosphère marseillaise, le rapport RCO/CO_2 est compris entre 8,21 et 9,23 ± ppb / ppm. Ce rapport est compris dans l'intervalle de RCO/CO_{2ff} calculé avec l'analyse isotopique qui identifie un RCO/CO_{2ff} de 7, 92 ± 1,67 le matin avec une signature forte du trafic, et un rapport de 10,05±0,6 ppb/ppm dans l'atmosphère. Ce rapport est similaire à celui observé dans la littérature pour l'atmosphère urbaine (Miller et al. 2011, Lopez et al. 2013). Le rapport RCO/CO_{2ff} calculé dans chaque flacon varie de 5,29 ppb/ppm ce qui illustre le mélange des sources qui s'opère dans l'atmosphère enregistré dans nos flacons. En effet, le trafic routier a une signature RCO/CO_2 comprise entre 5 et 8 ppb/ppm (Ammoura et al. 2014, 2015) tandis que le rapport RCO/CO_2 est plus élevé pour la combustion de biomasse proche de 30 (Akagi et al. 2011, Lee et al. 2020). De plus, plusieurs études ont montré qu'un rapport RCO/CO_2 de 8,7 en hiver était la conséquence d'un enrichissement en CO_2 provenant de flux de respiration biogéniques bloqués dans une couche limite atmosphérique faible (Turnbull et al. 2011, Miller et al. 2012, Berhanu et al. 2017). A Marseille, dans la section 3.3.1.4 nous avons identifié des flux modernes biogéniques, représentant 50% du panache dont 10% provenant de la respiration des êtres vivants. L'inventaire d'ATMOSUD fournit un rapport RCO/CO_2 moyen de 2,35 pour l'ensemble des émissions fossiles de Marseille et un RCO/CO_2 de 0,51 pour le trafic et 2,6 pour le résidentiel. Ces rapports bien inférieurs à ceux observés peuvent témoigner d'une sous-estimation des émissions de CO associées à la ville Marseille ou une surestimation des émissions de CO_2. Néanmoins , l'analyse ^{14}C a permis de mettre en lumière que les inventaires sous-estiment les émissions de CO_2 biogéniques qui sont importants à Marseille en hiver. Les RCO/CO_2 calculés avec la méthode asymptotique et la méthode de la médiane sont en accord avec le RCO/CO_{2ff} calculé à partir des données isotopiques et confirme que les émissions de CO_2 à Marseille présentent une signature proche du trafic mais sont également issues d'autres sources notamment biogéniques comme la combustion de biomasse.

Le rapport RNOx/CO_2 dans les pics d'émissions est de 0,86 ± 0,64 et 0,94 ± 0,05 selon la méthode. Dans la littérature des rapports RNOx/CO_2 égaux à 4 ont été quantifiés et principalement attribués au chauffage résidentiel et au trafic. D'autres égaux à 1,5 ont principalement été attribués à des sources industrielles (Lopez et al. 2013). Le rapport obtenu (entre 0,86 et 0,94) est similaire à celui obtenu à Salt Lake city aux Etats-Unis (0,91 , Bares et al. 2018) mais plus faible que ceux obtenus à Paris (entre 1,6 et 6,5, Lopez et al. 2013 et Ammoura et al. 2015) et à Séoul en Corée (1,89 Sim et al. 2020). Ces différences peuvent être due au pourcentage d'utilisation du diesel et l'amélioration des technologies et des mesures qui visent à limiter de plus en plus les émissions de NOx en atmosphère urbaine (EU Directive 2016/2284). Plusieurs études ont trouvé une diminution des émissions de NOx en Europe depuis plusieurs années résultant des directives européennes (Fortems-Cheiney et al. 2021, Ravina et al. 2022, Krecl, P et al. 2021). A Marseille les émissions de NO2 ont diminué d'environ 20% entre 2011 et 2019 (https://www.ATMOSUD.org/sites/sud/files/medias/documents/2022-06/l2%20qualit%C3%A9%20de%20l%27air.pdf). Les inventaires d'ATMOSUD en 2017 quantifiait un RNOx/CO_2 de 1,58 g/kg avec un RNOx/CO_2 de 0,78 g/kg pour le trafic et de 0,44 g/kg pour le résidentiel. Le rapport de 0,86 / 0,94 ppb/ppm obtenu par les mesures

en 2020 semble cohérent avec la présence d'une signature trafic et résidentiel associé à un RNOx/CO_2 faible. Dans l'inventaire les NOx sont émis à 22% par le trafic, 3,5 % l'industrie et majoritairement par les activités maritimes (port, navigation fluvial…) qui représentent 68% des émissions de NOx sur le domaine d'étude (cercle de 15 km autour du centre de Marseille) et sont associées à un rapport RNOx/CO_2 de 2,4 g/kg . Les activités ferroviaires et agricoles qui représentent environ 0,2% chacun des émissions totales de NOx sont associées à des rapports d'émission de 9,45 et 9,9 g/kg qui expliquent le RNOx/CO_2 total (3,45 g/kg) plus élevé que les RNOx/CO_2 associés au trafic (0,78 g/kg) et au résidentiel (0,44 g/kg).

Pour les 8 espèces de COV ci-dessus aucunes émissions n'étaient attribuées au secteur trafic sur notre domaine en 2017. De plus, les activités associées à l'émission de CO_2 non biogénique pour le résidentiel ne représentent qu'une part infime des émissions de ces COV, pourtant associées à de la combustion dans la littérature (Turnbull et al. 2011, Ammourra et al. 2014, Dufresne et al. 2023). Pour le secteur résidentiel, les domaines associées à des émissions de CO_2 non biogéniques représentent entre 3,1 et 3,3% des émissions de COV pour le résidentiel et seulement entre 0,6 et 1,4 % des émissions totales. En communiquant avec ATMOSUD, la matrice de spéciation et les émissions liées à l'évaporation du trafic routier par exemple ont été mises à jour seulement en janvier 2023.

Il existe peu de références sur les rapports RCOV/CO_2 urbains dans la littérature, du fait que les communautés de la qualité de l'air et des gaz à effet de serre ne se sont pas encore suffisamment rapprochées.

Le rapport d'émission de l'acétylène au CO_2 est de 50,13 ± 7,13 ppt/ppm à Marseille avec la méthode asymptotique. Il est similaire à celui mesuré aux Etats-Unis à Los Angeles, compris entre 45 ppt/ppm et 52 ppt/ppm (Turnbull et al. 2011, Miller et al. 2012), mais il est bien inférieur à celui mesuré à Paris (entre 20,14 ± 1,67 et 24,82 ± 2,13 ppt/ ppm). Le rapport acétylène / CO_2 a montré de grandes variations en villes aux Etats-Unis variant entre 28 ppt/ ppm et 103 ppt/ ppm (Miller et al. 2012). Il présente également une variabilité importante à Marseille comme l'illustre l'incertitude de 7,13 alors qu'elle est de 2,13 et 1,67 avec la même méthode à Paris (Ammoura et al. 2014 et 2015).L'acétylène est un bon traceur du trafic routier. Cependant, Dufresne et al. 2023 ont émis l'hypothèse que le chauffage résidentiel serait également une source d'acétylène à Marseille. En attente de la comparaison à l'inventaire d'ATMOSUD pour pouvoir dire si le rapport mesuré se rapproche plus de la signature du secteur résidentiel ou de celle du trafic, ce rapport tend encore une fois à confirmer l'émission de CO_2 par ces deux secteurs le matin conjointement à Marseille.

Le rapport d'émissions du benzène est proche de 11,49 ± 0,97 ppt/ppm tandis que la littérature quantifie un rapport proche de 9 à Paris et entre 15 et 17 ppt / ppm à Los Angeles (Turnbull et al. 2011, Miller et al. 2012). Le benzène est associé au chauffage résidentiel dans la littérature et notamment au chauffage au bois (Wang et al. 2014). Les variations observées entre Paris, Marseille et Los Angeles peuvent provenir de la part différente des énergies (bois, gaz, fuel) utilisées pour le chauffage résidentiel.

L'éthylène présente un rapport de 53,78 ± 4,6 ppt/ppb à Marseille, bien plus élevé que celui mesuré à Paris de 14,01 ± 1,91 ppt/ppm. Une source d'éthylène différente de celle du trafic pourrait être présente à Marseille. En particulier, le chauffage au bois et le chauffage au fuel domestique sont associés à l'émission d'éthylène dans l'atmosphère (Dufresne et al. 2023).

Le rapport d'émissions du propane calculé à Marseille est de 40,80 ± 3,24. Cette valeur est un peu plus élevée que celle retrouvée à Paris (32,07 ± 2,92). Le propane est l'un des constituants du gaz de ville. Il est associé au chauffage domestique (Baudic et al. 2016) et aux fuites des réseaux de distribution de gaz (Salameh et al. 2009). Ce rapport plus élevé à Marseille peut venir de la part importante du chauffage à Marseille. L'éthane présente lui aussi un rapport d'émissions plus élevé à Marseille qu'à Paris, avec un rapport de 91 ± 0,8 à Marseille contre 49,8 à Paris (Ammoura et al. 2015). L'éthane est un composé majoritaire du gaz de ville (Baudic et al. 2016). Le rapport de l'éthane au CO_2 et le rapport de propane au CO_2 étant plus importants à Marseille qu'à Paris, cela indique une contribution plus grande du gaz de ville à Marseille qu'à Paris (fuites ou consommation) et/ou un réseau de distribution gazier moins étanche à Marseille qu'à Paris, où le réseau gazier a été montré comme étant peu sujet aux fuites (Xueref-Remy et al, 2018).

Le rapport du toluène au CO_2 mesuré à Marseille est en accord avec celui mesuré à Paris (Ammoura et al. 2014) et proche de 25 ppt / ppb et associé au trafic routier et au secteur résidentiel.

Le rapport des m.p xylènes au CO_2 est de 18,86 ± 2,26 dans l'atmosphère marseillaise tandis qu'il est de 6,06 ± 0,63 à Paris pour le trafic et le résidentiel. Le rapport du o-xylène au CO_2 est également plus élevé à Marseille qu'à Paris avec 7,61 ± 0,64 ppt/ppm trouvé dans cette étude à Marseille et 4,38 ± 0,43 ppt/ppm à Paris (Ammourra et al. 2015). Bien que les xylènes soient associés au trafic routier à Marseille (Dufresne et al. 2023), une source industrielle émettrices de xylènes et d'éthylbenzène a été identifiée comme impactant la station de Marseille Longchamp(Dufresne et al. 2023). Cette source industrielle qui n'est pas reliée à de la combustion (Dufresne et al. 2023) enrichie l'atmosphère en xylène sans émettre de CO_2. Le rapport Xylène /CO_2 plus important à Marseille qu'à Paris vient confirmer les travaux de Marvin Dufresne et identifie une source de Xylène non émettrices de CO_2 à Marseille.

Le rapport benzène / toluène est régulièrement utilisé pour identifier les sources de COV (Jobson et al. 2004, Barletta et al. 2005, Wang et al. 2013, Hui et al. 2019). Un rapport benzène / toluène proche de ou inférieur à 0,5 est associé à une combustion locale typique du trafic routier (Sauvage et al. 2009, Jobson et al. 2004, Barletta et al. 2005, Dufresne et al. 2023) tandis qu'un rapport supérieur est associé à une combustion de biomasse ou de charbon (Wang et al. 2013, 1,29 Yan et al. 2017; 2,1 Niu et al. 2020). Lopez et al. 2013 ont utilisé ce rapport pour estimer l'âge de la masse d'air et ont trouvé un ratio B/T proche de 0,2 en régime océanique et proche de 0,5 en régime continental indiquant un impact des sources locales plus importante en régime océanique (Lopez et al. 2013). A Marseille le rapport benzène / toluène calculé est de 0,36 ± 0,003, ce qui confirme l'importance du trafic routier et d'émissions locales dans l'atmosphère Marseillaise.

Tableau 20 : Rapports d'émissions entre les espèces et le CO_2 sur 4h entre le 01/01/2020 et le 31/01/2020 d'après la méthode de la médiane et la méthode assymptotique. Les rapports d'émissions des COV sont donnés en ppt/ppmCO_2, les rapports de CO, NOx, NO sont donnés en ppb/ppm CO_2.

Nom	Rx/ CO_2 (médiane)	Rx/ CO_2 (asymptotique)	Ammoura et al. 2015 Rx/ CO_2	Ammoura et al. 2014 Rx/ CO_2 Trafic	Miller et al. 2011 Rx / CO_{2ff}	Turnbull et al. 2011 Rx / CO_{2ff}	ATMOSUD Cigale 2017 Rx/CO_{2tot}	ATMOSUD Cigale 2017 Rx/CO_{2tot} Trafic	ATMOSUD Cigale 2017 Rx/CO_{2tot} Résidentiel
CO Nb : 49	8,21± 5,29	9,23 ± 0,76	5,5 ± 0,24	5,68 ± 2,43 8,44 ± 0,45	10,9 [8,8 / 14,3]	14 ±2	2,4	0,5	2,6
NOx Nb :139	0,86±0,64	0,94 ± 0,05					3,5	0,8	0,4
NO Nb : 136	0,12± 0,07	0,12 ± 0,01		3,32 ± 0,23					
Acétylène Nb : 22	46,86± 33,46	50,65 ± 7,13	24,82 ± 2,13	20,14 ± 1,67	45 ± [28,6 / 103)	52±2	10,8		9,1
Benzène Nb : 95	12,46± 9,46	11,49 ± 0,97		8,84 ± 0,67	17 ± [14 / 26]	15±2	10,7		13,7
Ethane Nb : 57	78,56±79,6	91,08 ± 10,54	49,81 ± 5,1				12,6		14,6
Ethylène Nb : 68	50,33± 37,89	53,78 ± 4,6	52,55 ± 1.91	14,01± 1,91			39,5		27,3
Propane Nb : 60	38,95± 25,10	40,80 ± 3,24	32,07 ± 2,92		265 [134 / 301] *	109±17	7,5		6,0
Toluène Nb : 90	25,73± 27,95	26,42 ± 2,95		24.26 ± 2.91			63		19,3
m-p-xylènes Nb : 83	18,69± 20,30	18,86 ± 2,26	6.06 ± 0,63				59,6		104,2
o-xylène Nb : 77	7,24± 6,52	7,61 ± 0,74	4.38 ± 0,43				1		23,4

Tableau 21 : Contribution en % de chaque secteur à l'espèce considérée d'après les inventaires CIGALE 2017.

	Trafic	Résidentiel	Agriculture	Avion	Industrie	Marin	Autre
CO_2 nb	49	25	<1	3	22	0	<1
CO_2 bio	25	18	0	1	16	0	40
CO_2 total	47	30	0,1	2	16	0	5
CO	17	47	<1	0	7	7	21
NOx	22	3	2	2	2	68	<1
Acétylène	0	20	<1	2	1	41	36
Benzène	0	31	<1	1	4	33	31
Ethane	0	29	<1	0	55	8	8
Ethylène	0	17	<1	3	16	35	29
Propane	0	20	0	0	76	2	2
Toluène	0	7	0	0	81	5	7
m-p-xylènes	0	44	0	0	53	2	1
o-xylène	0	32	0	0	67	0	1

3.3.2.3. Limites et perspectives

L'exploitation du mois de janvier 2020 a mis en évidence de fortes corrélations entre le CO_2 et plusieurs espèces co-émises par les activités humaines et la combustion d'énergies fossiles comme les NOx, le CO, et plusieurs COV (Acétylène, benzène, cyclohexane, éthane, éthylène, toluène, propane, m-p xylènes et o-xylène). Les rapports d'émissions obtenus avec la méthode asymptotique permettant d'analyser des pics d'émissions mettent en évidence l'importance du trafic ainsi que du chauffage résidentiel dans les émissions de CO_2 de Marseille , mais ne permettent pas de caractériser un rapport d'émissions par source ou en fonction des moments de la journée. En effet, la résolution horaire des COV (le signal étant intégré sur 30 minutes puis suivi de 30 minutes d'analyse et de purge) induit un nombre de points insuffisant pour pouvoir calculer des rapports d'émissions en fonction des moments de la journée ou dans différentes conditions de vents. Cette approche mériterait d'être approfondie sur le jeu de données de tout l'hiver 2019-2020. L'augmentation de la taille du jeu de données pourrait permettre une résolution temporelle horaire tout au long de la journée avec un nombre de points conséquent pour chaque heure afin d'assurer la robustesse des rapports d'émissions calculés.

Pour notre étude, les inventaires de COV en 2017 n'étaient pas tous disponibles notamment les émissions liées au trafic routier et à l'évaporation des carburant rendant l'interprétation des inventaires impossible pour le moment. Pour autant il semblerait que malgré le manque de certaines émissions, le toluène, les m-p-xylènes semblent surestimer par rapport à ce qui est observé dans l'atmosphère. La surestimation des m-p xylènes peut s'expliquer par la présence d'une source de xylène identifiée par l'analyse des COV (Dufresne et al. 2023) qui n'émettrait pas de CO_2. Les rapports totaux d'éthane, de

benzène, de propane d'éthylène et de o-xylène semble sous-estimés. Cette sous-estimation provient peut-être du manque d'émissions lié au trafic routier. Le benzène présente un rapport d'émissions résidentiel légèrement supérieur à ce qui est observé dans l'atmosphère, cohérent avec ce qui est retrouvé dans l'atmosphère Marseillaise. Cependant la plupart de ces espèces sont associées à l'usage du gaz de ville et du chauffage résidentiel. Au moment de ce travail, les inventaires d'émissiosn les plus récents correspondaient à l'année 2017. La comparaison des rapports d'émissions avec des inventaires plus récents pourra apporter de nouvelles informations sur l'évolution et l'amélioration des inventaires.

3.3.2.4. Conclusion sur les co-émissions

Le CO_2 à Marseille présente des coefficients de corrélations allant parfois au-delà de 0,7 avec plusieurs traceurs de combustions comme le CO, les NOx, le BC_{ff}, B_{Cbb}, l'acétylène, le toluène et le benzène. Le CO_2 est plus fortement corrélé à ces traceurs la nuit et pendant les périodes de forte activité anthropique (chauffage) et de pics de trafic. Le RCO/CO_2 calculé dans les pics d'émissions est de 8,21± 5,29 ppb/ppm avec la méthode de la médiane et de 9,23 ± 0,76 ppb/ppm avec la méthode asymptotique. Ce rapport, proche de celui du trafic routier donné dans la littérature en atmosphère urbaine (Ammoura et al. 2016, Lopez et al. 2013) indique la présence d'émissions du trafic routier, ce qui est confirmé par le rapport benzène / toluène de 0,36± 0,03. Le rapport NOx/CO_2 d'environ 0,86 ppb/ppm est inférieur à celui trouvé à Paris en hiver 2010 (Lopez et al. 2013) et en automne/hiver 2013 (Ammoura et al. 2016). Ce résultat confirme également l'importance du trafic routier mais illustre la réduction des émissions de NOx notamment par le trafic routier depuis quelques années à la suite des directives européennes et identifiée à Marseille (ATMOSUD, 2019), comme dans d'autres ville d'Europe (Fortems-Cheiney et al. 2021, P et al. 2021, Ravina et al. 2022, Krecl). Le rapport $toluène/CO_2$ de 26,42 ± 2,95 est en bon accord avec la littérature et est associé au secteur trafic et résidentiel. Par ailleurs, une forte émission d'éthane a été observée avec une signature pouvant résulter de combustion de gaz de ville et/ou d'une empreinte industrielle. Cependant, l'absence de corrélation de CO_2 avec le cyclohexane, les profils de sources de COV industriels et les rapports $RXylène/CO_2$ mesurés mettent en avant l'absence de source industrielle à Marseille en janvier 2020.

3.4. Conclusion du chapitre

L'étude du CO_2 à Marseille sur le mois de janvier 2020 a permis de mettre en évidence la corrélation entre le CO_2 et les émissions anthropiques liées au trafic routier et au secteur résidentiel. Les corrélations fortes entre le CO_2 et les traceurs d'activités anthropiques que sont le CO, les NOx, le BC ou les COV durant les périodes d'émissions entre 07h00 et 09h00 le matin et entre 18h00 et 20h00 confirment que l'évolution diurne du CO_2 est partiellement contrôlée par les émissions anthropiques qui sont plus intenses

à ces horaires et est modulée par le cycle diurne de la hauteur de la couche limite. La contribution fossile au panache a pu être quantifiée le matin et l'après-midi et représente en moyenne 55 ± 26%. L'analyse isotopique du ^{13}C a permis d'estimer dans la limite des incertitudes associées que le CO_2 fossile provenait en moyenne à 46% [76%] de la combustion de gaz naturel avec une variabilité au cours de la journée. Le gaz étant principalement associé au chauffage résidentiel, il représente jusqu'à 60% des émissions fossiles le matin et seulement 20% à 14h00 : cela illustre la variation temporelle des sources de CO_2 à Marseille au cours de la journée avec une part plus importante du chauffage résidentiel le matin que l'après-midi. Par ailleurs, le rapport benzène / toluène de 0,36 au mois de janvier 2020, ainsi que la corrélation entre le CO_2 et le carbone suie issue de la combustion de biomasse, illustrent une combustion de biomasse importante qui pourrait expliquer en partie l'importance des flux biogéniques dans le panache de CO2 marseillais. Les flux biogéniques possibles comprennent les flux biosphériques, la respirations des êtres vivants et la combustion de biomasse. L'analyse ^{13}C ne permettant pas de caractériser les sources biogéniques, l'analyse des flux biosphériques de Fontblanche a permis d'estimer à 10% maximum l'influence des flux biosphériques à Marseille. Cette influence semble être très faible du fait de l'absence de limonène pendant l'hiver 2020 à Marseille (Dufresne et al, 2022). Par ailleurs, la contribution de la respiration humaine (et des animaux) basée sur la population de Marseille est estimée à environ 10%. Par déduction, la combustion de biomasse représenterait entre 20% et 30% du panache pendant les pics (60% de signal fossile). Les rapports d'émissions et notamment celui du CO (9,23 ± 0,76 ppb CO / ppmCO_2 avec la méthode asymptotique et 10,05 ± 0,6 ppb CO /ppmCO_{2ff} avec la méthode médiane), ont montré la coexistence des émissions liées au trafic et au secteur résidentiel. Par ailleurs cette étude a mis en évidence l'absence des émissions du trafic routier dans la matrice de spéciation des COV de l'inventaire d'émissions de 2017 d'ATMOSUD. Les inventaires de 2019 ont quantifié le trafic routier comme source contribuant aux émissions de COVNM à Marseille à hauteur de 5,25% (Dufresne et al. 2023), ce qui pourrait être encore sous-estimé étant donné l'importance du trafic trouvée dans cette étude. Ces résultats montrent l'intérêt de confronter les résultats issus des mesures atmosphériques aux inventaires pour aider à améliorer ces derniers.

Pour autant, de nombreuses incertitudes et biais persistent. L'absence de connaissances plus fine sur les plantes à Marseille et sur les signatures précises en $\delta^{13}C$ de la biomasse et des sources fossiles induisent des incertitudes d'environ 30% sur la quantification de la part fossile et biogénique. Ce manque de connaissances induit également une incertitude d'environ 30% sur la répartition du CO_2 fossile provenant de la combustion du gaz et du pétrole. En effet le fonctionnement interne de la plante fait varier la signature ^{13}C des flux biosphériques mais aussi des flux issus de la combustion de biomasse, celle-ci ayant la même signature que les flux de respiration. La signature ^{13}C des plantes varie de -24 ‰ à -8 ‰ selon que la plante soit de type C3 ou C4 (Sun et al. 2012, Fassbinder et al. 2012, Yao et al. 2021, Venturi et al. 2020). A Marseille, la répartition des plantes C3 et C4 demeurent à ce jour inconnue. De même, la signature ^{13}C du gaz et du pétrole varie selon l'origine géographique, pouvant aller de -20,7‰ à -

31,6‰ pour le liquide et de -30 ‰ à -55‰ pour le gaz (Masailte et al. 2018, Yao et al. 2023, Schwietzke et al. 2016, Xueref-Remy et al, 2018). Effectuer une campagne de mesures dédiée à la détermination des signatures ^{13}C des sources fossiles et biogéniques, ainsi qu'un inventaires des plantes présentes à Marseille permettrait de réduire d'environ 20 à 30% les incertitudes sur la quantification des contributions des émissions fossiles et biogéniques au panache de CO_2 marseillais.

Par ailleurs, des incertitudes de mesures liées à un défaut de l'instrumentation ont été constatées. Ces incertitudes pourront être évitées lors des prochaines campagnes. En effet, les concentrations de CO_2 mesurées dans certains flacons d'air prélevé à Marseille présentaient jusqu'à 40 ppm d'écart avec les mesures continues. Cette différence, qui représente entre 5% et 20% du panache, pourrait provenir d'une teneur en vapeur d'eau particulièrement élevée dans les flacons de Marseille qui peut être le résultat d'un biais d'échantillonnage (cartouches asséchantes mal conditionnées, ouvertes trop en avance par exemple). Le contrôleur de flux présent uniquement à Marseille a pu également avoir un impact sur la concentration mesurée dans les flacons. Il permettait de remplir le flacon de 2,5L en 9 minutes au lieu d'une minute permettant l'intégration du signal sur un temps plus long. La présence du contrôleur de flux a eu un impact sur le remplissage des paires de flacons (connectés en série), le flacon situé en bout de ligne présentant systématiquement des concentrations plus fortes que le flacon en amont. Ces incertitudes sur la mesure de CO_2 ont conduit à une incertitude moyenne sur la contribution fossile d'environ 20%. Les problèmes techniques avec les cartouches et contrôleurs de flux qui sont à l'origine d'incertitudes pourront être levées grâce à une modification de notre instrumentation et des tests en laboratoire avant les prochaines campagnes

Afin d'améliorer la distinction entre le secteur résidentiel et le trafic, il serait utile de réaliser des prélèvements d'air le soir. Malheureusement lors de la campagne hivernale les flacons du 16 janvier au soir ont cassé et d'autres ont présentés des différences de concentrations de plusieurs dizaines de ppm avec les données continues. En effet, la distinction entre les émissions résidentielles et celles du trafic peut se faire plus facilement le soir que le matin. Les émissions du secteur résidentiel sont plus fortes après 19h00 alors celles du trafic sont plus fortes entre 17h00 et 18h00. Cette distinction temporelle est visible sur les cycles diurnes des émissions de CO_2 mais aussi sur les mesures continues de CO_2 et des traceurs. Le carbone suie issue de la combustion de biomasse présente des pics de concentrations vers 20h00 – 21h00 alors que le carbone suie issue de la combustion d'énergies fossiles et les NOx présentent un pic de concentration entre 18h00 et 19h00. Le matin en revanche les émissions de ces espèces sont simultanées avec un pic de concentrations de BC_{ff}, BC_{bb} de NOx et de CO_2 entre 08h00 et 09h00. Bien que d'après l'inventaire d'ATMOSUD 2017 les émissions liées au secteur résidentiel perdurent jusqu'à 10h00, le développement de la couche limite dilue ces émissions, induisant une diminution des concentrations atmosphériques de toutes les espèces à partir de 09h00. L'exploitation d'un seul mois de données a montré ses limites et le calcul des rapports d'émissions n'a pas pu être fait en fonction de tous les moments de la journée.

Malgré ces limites, cette étude apporte des résultats novateurs et un éclairage sur les émissions fossiles et biogéniques contribuant au panache de CO_2 marseillais le matin et en journée. L'extension de cette étude aux mois de décembre et de février 2020 pourrait augmenter la quantité de points disponibles et ainsi améliorer la précision et la résolution temporelle des rapports d'émissions. Par ailleurs, l'exploitation des séries temporelles notamment de NOx, de BC et de CO_2 disponibles depuis 2016 à Marseille pourrait permettre d'adresser la variabilité interannuelle des émissions de CO_2 à Marseille et de renforcer ces premiers résultats. La comparaison des rapports d'émissions des COV au CO_2 à l'inventaire d'émissions d'ATMOSUD a été limitée par le fait que la matrice de spéciation des COVNM de l'inventaire d'émissions 2017 d'ATMOSUD ne comprend pas le trafic, secteur d'activités pourtant important à Marseille et connu pour émettre des COVNM.

Par ailleurs, une étude sur l'évolution des inventaires en utilisant les inventaires plus récents (le plus récent à la maille kilométrique correspondant à l'année 2019) en lien avec les mesures atmosphériques de CO_2 et ces résultats permettrait une comparaison et une analyse plus précise de ces résultats mais aussi une vérification plus précise des inventaires.

Ainsi, cette toute première étude sur les sources à l'origine du panache de CO_2 marseillais a permis de mettre en évidence l'influence majeure sur les concentrations de CO_2 en hiver du trafic et du secteur résidentiel, notamment du chauffage domestique utilisant le gaz et le bois, Les parts relatives des émissions fossiles et modernes de CO_2 à Marseille ont pu être quantifiées grâce à l'étude de la variabilité temporelle et des rapports d'émissions du CO_2 et des espèces co-émises lors des processus de combustion (COVNM, carbone suie, NOx, CO) et à l'étude de la teneur en ^{14}C et en ^{13}C du CO_2. Ces résultats ont été comparées à la littérature existante. Cette étude pionnière ainsi que les méthodes et résultats apportent de premiers éléments de réponse au partitionnement des sources à Marseille, mais aussi des enseignements pour les futures campagnes de mesures et un éclairage sur les lacunes telles que la répartition fine de la végétation marseillaise et la détermination précise de la signatures isotopique ^{13}C des sources de CO_2, qui devront être comblées pour réduire les incertitudes sur les méthodes et les résultats issus de ces travaux.

4. Conclusion et Perspectives

Le CO_2 joue un rôle capital dans le changement climatique. L'utilisation d'énergies fossiles toujours plus importante depuis la révolution industrielle a conduit à une augmentation du CO_2 dans l'atmosphère où s'accumulent près de la moitié des émissions anthropiques chaque année. Atteindre la neutralité carbone en 2050 de l'échelle nationale à communale est un des principaux objectifs en Europe. Les émissions de CO_2 anthropiques sont principalement concentrées dans les milieux urbains qui regroupent plus, de la moitié de la population mondiale et qui vont continuer de croître dans les prochaines décennies. Les zones urbanisées ont un rôle clé à jouer pour atteindre les objectifs de neutralité carbone fixés. A ce jour, les émissions de CO_2 urbaines sont encore mal connues. Une bonne connaissance et maîtrise des sources de CO_2 en milieu urbain est donc un enjeu crucial pour les prochaines années. Dans certaines villes dont Marseille, il existe des inventaires d'émissions de CO_2 par secteur d'activités, mais ils sont entachés d' incertitudes pouvant atteindre plusieurs dizaines de pourcents et ils ne sont pas vérifiés par des méthodes indépendantes. Les méthodes basées sur les mesures directes dans l'atmosphère représentent une approche complémentaire et indépendante des inventaires. Ces méthodes atmosphériques peuvent permettre d'évaluer les inventaires et peuvent aider à améliorer l'efficacité des mesures de réduction des émissions anthropiques prises à différentes échelles. Cette thèse avait pour objectif d'appliquer pour la première fois à Marseille des méthodes atmosphériques permettant d'améliorer la connaissance des émissions de CO_2 de cette grande ville française, et pour estimer de façon indépendante l'inventaire d'émissions de l'Observatoire Régional de la Qualité de l'Air ATMOSUD dans le cadre du projet Région CO_2-SUD.AMm et du projet ANR COoL-AMmetropolis en collaboration avec ATMOSUD.

Le CO_2 ayant un temps de vie long dans l'atmosphère, les concentrations de CO_2 mesurées à un endroit donné sont le résultat de l'intégration de plusieurs sources et puits de CO_2 de l'échelle locale à l'échelle hémisphérique. Distinguer ces différentes influences est capital pour pouvoir caractériser les déterminants du signal urbain. Ce travail de thèse avait pour objectifs dans un premier temps de caractériser et de mieux comprendre la variabilité à fine échelle du CO_2 à l'échelle de la Région SUD PACA et la représentativité de l'OHP comme site de fond. Dans un deuxième temps l'autre objectif était de caractériser le panache de CO_2 urbain de Marseille et les sources de CO_2 à l'origine de ce panache. Pour cela, il a d'abord fallu séparer et quantifier les contributions des signaux régionaux et hémisphérique pour définir un signal de fond représentatif de la région. Ce travail a pu être effectué de façon approfondie grâce à l'analyse de 5,5 ans de données collectées à la station ICOS-France de l'Observatoire de Haute Provence (OHP, situé environ 80 km au nord de Marseille), qui a mené à la publication d'un article de rang A (Lelandais et al,

2022). Par la suite, il a fallu identifier et quantifier la variabilité des principaux facteurs contrôlant les concentrations de CO_2 atmosphériques à Marseille et extraire le panache de CO_2 issu de la ville elle-même uniquement. Enfin, les émissions anthropiques à Marseille ont été explorées en tant que facteur déterminant majeur de ce panache et une première caractérisation des sources de CO_2 à l'origine de ce panache a été apportée grâce à une campagne de terrain dédiée menée en janvier 2020.

Ce travail repose sur un réseau de trois stations de mesure situées en milieu rural, périurbain et urbain autour et dans Marseille. Ces stations ont permis l'acquisition de mesures continues de CO_2 sur plusieurs années avec une résolution temporelle d'une minute. Ces observations ont permis de décrire la variabilité interannuelle, saisonnière, diurne et ponctuelle du CO_2 à ces différents sites mais aussi d'étudier la variabilité fine de l'OHP et sa capacité à être utilisé comme site de fond. Ce travail s'appuie également sur une approche «multi espèces » pour l'identification des différentes sources anthropiques de CO_2 en milieu urbain. Le CO_2 émis lors d'une combustion s'accompagne généralement d'autres espèces tels que le monoxyde de carbone (CO), le carbone suie (BC), les oxides d'azotes (NOx) ou certains composés organiques volatils (COV). La coévolution de ces traceurs avec le CO_2 dans le panache urbain permet de distinguer les différentes sources à l'origine de ce panache. De plus, une étude des isotopes du carbone dans le CO_2 a été conduite pour la première fois à Marseille afin de quantifier les contributions respectives des émissions fossiles des émissions modernes au panache de CO_2 marseillais. . Ces résultats ont permis une première estimation indépendante de l'inventaire d'émissions d'ATMOSUD.

Caractériser les signaux régionaux à fine échelle pour mieux comprendre la variabilité à l'OHP et sa représentativité comme site de fond régional.

Afin d'isoler correctement l'augmentation des concentrations de CO_2 provenant uniquement des émissions de Marseille, il était nécessaire de connaitre la quantité de CO_2 atmosphérique dite de fond régionale, c'est-à-dire sans l'influence des émissions marseillaises, et sa variabilité.

Ce travail a été mené en étudiant les séries temporelles de CO_2, de CO et de CH_4 collectées depuis 2014 à l'OHP. Le taux de croissance annuel représentatif de processus de très large échelle a été trouvé similaire à celui de Mauna Loa, station de référence de l'hémisphère nord. Ce signal a été isolé et quantifié pour pouvoir être soustrait des séries temporelles. Par la suite, les variations saisonnières du CO_2 propres à la région ont été quantifiées. L'influence du puit photosynthétique au printemps et les émissions hivernales plus importantes qu'aux autres saisons ont notamment pu être mises en évidence. L'impact du chauffage résidentiel local mais aussi du trafic routier de l'autoroute et Manosque a pu être détectés et isolés. Cette étude a permis le développement d'une nouvelle méthode permettant de séparer le signal de fond régional des émissions anthropiques locales à synoptiques pouvant influencer la concentration de CO_2 à l'OHP. Cette méthode a permis l'identification et la caractérisation d'évènements de pollutions pouvant provenir de plusieurs centaines de kilomètres, et d'évènements liés

aux émissions locales. L'empreinte des émissions anthropiques de CO_2 a pu être estimée et représente environ 20% de la série temporelle.

Caractériser la variabilité du CO_2 en zone urbaine, péri-urbaine et rurale dans et autour de Marseille pour en déduire le panache de CO_2 marseillais et identifier les facteurs contrôlant son amplitude

L'analyse de la variabilité saisonnière, synoptique et diurne du CO_2 sur trois stations de mesures en milieu rural (OHP), périurbain (site forestier ICOS-Ecosystèmes de Fontblanche situé 20 km à l'Est de Marseille) et urbaine (Marseille Longchamp) a permis de mieux comprendre les facteurs contrôlant la variabilité du CO_2 sur ces trois sites et l'amplitude du panache de CO_2 marseillais. Les impacts de la dynamique atmosphérique, des flux biosphériques et des émissions anthropiques, identifiés comme les principaux facteurs régissant les concentrations de CO_2 mesurés, ont pu être étudiés par la comparaison des cycles saisonniers et diurnes du CO_2 aux différentes stations. Les cycles diurnes et saisonniers de la concentration de CO_2 s'avèrent être similaires à l'OHP et à Fontblanche, ainsi que leur variabilité. Ceci nous a permis de considérer Fontblanche comme site de fond approprié pour l'étude du signal de Marseille. Cette comparaison inter-sites a permis de caractériser de l'impact des émissions marseillaises sur la concentration du CO_2 atmosphérique à Marseille entre 2016 et 2020. Les concentrations de CO_2 plus élevées observées à Marseille et qui varient selon la saison avec notamment des valeurs plus importantes en hiver s'expliquent par des émissions plus intenses que sur les autres sites, et une hauteur de couche limite plus faible l'hiver qu'aux autres saisons. La soustraction du signal de fond au signal urbain a permis d'isoler le panache marseillais. L'étude des coévolutions entre le CO_2 et les différents traceurs dans ce panache selon les saisons, les jours de la semaine et les heures de la journée a permis de mettre en évidence le rôle prédominant du secteur trafic et du secteur résidentiel à Marseille sur le panache marseillais. Une étude préliminaire sur la période du premier confinement lié à la pandémie de Covid 19 au printemps 2020 a montré une légère diminution des concentrations de CO_2 durant la période de confinement qui peut être le résultat d'une réduction des émissions comme il a été observé à l'échelle nationale mais aussi un changement des sources d'émissions pendant cette période (diminution du trafic, augmentation du chauffage au bois). Une étude plus approfondie est nécessaire pour confirmer ces premiers résultats.

Caractériser les sources anthropiques de CO_2 de Marseille

Les sources anthropiques marseillaises, mises en lumière par l'analyse de la variabilité du CO_2 sur les trois sites mentionnés ci-dessus, ont montré un impact particulièrement fort sur l'amplitude du panache de CO_2 marseillais en hiver. Cette saison a donc été choisie pour tenter de caractériser pour la première fois les différentes sources anthropiques marseillaises contribuant à ce panache : cela a été effectué par l'analyse isotopique du carbone contenu dans le dioxide de carbone et la coévolution du CO_2 atmosphérique avec

plusieurs traceurs d'émissions dans le panache de CO_2 marseillais. Une campagne de mesure dédiée a été menée en janvier 2020 pour analyser le contenu en ^{13}C et en ^{14}C du CO_2. Le $^{14}CO_2$ a permis de distinguer le CO_2 issu de la combustion de matière fossile (CO_{2ff}) du CO_2 moderne (CO_{2mod}). Le CO_{2ff} a été quantifié comme représentant près de 55% du panache de CO_2 marseillais, avec une part plus importante le matin représentant jusqu'à 70%. Le $^{13}CO_2$ a permis la distinction du CO_2 issue de la combustion du gaz (secteur résidentiel) et du pétrole (trafic) dans la limite des incertitudes associées. Les contributions de CO_2 issues des combustions de gaz et de pétrole représentant respectivement chacune près de 54% et 46% du CO_{2ff}, soit en moyenne 25% et 30% du panache de CO_2 total marseillais, respectivement. Par ailleurs, des mesures de COV ont été réalisées pendant cette période dans le cadre de la thèse de Marvin Dufresne à l'IMT Nord Europe (Dufresne, 2022) et partagées pour ces travaux. Des mesures de NOx et de BC ont été mises à disposition par ATMOSUD. Enfin, des mesures continues de CO ont été mises en place spécifiquement pendant cette campagne. Les corrélations du CO_2 avec les NOx, le BC, le CO et certains COV qui partagent des sources communes avec le CO_2 ont permis de mettre en évidence le rôle clé du trafic et du chauffage résidentiel sur le panache de CO_2 marseillais. Les rapports d'émissions déterminés dans les pics d'émissions et à l'aide du CO_{2ff} ont montré l'influence importante du trafic routier notamment le matin mais également le mélange des émissions du trafic et du secteur résidentiel dans l'atmosphère en journée. Une comparaison indépendante avec l'inventaire d'émissions de 2017 d'ATMOSUD a été menée et a montré certaines erreurs dans cet inventaire.

Dans le cadre de cette thèse et du projet ANR COoL-AMmetropolis, le site périurbain de Fontblanche a été remis en opération avec l'installation, la maintenance et la surveillance d'un instrument de mesure continue du CO_2 et du CO accompagné du matériel nécessaire au suivi de contrôle et de calibration des données sur l'échelle internationale de l'OMM comme les deux autres stations. De plus, un code de traitement et de calibration des données issue de l'instrument a été développé par l'équipe et affiné dans le cadre de ces travaux. Ce code, désormais fonctionnel, a permis le traitement, la calibration ainsi que le contrôle qualité des séries temporelles de Fontblanche et de Marseille. Il pourra être appliqué aux futurs jeux de données. La réalisation et l'exploitation de la toute première campagne de mesure isotopique sur Marseille a permis une première quantification des sources de CO_2 à Marseille et mis en lumières certaines lacunes qui pourront être explorées au cours de futures études.

Perspectives

Ces travaux novateurs sur l'étude des sources de CO_2 à Marseille par une approche atmosphérique ont permis d'isoler pour la première fois le panache de CO_2 marseillais, de caractériser sa variabilité diurne à saisonnière et d'identifier le rôle clé du trafic et du secteur résidentiel sur ce panache en hiver mais aussi une contribution relativement importante des émissions modernes comme le chauffage au bois. Néanmoins, la pandémie de COVID-19, les contraintes techniques et le temps nécessaire aux diverses analyses ont limité l'étude du site de Marseille Longchamp à la caractérisation des cycles saisonniers et diurnes moyens du CO_2 sans avoir le temps d'étudier la variabilité interannuelle. Pour être réalisée dans les temps impartis, l'étude sur la caractérisation des émissions hivernales marseillaises s'est limitée à l'exploitation d'un mois de données en janvier 2020. A l'OHP une étude complète de la variabilité diurne, saisonnière et interannuelle du CO_2 a pu être réalisée et a fait l'objet d'un article de rang A publié en 2022.

L'exploitation de séries temporelles complète (i.e. depuis juillet 2016) de Marseille permettrait d'approfondir les premiers résultats obtenus dans cette étude. Les traceurs co-émis au CO_2 à Marseille montrent un déphasage temporel visible entre les émissions du secteur trafic et celles le secteur résidentiel d'une à deux heures le soir. Une étude étendue de la série temporelle de Marseille Longchamp permettrait d'augmenter la robustesse des analyses menées et des rapports traceurs/CO_2 obtenus par ces travaux, et ainsi d'améliorer la distinction entre le secteur résidentiel et le trafic routier. La méthode asymptotique utilisée à Marseille et la méthode de filtration des pics développée pour l'OHP et Fontblanche se sont avérées efficaces pour isoler les signaux anthropiques. La méthode de filtration des pics pourrait être appliquée à la série temporelle de Marseille pour renforcer les résultats obtenus par la méthode asymptotique. Par ailleurs, l'étude préliminaire des concentrations de CO_2 durant la période du premier confinement lors de la pandémie de Covid-19 a mis en lumière l'existence d'une potentielle baisse des émissions de CO_2 à Marseille et d'un possible changement passager des secteurs d'émissions locales de CO_2, avec une baisse du trafic et une augmentation du chauffage au bois. L'étude approfondie de la série temporelle de Marseille Longchamp et de cette période de COVID-19 si particulière par rapport aux autres années reste à mener, en tenant compte notamment de la variabilité interannuelle de la dynamique atmosphérique (hauteur de couche limite et advection) sur la variabilité du CO_2 atmosphérique et des traceurs d'émissions de CO_2 à Marseille.

A ce sujet, dans le cadre du projet ANR COoL-AMmetropolis les travaux de thèse d'Aurélie Riandet (Riandet et al. 2023) sur la couche limite atmosphérique à Marseille et l'installation d'un lidar aérosols en fonction 24h/24 à Marseille Longchamp depuis décembre 2021 permettent d'ores et déjà de disposer de séries temporelles de la hauteur de la couche limite à Marseille. Ce paramètre joue un rôle crucial dans la variabilité des concentrations de CO_2 et des traceurs d'émissions. Ces données permettront d'affiner le rôle de la dynamique atmosphérique sur la formation du panache de CO_2 marseillais.

L'advection joue également un rôle fondamental sur la variabilité des concentrations mesurées à Marseille et sur l'amplitude du panache de CO_2 marseillais issu des émissions

locales. Cependant, les vitesses de vents enregistrées à la station actuelle de Marseille Longchamp à 5 m au-dessus du sol sont fortement impactées par la canopée urbaine, la présence d'arbres et de bâtiments autour de la station et sont donc systématiquement faibles. Or, les vitesses de vents sont cruciales pour distinguer les différents vents qui soufflent à Marseille. En effet, le régime de vents est complexe dans la région avec l'existence de vents synoptiques forts comme le mistral et les vents d'est mais aussi des vents locaux (brises de mer et de terre) qui peuvent se superposer avec les vents synoptiques ou au contraire s'annuler entre eux. Caractériser les vents à Marseille de manière précise en utilisant plusieurs stations s'avère complexe car plusieurs régimes de vents existent et peuvent cohabiter dans la région. Chaque station possède des caractéristiques (topographiques, environnementales...) et une représentativité propre qui rendent fastidieux une caractérisation à fine échelle temporelle des vents à Marseille. Ainsi, afin de mieux quantifier le rôle de l'advection sur les concentrations de CO_2 et des traceurs d'émissions, l'installation d'une nouvelle station de mesures météorologiques permettant de mieux caractériser la direction et la vitesse du vents au-dessus de Marseille est prévue d'ici l'été 2023 sur le toit d'un bâtiment de l'université Aix-Marseille à proximité de la station de Longchamp : les capteurs de mesures seront exposés aux masses d'air sans obstacle sur plusieurs kilomètres alentour. La caractérisation des vents à Marseille et l'exploitation à fine échelle des séries temporelles de CO_2 et NOx disponibles depuis 2016 à Marseille Longchamp pourrait permettre la définition de rapports d'émissions NOx/CO_2 pour chaque régime de vent et ainsi dérivée une série temporelle longue et continue du CO_2 fossile à partir des séries temporelles de NOx.

La coévolution du CO_2 et des espèces co-émises mesurées à Marseille Longchamp, ainsi que l'étude conjointe du CO et du CO_2 à l'OHP, ont montré leur efficacité pour identifier et isoler les émissions anthropiques. L'installation d'un analyseur de CO à Marseille Longchamp dont les caractéristiques permettront de capter la variabilité atmosphérique de cette espèce sera nécessaire pour mieux contraindre les émissions anthropiques de CO_2.

Par ailleurs, la variabilité du CO_2 est également modulée par les flux biosphériques. Identifiés à nos latitudes comme faibles en hiver, les flux biosphériques ne seraient pas forcément nuls à Marseille à cette saison et ils ne sont pas négligeables à l'échelle de la région comme l'a montré l'étude des mesures prises à l'OHP. Une meilleure connaissance des flux biosphériques à Marseille est nécessaire et pourrait être menée par une campagne reposant sur l'utilisation de chambres à flux sur les pelouses et les feuilles des arbres, notamment dans le parc Longchamp situé juste à côté de la station. Par ailleurs, une meilleure caractérisation du type de plantes présentes à Marseille et dans la région serait nécessaire afin d'améliorer la précision de la signature ^{13}C biosphérique. Enfin, une campagne dédiée à l'amélioration de la connaissance des signatures ^{13}C des sources fossiles liquides et gazeuses à Marseille sera menée dans le cadre du projet Région METHY-GREEN et du projet ITEM HYFLEX : ces données permettront de réduire les incertitudes des méthodes du Keeling plot et du Miller-Tans plot qui ont été utilisées dans ces travaux pour quantifier les contributions relatives des différentes sources fossiles au panache de CO_2 marseillais.

Enfin une campagne de mesure similaire à celle exploitée dans cette étude a été réalisée en juin 2021. 36 échantillons ont été collectés à Marseille et à Fontblanche dont 8 échantillons sur le port de Marseille avec pour objectifs la caractérisation des sources anthropiques en été notamment celles liées aux bateaux. La crise du COVID-19 ayant entrainé des retards, les analyses de la première campagne n'ont pas pu être complètement exploitées. Malgré des flux biosphériques plus importants en été, il sera intéressant d'analyser ces données pour tenter de caractériser les flux modernes et fossiles en été, et de comparer les contributions du gaz et du liquide mais aussi les contributions fossiles et modernes au panache de CO_2 à Marseille en été et en hiver.

Pour finir, ces résultats novateurs sont basés sur plusieurs jeux de données atmosphériques, dont certains ont été collectés spécifiquement pour mener ces travaux. Ils ont apporté de nouvelles connaissances sur la variabilité du CO_2 dans l'atmosphère régionale et celle de Marseille, et une première caractérisation des sources de CO_2 menant à la formation du panache de CO_2 marseillais indépendamment de l'inventaire d'émissions d'ATMOSUD. Le projet ANR COol-AMmetropolis qui a soutenu en partie ces travaux, vise à produire des scénarios de réduction des émissions de CO_2 de la Métropole d'Aix-Marseille-Provence et certaines zones de celle-ci, dont la ville de Marseille. Les résultats obtenus dans ces travaux de thèse ainsi que les jeux de données produits serviront à estimer les performances du modèle de transport atmosphérique MESO-NH utilisé dans ce projet.

Bibliographie

1.

Abdellah, I., Yacine, K., Hadidi, N., Merabet, H., Hentabli, M., 2022. Prediction of the concentrations of PM1, PM2.5, PM4, and PM10 by using the hybrid dragonfly-SVM algorithm. Air Quality Atmosphere & Health.

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J.A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A.S.H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., Locoge, N., 2014. Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin, and importance for SOA formation. Atmospheric Chemistry and Physics 14, 10439–10464. https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014

Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M.J., Reid, J.S., Karl, T., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., 2011. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 4039–4072. https://doi.org/10,5194/acp-11-4039-2011

Al-Anzi, B., Abusam, A., Khan, A.-R., 2016. Evaluation of temporal variations in ambient air quality at Jahra using multivariate techniques. Environmental Technology & Innovation 5, 225–232. https://doi.org/10,1016/j.eti.2016.04.003

Alava, J.J., Singh, G.G., 2020. Plummeting air pollution and CO2 emissions during the COVID-19 pandemic: Lesson learned and future equity concerns of post-COVID recovery (preprint). Public Health. https://doi.org/10,1002/essoar.10503983.1

Alexiou, D., Kokkalis, P., Papayannis, A., Rocadenbosch, F., Argyrouli, A., Tsaknakis, G., Tzanis, C.G., 2018. Planetary boundary layer height variability over athens, greece, based on the synergy of raman lidar and radiosonde data: Application of the kalman filter and other techniques (2011-2016). EPJ Web Conf. 176, 06007. https://doi.org/10,1051/epjconf/201817606007

Al-Shalan, A., Lowry, D., Fisher, R.E., Nisbet, E.G., Zazzeri, G., Al-Sarawi, M., France, J.L., 2022. Methane emissions in Kuwait: Plume identification, isotopic characterisation, and inventory verification. Atmospheric Environment 268, 118763. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2021.118763

Al-Taani, A.A., Howari, F.M., Nazzal, Y., Yousef, A., 2017. Seasonal impact to air qualities in industrial areas of the Arabian Gulf region. Environmental Engineering Research 23, 143–149. https://doi.org/10,4491/eer.2017.153

Ambade, B., Sankar, T.K., Kumar, A., Gautam, A.S., Gautam, S., 2021. COVID-19 lockdowns reduce the Black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons of the Asian atmosphere:

source apportionment and health hazard evaluation. Environ Dev Sustain 23, 12252–12271. https://doi.org/10,1007/s10668-020-01167-1

Ammoura, L., 2015. Vers une quantification des secteurs d'émission de CO2 de l'agglomération parisienne (PhD Thesis). Université Paris-Saclay.

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Petit, J.-E., Perrussel, O., Bonnaire, N., Sciare, J., Chevallier, F., 2014. Atmospheric measurements of ratios between CO 2 and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity. Atmos. Chem. Phys. 14, 12871–12882. https://doi.org/10,5194/acp-14-12871-2014

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Vogel, F., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y., Chevallier, F., 2016. Exploiting stagnant conditions to derive robust emission ratio estimates for CO 2, CO, and volatile organic compounds in Paris. Atmos. Chem. Phys. 16, 15653–15664. https://doi.org/10,5194/acp-16-15653-2016

Ammoura, L., Xueref-Remy, I., Vogel, F., Gros, V., Baudic, A., Bonsang, B., Delmotte, M., Té, Y., Chevallier, F., 2015. A new method for estimating emission ratios in the urban atmosphere: examples of ratios to CO 2, CO, and volatile organic compounds in Paris. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 15, 23587–23612. https://doi.org/10,5194/acpd-15-23587-2015

Analysis of atmospheric CO2 variability in the Marseille city area and the north-west Mediterranean basin at different time scales | Elsevier Enhanced Reader [WWW Document], n.d. https://doi.org/10,1016/j.aeaoa.2023.100208

Apadula, F., Cassardo, C., Ferrarese, S., Heltai, D., Lanza, A., 2019. Thirty Years of Atmospheric CO2 Observations at the Plateau Rosa Station, Italy. Atmosphere 10, 418. https://doi.org/10,3390/atmos10070418

Araizaga, A.E., Mancilla, Y., Mendoza, A., 2013. Volatile organic compound emissions from light-duty vehicles in Monterrey, Mexico: a tunnel study.

Arias-Ortiz, A., Serrano, O., Masqué, P., Lavery, P.S., Mueller, U., Kendrick, G.A., Rozaimi, M., Esteban, A., Fourqurean, J.W., Marbà, N., Mateo, M.A., Murray, K., Rule, M.J., Duarte, C.M., 2018. A marine heatwave drives massive losses from the world's largest seagrass carbon stocks. Nature Clim Change 8, 338–344. https://doi.org/10,1038/s41558-018-0096-y

Artuso, F., Chamard, P., Piacentino, S., Sferlazzo, D.M., De Silvestri, L., di Sarra, A., Meloni, D., Monteleone, F., 2009. Influence of transport and trends in atmospheric CO2 at Lampedusa. Atmospheric Environment 43, 3044–3051. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2009.03.027

Augustin, P., Billet, S., Crumeyrolle, S., Deboudt, K., Dieudonné, E., Flament, P., Fourmentin, M., Guilbaud, S., Hanoune, B., Landkocz, Y., Méausoone, C., Roy, S., Schmitt, F.G., Sentchev, A., Sokolov, A., 2020. Impact of Sea Breeze Dynamics on Atmospheric Pollutants and Their Toxicity in Industrial and Urban Coastal Environments. Remote Sensing 12, 648. https://doi.org/10,3390/rs12040648

Badol, C., 2005. Caracterisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphere urbaine sous influence industrielle : de Videntijication a la contribution des sources.

Badol, C., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.-C., 2008. Using a source–receptor approach to characterise VOC behaviour in à French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data cette acquisition and qualitative data analysis of the

data set. Science of The Total Environment 389, 441–452. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2007.09.003

Bakkaloglu, S., Lowry, D., Fisher, R.E., Menoud, M., Lanoisellé, M., Chen, H., Röckmann, T., Nisbet, E.G., 2022. Stable isotopic signatures of methane from waste sources through atmospheric measurements. Atmospheric Environment 276, 119021.

Bakwin, Peter S, Tans, P.P., Hurst, D.F., Zhao, C., 1998. Measurements of carbon dioxide on very tall towers: results of the NOAA/CMDL program 15.

Bakwin, Peter S., Tans, P.P., White, J.W.C., Andres, R.J., 1998. Determination of the isotopic (13 C/ 12 C) discrimination by terrestrial biology from a global network of observations. Global Biogeochem. Cycles 12, 555–562. https://doi.org/10,1029/98GB02265

Ballantyne, A.P., Miller, J.B., Tans, P.P., 2010. Apparent seasonal cycle in isotopic discrimination of carbon in the atmosphere and biosphere due to vapor pressure deficit. Global Biogeochemical Cycles 24. https://doi.org/10,1029/2009GB003623

Barcza, Z., Kern, A., Haszpra, L., Kljun, N., 2009. Spatial representativeness of tall tower eddy covariance measurements using remote sensing and footprint analysis. Agricultural and Forest Meteorology 149, 795–807. https://doi.org/10,1016/j.agrformet.2008.10,021

Bares, R., Lin, J.C., Hoch, S.W., Baasandorj, M., Mendoza, D.L., Fasoli, B., Mitchell, L., Catharine, D., Stephens, B.B., 2018. The Wintertime Covariation of CO2 and Criteria Pollutants in an Urban Valley of the Western United States. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 123, 2684–2703. https://doi.org/10,1002/2017JD027917

Barlow, J.M., Palmer, P.I., Bruhwiler, L.M., Tans, P., 2015. Analysis of CO₂ mole fraction data: first evidence of large-scale changes in CO₂ uptake at high northern latitudes. Atmos. Chem. Phys. 15, 13739–13758. https://doi.org/10,5194/acp-15-13739-2015

Bastin, S., Drobinski, P., 2006. Sea-breeze-induced mass transport over complex terrain in south-eastern France: A case-study. Q. J. R. Meteorol. Soc. 132, 405–423. https://doi.org/10,1256/qj.04.111

Bastin, S., Drobinski, P., Guénard, V., Caccia, J.-L., Campistron, B., Dabas, A.M., Delville, P., Reitebuch, O., Werner, C., 2006. On the Interaction between Sea Breeze and Summer Mistral at the Exit of the Rhône Valley. Mon. Wea. Rev. 134, 1647–1668. https://doi.org/10,1175/MWR3116.1

Basu, S., Lehman, S.J., Miller, J.B., Andrews, A.E., Sweeney, C., Gurney, K.R., Xu, X., Southon, J., Tans, P.P., 2020. Estimating US fossil fuel CO2 emissions from measurements of 14C in atmospheric CO2. PNAS 117, 13300–13307. https://doi.org/10,1073/pnas.1919032117

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., Bonsang, B., 2016. Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France). Atmos. Chem. Phys. 16, 11961–11989. https://doi.org/10,5194/acp-16-11961-2016

Belikov, D., Arshinov, M., Belan, B., Davydov, D., Fofonov, A., Sasakawa, M., Machida, T., 2019. Analysis of the Diurnal, Weekly, and Seasonal Cycles and Annual Trends in Atmospheric CO2 and CH4 at Tower Network in Siberia from 2005 to 2016. Atmosphere 10, 689. https://doi.org/10,3390/atmos10110689

Belviso, S., Reiter, I., Loubet, B., Gros, V., Lathière, J., Montagne, D., Delmotte, M., Ramonet, M., Kalogridis, C., Lebegue, B., Bonnaire, N., Kazan, V., Gauquelin, T., Fernandez, C., Genty, B., 2016. A top-down approach of surface carbonyl sulfide exchange by a Mediterranean oak forest ecosystem in southern France. Atmos. Chem. Phys. 16.

Bereiter, B., Eggleston, S., Schmitt, J., Nehrbass-Ahles, C., Stocker, T.F., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Chappellaz, J., 2015. Revision of the EPICA Dome C CO2 record from 800 to 600 kyr before present. Geophysical Research Letters 42, 542–549. https://doi.org/10,1002/2014GL061957

Berezina, E., Moiseenko, K., Skorokhod, A., Pankratova, N.V., Belikov, I., Belousov, V., Elansky, N.F., 2020. Impact of VOCs and NOx on Ozone Formation in Moscow. Atmosphere 11, 1262. https://doi.org/10,3390/atmos11111262

Bergamaschi, P., Karstens, U., Manning, A.J., Saunois, M., Tsuruta, A., Berchet, A., Vermeulen, A.T., Arnold, T., Janssens-Maenhout, G., Hammer, S., Levin, I., Schmidt, M., Ramonet, M., Lopez, M., Lavric, J., Aalto, T., Chen, H., Feist, D.G., Gerbig, C., Haszpra, L., Hermansen, O., Manca, G., Moncrieff, J., Meinhardt, F., Necki, J., Galkowski, M., O'Doherty, S., Paramonova, N., Scheeren, H.A., Steinbacher, M., Dlugokencky, E., 2018. Inverse modelling of European CH< sub>4</sub> emissions during 2006–2012 using different inverse models and reassessed atmospheric observations. Atmos. Chem. Phys. 18, 901–920. https://doi.org/10,5194/acp-18-901-2018

Bergamaschi, P., Krol, M., Meirink, J.F., Dentener, F., Segers, A., van Aardenne, J., Monni, S., Vermeulen, A.T., Schmidt, M., Ramonet, M., Yver, C., Meinhardt, F., Nisbet, E.G., Fisher, R.E., O'Doherty, S., Dlugokencky, E.J., 2010. Inverse modeling of European CH $_4$ emissions 2001–2006. J. Geophys. Res. 115, D22309. https://doi.org/10,1029/2010JD014180

Berhanu, T.A., Satar, E., Schanda, R., Nyfeler, P., Moret, H., Brunner, D., Oney, B., Leuenberger, M., 2016. Measurements of greenhouse gases at Beromünster tall-tower station in Switzerland. Atmos. Meas. Tech. 9, 2603–2614. https://doi.org/10,5194/amt-9-2603-2016

Berhanu, T.A., Szidat, S., Brunner, D., Satar, E., Schanda, R., Nyfeler, P., Battaglia, M., Steinbacher, M., Hammer, S., Leuenberger, M., 2017. Estimation of the fossil fuel component in atmospheric CO< sub>2</sub> based on radiocarbon measurements at the Beromünster tall tower, Switzerland. Atmos. Chem. Phys. 17, 10753–10766. https://doi.org/10,5194/acp-17-10753-2017

Betts, R.A., Jones, C.D., Knight, Jeff.R., Keeling, Ralph.F., Kennedy, John.J., Wiltshire, A.J., Andrew, R.M., Aragão, L.E.O.C., 2018. A successful prediction of the record CO $_2$ rise associated with the 2015/2016 El Niño. Phil. Trans. R. Soc. B 373, 20170301. https://doi.org/10,1098/rstb.2017.0301

Bishop, G.A., Stedman, D.H., 2008. A Decade of On-road Emissions Measurements. Environ. Sci. Technol. 42, 1651–1656. https://doi.org/10,1021/es702413b

Boden, T.A., Andres, R.J., Marland, G., 2016. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions (1751 - 2013) (V. 2016). Environmental System Science Data Infrastructure for a Virtual Ecosystem (ESS-DIVE) (United States); Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). https://doi.org/10,3334/CDIAC/00001_V2016

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

Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J.B., Dlugokencky, E.J., Hauglustaine, D.A., Prigent, C., Van der Werf, G.R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R.L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L.P., Tyler, S.C., White, J., 2006. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. Nature 443, 439–443. https://doi.org/10.1038/nature05132

Bousquet, P., Gaudry, A., Ciais, P., Kazan, V., Monfray, P., Simmonds, P.G., Jennings, S.G., O'Connor, T.C., 1996. Atmospheric CO2 concentration variations recorded at Mace Head, Ireland, from 1992 to 1994. Physics and Chemistry of the Earth 21, 477–481. https://doi.org/10.1016/S0079-1946(97)81145-7

Bréon, F.M., Broquet, G., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Remy, I., Ramonet, M., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Perrussel, O., Ciais, P., 2015. An attempt at estimating Paris area CO 2 emissions from atmospheric concentration measurements. Atmos. Chem. Phys. 15, 1707–1724. https://doi.org/10.5194/acp-15-1707-2015

Breuer, J.L., Samsun, R.C., Peters, R., Stolten, D., 2020. The impact of diesel vehicles on NOx and PM10 emissions from road transport in urban morphological zones: A case study in North Rhine-Westphalia, Germany. Science of The Total Environment 727, 138583. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138583

Cai, M., Ren, Y., Gibilisco, R.G., Grosselin, B., McGillen, M.R., Xue, C., Mellouki, A., Daële, V., 2021. Ambient BTEX Concentrations during the COVID-19 Lockdown in a Peri-Urban Environment (Orléans, France). Atmosphere 13, 10. https://doi.org/10.3390/atmos13010010

Carpenter, L.J., Liss, P.S., 2000. On temperate sources of bromoform and other reactive organic bromine gases. J. Geophys. Res. 105, 20539–20547. https://doi.org/10.1029/2000JD900242

Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. openair — An R package for air quality data analysis. Environmental Modelling & Software 27–28, 52–61. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008

Cerling, T.E., Harris, J.M., Ambrose, S.H., Leakey, M.G., Solounias, N., 1997. Dietary and environmental reconstruction with stable isotope analyses of herbivore tooth enamel from the Miocene locality of Fort Ternan, Kenya. Journal of Human Evolution 33, 635–650. https://doi.org/10.1006/jhev.1997.0151

Cernusak, L.A., Ubierna, N., Winter, K., Holtum, J.A.M., Marshall, J.D., Farquhar, G.D., 2013. Environmental and physiological determinants of carbon isotope discrimination in terrestrial plants. New Phytologist 200, 950–965. https://doi.org/10.1111/nph.12423

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. Atmos. Chem. Phys. 21, 7293–7319. https://doi.org/10,5194/acp-21-7293-2021

Chen, H., Winderlich, J., Gerbig, C., Hoefer, A., Rella, C.W., Crosson, E.R., Van Pelt, A.D., Steinbach, J., Kolle, O., Beck, V., Daube, B.C., Gottlieb, E.W., Chow, V.Y., Santoni, G.W., Wofsy, S.C., 2010. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. Atmos. Meas. Tech. 3, 375–386. https://doi.org/10,5194/amt-3-375-2010

Chevalier, A., Gheusi, F., Attié, J.-L., Delmas, R., Zbinden, R., Athier, G., Cousin, J.-M., 2008. Carbon monoxide observations from ground stations in France and Europe and long trends in the free troposphere. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 8, 3313–3356. https://doi.org/10,5194/acpd-8-3313-2008

Chiffres clés de l'énergie - Édition 2021 [WWW Document], n.d. . Données et études statistiques pour le changement climatique, l'énergie, l'environnement, le logement, et les transports. URL https://statistiques.developpement-durable.gouv.fr/chiffres-cles-de-lenergie-edition-2021 (accessed 4.7.23).

Chirico, R., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A.S.H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., Baltensperger, U., 2010. Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 11545–11563. https://doi.org/10,5194/acp-10-11545-2010

Cirino, G., Brito, J., Barbosa, H.M.J., Rizzo, L.V., Tunved, P., de Sá, S.S., Jimenez, J.L., Palm, B.B., Carbone, S., Lavric, J.V., Souza, R.A.F., Wolff, S., Walter, D., Tota, J., Oliveira, M.B.L., Martin, S.T., Artaxo, P., 2018. Observations of Manaus urban plume evolution and interaction with biogenic emissions in GoAmazon 2014/5. Atmospheric Environment 191, 513–524. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2018.08.031

Clark-Thorne, S.T., Yapp, C.J., 2003. Stable carbon isotope constraints on mixing and mass balance of CO2 in an urban atmosphere: Dallas metropolitan area, Texas, USA. Applied Geochemistry 18, 75–95. https://doi.org/10,1016/S0883-2927(02)00054-9

Contini, D., Belosi, F., Gambaro, A., Cesari, D., Stortini, A.M., Bove, M.C., 2012. Comparison of PM10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources. Journal of Environmental Sciences 24, 1954–1965. https://doi.org/10,1016/S1001-0742(11)61027-9

Conway, T.J., Steele, L.P., Novelli, P.C., 1993. Correlations among atmospheric CO2, CH4 and CO in the Arctic, March 1989. Atmospheric Environment. Part A. General Topics 27, 2881–2894. https://doi.org/10,1016/0960-1686(93)90319-T

Cros, B., Durand, P., Cachier, H., Drobinski, Ph., Fréjafon, E., Kottmeier, C., Perros, P.E., Peuch, V.-H., Ponche, J.-L., Robin, D., Saïd, F., Toupance, G., Wortham, H., 2004. The ESCOMPTE program: an overview. Atmospheric Research 69, 241–279. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2003.05.001

Crosson, E., 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. Applied Physics B 92, 403–408.

Curcoll, R., Camarero, L., Bacardit, M., Àgueda, A., Grossi, C., Gacia, E., Font, A., Morguí, J.-A., 2019. Atmospheric Carbon Dioxide variability at Aigüestortes, Central Pyrenees, Spain. Reg Environ Change 19, 313–324. https://doi.org/10,1007/s10113-018-1443-2

Das, O., Wang, Y., Hsieh, Y.-P., 2010. Chemical and carbon isotopic characteristics of ash and smoke derived from burning of C3 and C4 grasses. Organic Geochemistry 41, 263–269. https://doi.org/10,1016/j.orggeochem.2009.11.001

Delmas, R.J., Ascencio, J.-M., Legrand, M., 1980. Polar ice evidence that atmospheric CO2 20,000yr BP was 50% of present 284, 3.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J., 1998. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. Atmospheric Environment 32, 2429–2441. https://doi.org/10,1016/S1352-2310(98)00053-3

Deventer, M.J., El-Madany, T., Griessbaum, F., Klemm, O., 2015. One-year measurement of size-resolved particle fluxes in an urban area. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 67, 25531. https://doi.org/10,3402/tellusb.v67.25531

Ding, J., Huang, W., Zhao, J., Li, L., Xiong, G., Jiang, C., Ye, D., Li, D., Wang, J., Yu, J., Liu, R., 2022. Characteristics and source origins of carbonaceous aerosol in fine particulate matter in a megacity, Sichuan Basin, southwestern China. Atmospheric Pollution Research 13, 101266. https://doi.org/10,1016/j.apr.2021.101266

Ding, P., Shen, C.D., Yi, W.X., Wang, N., Ding, X.F., Fu, D.P., Liu, K.X., 2013. Fossil-Fuel-Derived CO_2 Contribution to the Urban Atmosphere in Guangzhou, South China, Estimated by $^{14}CO_2$ Observation, 2010–2011. Radiocarbon 55, 791–803. https://doi.org/10,1017/S0033822200057957

Ding, P., Shen, C.D., Yi, W.X., Wang, N., Ding, X.F., Fu, D.P., Liu, K.X., n.d. FOSSIL-FUEL-DERIVED CO2 CONTRIBUTION TO THE URBAN ATMOSPHERE IN GUANGZHOU, SOUTH CHINA, ESTIMATED BY 14CO2 OBSERVATION, 2010–201 13.

Djuricin, S., Pataki, D.E., Xu, X., 2010. A comparison of tracer methods for quantifying CO_2 sources in an urban region. J. Geophys. Res. 115, D11303. https://doi.org/10,1029/2009JD012236

Drobinski, P., Bastin, S., Dabas, A., Delville, P., Reitebuch, O., 2006. Variability of three-dimensional sea breeze structure in southern France: observations and evaluation of empirical scaling laws. Ann. Geophys. 24, 1783–1799. https://doi.org/10,5194/angeo-24-1783-2006

Drobinski, P., Bastin, S., Guenard, V., Caccia, J.-L., Dabas, A.M., Delville, P., Protat, A., Reitebuch, O., Werner, C., 2005. Summer mistral at the exit of the Rhône valley. Q. J. R. Meteorol. Soc. 131, 353–375. https://doi.org/10,1256/qj.04.63

Drobinski, P., Flamant, C., Dusek, J., Flamant, P.H., Pelon, J., 2001. Observational Evidence and Modelling of An Internal Hydraulic Jump at The Atmospheric Boundary-Layer Top During a Tramontane Event. Boundary-Layer Meteorology 98, 497–515. https://doi.org/10,1023/A:1018751311924

Dufresne, M., 2022. Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille (These de doctorat). Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai.

Duren, R.M., Miller, C.E., 2012. Measuring the carbon emissions of megacities. Nature Clim Change 2, 560–562. https://doi.org/10.1038/nclimate1629

Ehleringer, J.R., Cerling, T.E., Helliker, B.R., 1997. C 4 photosynthesis, atmospheric CO 2, and climate. Oecologia 112, 285–299. https://doi.org/10.1007/s004420050311

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A., Jaffrezo, J.-L., 2011. Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. Atmos. Chem. Phys. 11, 2059–2079. https://doi.org/10.5194/acp-11-2059-2011

Evangeliou, N., Platt, S.M., Eckhardt, S., Lund Myhre, C., Laj, P., Alados-Arboledas, L., Backman, J., Brem, B.T., Fiebig, M., Flentje, H., Marinoni, A., Pandolfi, M., Yus-Dìez, J., Prats, N., Putaud, J.P., Sellegri, K., Sorribas, M., Eleftheriadis, K., Vratolis, S., Wiedensohler, A., Stohl, A., 2021. Changes in black carbon emissions over Europe due to COVID-19 lockdowns. Atmospheric Chemistry and Physics 21, 2675–2692. https://doi.org/10.5194/acp-21-2675-2021

Fahrni, S.M., Southon, J.R., Santos, G.M., Palstra, S.W.L., Meijer, H.A.J., Xu, X., 2017. Reassessment of the 13C/12C and 14C/12C isotopic fractionation ratio and its impact on high-precision radiocarbon dating. Geochimica et Cosmochimica Acta 213, 330–345. https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.038

Fassbinder, J.J., 2010. Tracing the flow of carbon through ecosystems using stable isotope techniques.

Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastroianni, D., Deck, B., 1999. Ice Core Records of Atmospheric CO 2 Around the Last Three Glacial Terminations. Science 283, 1712–1714. https://doi.org/10.1126/science.283.5408.1712

Flaounas, E., Coll, I., Armengaud, A., Schmechtig, C., 2009. The representation of dust transport and missing urban sources as major issues for the simulation of PM episodes in a Mediterranean area. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 8091–8101.

Foret, G., Michoud, V., Kotthaus, S., Petit, J.-E., Baudic, A., Siour, G., Kim, Y., Doussin, J.-F., Dupont, J.-C., Formenti, P., Gaimoz, C., Ghersi, V., Gratien, A., Gros, V., Jaffrezo, J.-L., Haeffelin, M., Kreitz, M., Ravetta, F., Sartelet, K., Simon, L., Té, Y., Uzu, G., Zhang, S., Favez, O., Beekmann, M., 2022. The December 2016 extreme weather and particulate matter pollution episode in the Paris region (France). Atmospheric Environment 291, 119386. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119386

Fortems-Cheiney, A., Broquet, G., Pison, I., Saunois, M., Potier, E., Berchet, A., Dufour, G., Siour, G., Denier van der Gon, H., Dellaert, S.N.C., Boersma, K.F., 2021. Analysis of the Anthropogenic and Biogenic NOx Emissions Over 2008–2017: Assessment of the Trends in the 30 Most Populated Urban Areas in Europe. Geophysical Research Letters 48, e2020GL092206. https://doi.org/10.1029/2020GL092206

Friedlingstein, P., Jones, M.W., O'Sullivan, M., Andrew, R.M., Bakker, D.C.E., Hauck, J., Le Quéré, C., Peters, G.P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Canadell, J.G., Ciais, P., Jackson, R.B., Alin, S.R., Anthoni, P., Bates, N.R., Becker, M., Bellouin, N., Bopp, L., Chau, T.T.T., Chevallier, F., Chini, L.P., Cronin, M., Currie, K.I., Decharme, B., Djeutchouang, L.M., Dou, X., Evans, W., Feely, R.A., Feng, L., Gasser, T., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Grassi, G., Gregor, L., Gruber, N., Gürses, Ö., Harris, I., Houghton, R.A., Hurtt, G.C., Iida, Y., Ilyina, T., Luijkx, I.T., Jain, A., Jones, S.D., Kato, E., Kennedy, D., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J.I., Körtzinger, A.,

Landschützer, P., Lauvset, S.K., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, J., Marland, G., McGuire, P.C., Melton, J.R., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., Ono, T., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Rosan, T.M., Schwinger, J., Schwingshackl, C., Séférian, R., Sutton, A.J., Sweeney, C., Tanhua, T., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F., van der Werf, G.R., Vuichard, N., Wada, C., Wanninkhof, R., Watson, A.J., Willis, D., Wiltshire, A.J., Yuan, W., Yue, C., Yue, X., Zaehle, S., Zeng, J., 2022. Global Carbon Budget 2021. Earth Syst. Sci. Data 14, 1917–2005. https://doi.org/10,5194/essd-14-1917-2022

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Sciare, J., 2011. Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation. Environ. Chem. 8, 91. https://doi.org/10,1071/EN10067

Gamnitzer, U., Karstens, U., Kromer, B., Neubert, R.E.M., Meijer, H.A.J., Schroeder, H., Levin, I., 2006. Carbon monoxide: A quantitative tracer for fossil fuel CO2? Journal of Geophysical Research: Atmospheres 111. https://doi.org/10,1029/2005JD006966

Gao, Y., Lee, X., Liu, S., Hu, N., Wei, X., Hu, C., Liu, C., Zhang, Z., Yang, Y., 2018. Spatiotemporal variability of the near-surface CO2 concentration across an industrial-urban-rural transect, Nanjing, China. Science of The Total Environment 631–632, 1192–1200. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2018.03.126

Garratt, J.R., 1994. Review: the atmospheric boundary layer. Earth-Science Reviews 37, 89–134. https://doi.org/10,1016/0012-8252(94)90026-4

Gioli, B., Toscano, P., Lugato, E., Matese, A., Miglietta, F., Zaldei, A., Vaccari, F.P., 2012. Methane and carbon dioxide fluxes and source partitioning in urban areas: The case study of Florence, Italy. Environmental Pollution 164, 125–131. https://doi.org/10,1016/j.envpol.2012.01.019

Girard, F., Vennetier, M., Guibal, F., Corona, C., Ouarmim, S., Herrero, A., 2012. Pinus halepensis Mill. crown development and fruiting declined with repeated drought in Mediterranean France. Eur J Forest Res 131, 919–931. https://doi.org/10,1007/s10342-011-0565-6

Gloor, M., Bakwin, P., Hurst, D., Lock, L., Draxler, R., Tans, P., 2001. What is the concentration footprint of a tall tower? J. Geophys. Res. 106, 17831–17840. https://doi.org/10,1029/2001JD900021

Goodsite, M.E., Hertel, O., Johnson, M.S., Jørgensen, N.R., 2021. Urban Air Quality: Sources and Concentrations, in: Goodsite, M.E., Johnson, M.S., Hertel, O. (Eds.), Air Pollution Sources, Statistics and Health Effects, Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series. Springer US, New York, NY, pp. 193–214. https://doi.org/10,1007/978-1-0716-0596-7_321

Górka, M., Lewicka-Szczebak, D., 2013. One-year spatial and temporal monitoring of concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO2 in a Wrocław (SW Poland) city area. Applied Geochemistry 35, 7–13. https://doi.org/10,1016/j.apgeochem.2013.05.010

Górka, M., Sauer, P.E., Lewicka-Szczebak, D., Jędrysek, M.-O., 2011. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO 2. Environmental Pollution 159, 294–301. https://doi.org/10,1016/j.envpol.2010,08.027

Górka-Kostrubiec, B., Dudzisz, K., 2022. Effect of COVID-19 pandemic restrictions on air pollution at a local scale in urban areas affected by high-intensity vehicle traffic in Poland. Acta Geophys. https://doi.org/10,1007/s11600-022-01005-0

Graven, H., Fischer, M.L., Lueker, T., Jeong, S., Guilderson, T.P., Keeling, R.F., Bambha, R., Brophy, K., Callahan, W., Cui, X., Frankenberg, C., Gurney, K.R., LaFranchi, B.W., Lehman, S.J., Michelsen, H., Miller, J.B., Newman, S., Paplawsky, W., Parazoo, N.C., Sloop, C., Walker, S.J., 2018. Assessing fossil fuel CO 2 emissions in California using atmospheric observations and models. Environ. Res. Lett. 13, 065007. https://doi.org/10,1088/1748-9326/aabd43

Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L.K., Wang, X., 2012. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. Geosci. Model Dev. 5, 1471–1492. https://doi.org/10,5194/gmd-5-1471-2012

Guha, T., Ghosh, P., 2010. Diurnal variation of atmospheric CO2 concentration and δ13C in an urban atmosphere during winter—role of the Nocturnal Boundary Layer. J Atmos Chem 65, 1–12. https://doi.org/10,1007/s10874-010-9178-6

Gulyaev, E., Antonov, K., Markelov, Y., Poddubny, V., Shchelkanov, A., Iurkov, I., 2022. Short-term effect of COVID-19 lockdowns on atmospheric CO2, CH4 and PM2.5 concentrations in urban environment. Int. J. Environ. Sci. Technol. https://doi.org/10,1007/s13762-022-04314-5

Gurney, K.R., Liang, J., O'Keeffe, D., Patarasuk, R., Hutchins, M., Huang, J., Rao, P., Song, Y., 2019. Comparison of Global Downscaled Versus Bottom-Up Fossil Fuel CO 2 Emissions at the Urban Scale in Four U.S. Urban Areas. J. Geophys. Res. Atmos. 124, 2823–2840. https://doi.org/10,1029/2018JD028859

Halliday, H.S., DiGangi, J.P., Choi, Y., Diskin, G.S., Pusede, S.E., Rana, M., Nowak, J.B., Knote, C., Ren, X., He, H., Dickerson, R.R., Li, Z., 2019. Using Short-Term CO/CO 2 Ratios to Assess Air Mass Differences Over the Korean Peninsula During KORUS-AQ. J. Geophys. Res. Atmos. 124, 10951–10972. https://doi.org/10,1029/2018JD029697

Hao, J., Wu, Y., Fu, L., He, D., He, K., 2001. Source Contributions to Ambient Concentrations of Co and NOx in the Urban Area of Beijing. Journal of Environmental Science and Health, Part A 36, 215–228. https://doi.org/10,1081/ESE-100102619

Hasan Shahariar, G.M., Sajjad, M., Suara, K.A., Jahirul, M.I., Chu-Van, T., Ristovski, Z., Brown, R.J., Bodisco, T.A., 2022. On-road CO2 and NOx emissions of a diesel vehicle in urban traffic. Transportation Research Part D: Transport and Environment 107, 103326. https://doi.org/10,1016/j.trd.2022.103326

Haszpra, L., Barcza, Z., Bakwin, P.S., Berger, B.W., Davis, K.J., Weidinger, T., 2001. Measuring system for the long-term monitoring of biosphere/atmosphere exchange of carbon dioxide. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 106, 3057–3069.

Haszpra, L., Barcza, Z., Haszpra, T., Pátkai, Z., Davis, K.J., 2015. How well do tall-tower measurements characterize the CO_2 mole fraction distribution in the planetary boundary layer? Atmospheric Measurement Techniques 8, 1657–1671. https://doi.org/10,5194/amt-8-1657-2015

Healy, R.M., Sciare, J., Poulain, L., Kamili, K., Merkel, M., Müller, T., Wiedensohler, A., Eckhardt, S., Stohl, A., Sarda-Estève, R., McGillicuddy, E., O'Connor, I.P., Sodeau, J.R., Wenger, J.C.,

2012. Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a European megacity: Paris. Atmospheric Chemistry and Physics 12, 1681–1700. https://doi.org/10,5194/acp-12-1681-2012

Healy, R.M., Sofowote, U., Su, Y., Debosz, J., Noble, M., Jeong, C.-H., Wang, J.M., Hilker, N., Evans, G.J., Doerksen, G., Jones, K., Munoz, A., 2017. Ambient measurements and source apportionment of fossil fuel and biomass burning black carbon in Ontario. Atmospheric Environment 161, 34–47. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2017.04.034

Helfter, C., Famulari, D., Phillips, G.J., Barlow, J.F., Wood, C.R., Grimmond, C.S.B., Nemitz, E., 2011. Controls of carbon dioxide concentrations and fluxes above central London. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 1913–1928. https://doi.org/10,5194/acp-11-1913-2011

Helfter, C., Tremper, A.H., Halios, C.H., Kotthaus, S., Bjorkegren, A., Grimmond, C.S.B., Barlow, J.F., Nemitz, E., 2016. Spatial and temporal variability of urban fluxes of methane, carbon monoxide and carbon dioxide above London, UK. Atmospheric Chemistry and Physics 16, 10543–10557. https://doi.org/10,5194/acp-16-10543-2016

Helin, A., Niemi, J.V., Virkkula, A., Pirjola, L., Teinilä, K., Backman, J., Aurela, M., Saarikoski, S., Rönkkö, T., Asmi, E., Timonen, H., 2018. Characteristics and source apportionment of black carbon in the Helsinki metropolitan area, Finland. Atmospheric Environment 190, 87–98. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2018.07.022

Herich, H., Hueglin, C., Buchmann, B., 2011. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland. Atmos. Meas. Tech. 4, 1409–1420. https://doi.org/10,5194/amt-4-1409-2011

Hirdman, D., Burkhart, J.F., Sodemann, H., Eckhardt, S., Jefferson, A., Quinn, P.K., Sharma, S., Ström, J., Stohl, A., 2010. Long-term trends of black carbon and sulphate aerosol in the Arctic: changes in atmospheric transport and source region emissions. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 9351–9368. https://doi.org/10,5194/acp-10-9351-2010

Hoekman, S.K., Robbins, C., 2012. Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. Fuel Processing Technology 96, 237–249. https://doi.org/10,1016/j.fuproc.2011.12.036

Hofman, J., Staelens, J., Cordell, R., Stroobants, C., Zikova, N., Hama, S.M.L., Wyche, K.P., Kos, G.P.A., Van Der Zee, S., Smallbone, K.L., Weijers, E.P., Monks, P.S., Roekens, E., 2016. Ultrafine particles in four European urban environments: Results from a new continuous long-term monitoring network. Atmospheric Environment 136, 68–81. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2016.04.010

Hong, Y.-J., Jeng, H.A., Gau, Y.-Y., Lin, C., Lee, I.-L., 2006. Distribution Of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Kaohsiung, Taiwan. Environ Monit Assess 119, 43–56. https://doi.org/10,1007/s10661-005-9003-x

Hoornweg, D., 2012. Cities and climate change: An urgent agenda. Sustainable low-carbon city development in China 3.

Hopke, P.K., Querol, X., 2022. Is Improved Vehicular NOx Control Leading to Increased Urban NH3 Emissions? Environ. Sci. Technol. 56, 11926–11927. https://doi.org/10,1021/acs.est.2c04996

Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V., Balachandran, S., 2008. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. Science of The Total Environment 392, 30–40. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2007.08.036

Hou, Y., Zhou, W., Cheng, P., Xiong, X., Du, H., Niu, Z., Yu, X., Fu, Y., Lu, X., 2020. 14C-AMS measurements in modern tree rings to trace local fossil fuel-derived CO2 in the greater Xi'an area, China. Science of The Total Environment 715, 136669. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2020,136669

Hsueh, D.Y., Krakauer, N.Y., Randerson, J.T., Xu, X., Trumbore, S.E., Southon, J.R., 2007. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO2 in surface air across North America. Geophysical Research Letters 34. https://doi.org/10,1029/2006GL027032

Huang, Xiaoxian, Wang, T., Talbot, R., Xie, M., Mao, H., Li, S., Zhuang, B., Yang, X., Fu, C., Zhu, J., Huang, Xing, Xu, R., 2015. Temporal characteristics of atmospheric CO2 in urban Nanjing, China. Atmospheric Research 153, 437–450. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2014.09.007

Hudda, N., Simon, M.C., Patton, A.P., Durant, J.L., 2020. Reductions in traffic-related black carbon and ultrafine particle number concentrations in an urban neighborhood during the COVID-19 pandemic. Science of The Total Environment 742, 140931. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2020,140931

Hui, L., Liu, X., Tan, Q., Feng, M., An, J., Qu, Y., Zhang, Y., Cheng, N., 2019. VOC characteristics, sources, and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China. Science of The Total Environment 650, 2624–2639. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2018.10,029

Ikemori, F., Nishimura, R., Saito, S., Akiyama, M., Yamamoto, S., Iijima, A., Sugata, S., 2021. Organic Molecular Tracers in PM2.5 at Urban Sites during Spring and Summer in Japan: Impact of Secondary Organic Aerosols on Water-Soluble Organic Carbon. Atmosphere 12, 579. https://doi.org/10,3390/atmos12050579

Integrated Global Greenhouse Gas Information System IG3IS | World Meteorological Organization [WWW Document], n.d. URL https://community.wmo.int/en/activity-areas/gaw/science-for-services/ig3is (accessed 4.7.23).

Ivakhov, V., Paramonova, N., Privalov, V., Zinchenko, A., Loskutova, M., Makshtas, A., Kustov, V., Laurila, T., Aurela, M., Asmi, E., 2019a. Atmospheric Concentration of Carbon Dioxide at Tiksi and Cape Baranov Stations in 2010–2017. Russian Meteorology and Hydrology 44, 291–299. https://doi.org/10,3103/S1068373919040095

Ivakhov, V., Paramonova, N., Privalov, V., Zinchenko, A., Loskutova, M., Makshtas, A., Kustov, V., Laurila, T., Aurela, M., Asmi, E., 2019b. Atmospheric Concentration of Carbon Dioxide at Tiksi and Cape Baranov Stations in 2010–2017. Russian Meteorology and Hydrology 44, 291–299. https://doi.org/10,3103/S1068373919040095

Jereb, B., Stopka, O., Skrúcaný, T., 2021. Methodology for Estimating the Effect of Traffic Flow Management on Fuel Consumption and CO2 Production: A Case Study of Celje, Slovenia. Energies 14, 1673. https://doi.org/10,3390/en14061673

Jiang, Z., Grosselin, B., Daële, V., Mellouki, A., Mu, Y., 2017. Seasonal and diurnal variations of BTEX compounds in the semi-urban environment of Orleans, France. Science of The Total Environment 574, 1659–1664. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2016.08.214

Jobson, B.T., Berkowitz, C.M., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Williams, E.J., Fesenfeld, F.C., Apel, E.C., Karl, T., Lonneman, W.A., Riemer, D., 2004. Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: Influence of the petrochemical industry. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 109. https://doi.org/10,1029/2004JD004887

Joffre, R., Ourcival, J.-M., Rambal, S., Rocheteau, A., 2003. The key-role of topsoil moisture on CO $_2$ efflux from a Mediterranean *Quercus ilex* forest. Ann. For. Sci. 60, 519–526. https://doi.org/10,1051/forest:2003045

Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years 317, 5.

Kawashima, H., Haneishi, Y., 2012. Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter on seasonal δ13C of elemental carbon in aerosols in Japan. Atmospheric Environment 46, 568–579. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2011.05.015

Keeling, C.D., 1979. The Suess effect: 13Carbon-14Carbon interrelations. Environment International 2, 229–300. https://doi.org/10,1016/0160-4120(79)90005-9

Keeling, C.D., 1961. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. Geochimica et Cosmochimica Acta 24, 277–298. https://doi.org/10,1016/0016-7037(61)90023-0

Keeling, C.D., 1960. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere. Tellus 12, 200–203. https://doi.org/10,1111/j.2153-3490,1960.tb01300.x

Keeling, C.D., 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. Geochimica et Cosmochimica Acta 13, 322–334. https://doi.org/10,1016/0016-7037(58)90033-4

Keeling, C.D., Bacastow, R.B., Bainbridge, A.E., Ekdahl, C.A., Guenther, P.R., Waterman, L.S., Chin, J.F.S., 1976. Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. Tellus 28, 538–551. https://doi.org/10,1111/j.2153-3490,1976.tb00701.x

Keeling, C.D., Revelle, R., 1985. Effects of El Nino/Southern Oscillation on the atmospheric content of carbon dioxide. Meteoritics 20, 437–450.

Kim, S.Y., Millet, D.B., Hu, L., Mohr, M.J., Griffis, T.J., Wen, D., Lin, J.C., Miller, S.M., Longo, M., 2013. Constraints on Carbon Monoxide Emissions Based on Tall Tower Measurements in the U.S. Upper Midwest. Environ. Sci. Technol. 130725095602007. https://doi.org/10,1021/es4009486

Koerner, B., Klopatek, J., 2002. Anthropogenic and natural CO2 emission sources in an arid urban environment. Environmental Pollution 116, S45–S51.

Kort, E.A., Frankenberg, C., Miller, C.E., Oda, T., 2012. Space-based observations of megacity carbon dioxide: SPACE-BASED OBSERVATIONS OF MEGACITY CO $_2$. Geophys. Res. Lett. 39, n/a-n/a. https://doi.org/10,1029/2012GL052738

Kountouris, P., Gerbig, C., Rödenbeck, C., Karstens, U., Koch, T.F., Heimann, M., 2018. Atmospheric CO2 inversions on the mesoscale using data-driven prior uncertainties:

quantification of the European terrestrial CO2 fluxes. Atmospheric Chemistry and Physics 18, 3047–3064.

Krecl, P., Targino, A.C., Oukawa, G.Y., Cassino Junior, R.P., 2020. Drop in urban air pollution from COVID-19 pandemic: Policy implications for the megacity of São Paulo. Environmental Pollution 265, 114883. https://doi.org/10,1016/j.envpol.2020,114883

Kumar, R.R., Soni, V.K., Jain, M.K., 2020a. Evaluation of spatial and temporal heterogeneity of black carbon aerosol mass concentration over India using three year measurements from IMD BC observation network. Science of The Total Environment 723, 138060. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2020,138060

Kumar, R.R., Soni, V.K., Jain, M.K., 2020b. Evaluation of spatial and temporal heterogeneity of black carbon aerosol mass concentration over India using three-year measurements from IMD BC observation network. Science of The Total Environment 723, 138060. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2020,138060

Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. Chemical Geology 161, 181–198. https://doi.org/10,1016/S0009-2541(99)00086-8

La Météorologie [WWW Document], n.d. URL https://lameteorologie.fr/issues/2005/50/meteo_2005_50_30 (accessed 4.7.23).

Larssen, S., Sluyter, R., Helmis, C., n.d. Criteria for EUROAIRNET - The EEA Air Quality Monitoring and Information Network 56.

Le Quéré, C., Andrew, R.M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., Pickers, P.A., Korsbakken, J.I., Peters, G.P., Canadell, J.G., Arneth, A., Arora, V.K., Barbero, L., Bastos, A., Bopp, L., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Doney, S.C., Gkritzalis, T., Goll, D.S., Harris, I., Haverd, V., Hoffman, F.M., Hoppema, M., Houghton, R.A., Hurtt, G., Ilyina, T., Jain, A.K., Johannessen, T., Jones, C.D., Kato, E., Keeling, R.F., Goldewijk, K.K., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozzi, D., Metzl, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S., Neill, C., Olsen, A., Ono, T., Patra, P., Peregon, A., Peters, W., Peylin, P., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rocher, M., Rödenbeck, C., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Steinhoff, T., Sutton, A., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F.N., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., Viovy, N., Walker, A.P., Wiltshire, A.J., Wright, R., Zaehle, S., Zheng, B., 2018. Global Carbon Budget 2018. Earth Syst. Sci. Data 10, 2141–2194. https://doi.org/10,5194/essd-10-2141-2018

Lee, H., Dlugokencky, E.J., Turnbull, J.C., Lee, S., Lehman, S.J., Miller, J.B., Pétron, G., Lim, J.-S., Lee, G.-W., Lee, S.-S., Park, Y.-S., 2020. Observations of atmospheric $^{14}CO_2$ at Anmyeondo GAW station, South Korea: implications for fossil fuel CO_2 and emission ratios. Atmospheric Chemistry and Physics 20, 12033–12045. https://doi.org/10,5194/acp-20-12033-2020

Lehman, S.J., Miller, J.B., Wolak, C., Southon, J., Tans, P.P., Montzka, S.A., Sweeney, C., Andrews, A., LaFranchi, B., Guilderson, T.P., Turnbull, J.C., n.d. ALLOCATION OF TERRESTRIAL CARBON SOURCES USING 14CO2: METHODS, MEASUREMENT, AND MODELING.

Lemonsu, A., Bastin, S., Masson, V., Drobinski, P., 2006. Vertical Structure of the Urban Boundary Layer over Marseille Under Sea-Breeze Conditions. Boundary-Layer Meteorol 118, 477–501. https://doi.org/10,1007/s10546-005-7772-y

Lempereur, M., Martin-StPaul, N.K., Damesin, C., Joffre, R., Ourcival, J.-M., Rocheteau, A., Rambal, S., 2015. Growth duration is a better predictor of stem increment than carbon supply in a Mediterranean oak forest: implications for assessing forest productivity under climate change. New Phytologist 207, 579–590. https://doi.org/10,1111/nph.13400

Leuchner, M., Rappenglück, B., 2010. VOC source–receptor relationships in Houston during TexAQS-II. Atmospheric Environment 44, 4056–4067. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2009.02.029

Leuenberger, M.C., Schibig, M.F., Nyfeler, P., 2015. Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their importance for long-term gas records. Atmospheric Measurement Techniques 8, 5289–5299. https://doi.org/10,5194/amt-8-5289-2015

Levin, I., Hammer, S., Kromer, B., Meinhardt, F., 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO2: Determining fossil fuel CO2 over Europe using Jungfraujoch observations as background. The Science of the total environment 391, 211–6. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2007.10,019

Levin, I., Karstens, U., 2007. Inferring high-resolution fossil fuel CO_2 records at continental sites from combined $^{14}CO_2$ and CO observations. Tellus B 59, 245–250. https://doi.org/10,1111/j.1600-0889.2006.00244.x

Levin, I., Kromer, B., Schmidt, M., Sartorius, H., 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO_2 over Europe by $^{14}CO_2$ observations: BUDGETING OF FOSSIL FUEL CO_2 OVER EUROPE. Geophys. Res. Lett. 30, n/a-n/a. https://doi.org/10,1029/2003GL018477

Lian, J., Bréon, F.-M., Broquet, G., Zaccheo, T.S., Dobler, J., Ramonet, M., Staufer, J., Santaren, D., Xueref-Remy, I., Ciais, P., 2019. Analysis of temporal and spatial variability of atmospheric CO< sub>2</sub> concentration within Paris from the GreenLITE™ laser imaging experiment. Atmos. Chem. Phys. 19, 13809–13825. https://doi.org/10,5194/acp-19-13809-2019

Lian, J., Lauvaux, T., Utard, H., Bréon, F.-M., Broquet, G., Ramonet, M., Laurent, O., Albarus, I., Cucchi, K., Ciais, P., 2022. Assessing the Effectiveness of an Urban CO_2 Monitoring Network over the Paris Region through the COVID-19 Lockdown Natural Experiment. Environ. Sci. Technol. 56, 2153–2162. https://doi.org/10,1021/acs.est.1c04973

Liang, R., Wei-Li, L., Pu-Cai, W., Zhao-Ze, D., 2014. Surface Trace Gases at a Rural Site between the Megacities of Beijing and Tianjin. Atmospheric and Oceanic Science Letters 7, 230–235. https://doi.org/10,1080/16742834.2014.11447166

Liang, Z., Yu, Z., Chen, L., 2022. Quantifying the contributions of diesel fuel and lubricating oil to the SVOC emissions from a diesel engine using GC × GC-ToFMS. Fuel 310, 122409. https://doi.org/10,1016/j.fuel.2021.122409

Lin, L.-C., Kim, J., Kong, X., Scott, E., McDonald, T.M., Long, J.R., Reimer, J.A., Smit, B., 2013. Understanding CO2 dynamics in metal–organic frameworks with open metal sites. Angewandte Chemie International Edition 52, 4410–4413.

Liu, H.Z., Feng, J.W., Järvi, L., Vesala, T., 2012. Four-year (2006–2009) eddy covariance measurements of CO_2 flux over an urban area in Beijing. Atmospheric Chemistry and Physics 12, 7881–7892. https://doi.org/10,5194/acp-12-7881-2012

Liu, P., Zha, T., Zhang, F., Jia, X., Bourque, C.P.-A., Tian, Y., Bai, Y., Yang, R., Li, X., Yu, H., Xie, J., Mao, J., 2023. Environmental controls on carbon fluxes in an urban forest in the Megalopolis of Beijing, 2012-2020. Agricultural and Forest Meteorology 333, 109412. https://doi.org/10,1016/j.agrformet.2023.109412

Liu, S., Liang, X.-Z., 2010. Observed Diurnal Cycle Climatology of Planetary Boundary Layer Height. J. Climate 23, 5790–5809. https://doi.org/10,1175/2010JCLI3552.1

Liu, S., Zheng, Y., Ma, R., Yu, K., Han, Z., Xiao, S., Li, Z., Wu, S., Li, S., Wang, J., Luo, Y., Zou, J., 2020. Increased soil release of greenhouse gases shrinks terrestrial carbon uptake enhancement under warming. Glob Change Biol gcb.15156. https://doi.org/10,1111/gcb.15156

Liu, Ziqiang, Li, D., Zhang, J., Saleem, M., Zhang, Y., Ma, R., He, Y., Yang, J., Xiang, H., Wei, H., 2020. Effect of simulated acid rain on soil CO2, CH4 and N2O emissions and microbial communities in an agricultural soil. Geoderma 366, 114222. https://doi.org/10,1016/j.geoderma.2020,114222

Liu, Zan, Liu, Zirui, Song, T., Gao, W., Wang, Yinghong, Wang, L., Hu, B., Xin, J., Wang, Yuesi, 2020. Long-term variation in CO2 emissions with implications for the interannual trend in PM2.5 over the last decade in Beijing, China. Environmental Pollution 266, 115014. https://doi.org/10,1016/j.envpol.2020,115014

Long, S.P., Ainsworth, E.A., Rogers, A., Ort, D.R., 2004. RISING ATMOSPHERIC CARBON DIOXIDE: Plants FACE the Future. Annu. Rev. Plant Biol. 55, 591–628. https://doi.org/10,1146/annurev.arplant.55.031903.141610

Lopez, M., Schmidt, M., Delmotte, M., Colomb, A., Gros, V., Janssen, C., Lehman, S.J., Mondelain, D., Perrussel, O., Ramonet, M., Xueref-Remy, I., Bousquet, P., 2013. CO, NO $_x$ and ^{13}CO $_2$ as tracers for fossil fuel CO $_2$: results from a pilot study in Paris during winter 2010. Atmos. Chem. Phys. 13, 7343–7358. https://doi.org/10,5194/acp-13-7343-2013

Lopez, M., Schmidt, M., Ramonet, M., Bonne, J.-L., Colomb, A., Kazan, V., Laj, P., Pichon, J.-M., 2015. Three years of semicontinuous greenhouse gas measurements at the Puy de Dôme station (central France). Atmos. Meas. Tech. 8, 3941–3958. https://doi.org/10,5194/amt-8-3941-2015

Lowe, D.C., Guenther, P.R., Keeling, C.D., 1979. The concentration of atmospheric carbon dioxide at Baring Head, New Zealand. Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography 31, 58. https://doi.org/10,3402/tellusa.v31i1.10410

Lowry, D., Holmes, C.W., Rata, N.D., O'Brien, P., Nisbet, E.G., 2001. London methane emissions: Use of diurnal changes in concentration and δ13C to identify urban sources and verify inventories. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 106, 7427–7448.

Lowry, D., Lanoisellé, M.E., Fisher, R.E., Martin, M., Fowler, C.M.R., France, J.L., Hernández-Paniagua, I.Y., Novelli, P.C., Sriskantharajah, S., O'Brien, P., Rata, N.D., Holmes, C.W., Fleming, Z.L., Clemitshaw, K.C., Zazzeri, G., Pommier, M., McLinden, C.A., Nisbet, E.G., 2016. Marked long-term decline in ambient CO mixing ratio in SE England, 1997–2014: evidence of policy success in improving air quality. Sci Rep 6, 25661. https://doi.org/10,1038/srep25661

Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide

concentration record 650,000–800,000 years before present. Nature 453, 379–382. https://doi.org/10.1038/nature06949

Lv, B., Zhang, B., Bai, Y., 2016. A systematic analysis of PM2.5 in Beijing and its sources from 2000 to 2012. Atmospheric Environment, Air Pollution in the Beijing – Tianjin – Hebei (BTH) region, China 124, 98–108. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.031

Martinelli, L.A., Camargo, P.B., Lara, L.B.L.S., Victoria, R.L., Artaxo, P., 2002. Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil. Atmospheric Environment 36, 2427–2432. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00454-X

Martinsson, J., Andersson, A., Sporre, M.K., Friberg, J., Kristensson, A., Swietlicki, E., Olsson, P.-A., Stenström, K.E., 2017. Evaluation of δ13C in Carbonaceous Aerosol Source Apportionment at a Rural Measurement Site. Aerosol Air Qual. Res. 17, 2081–2094. https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.09.0392

Mašalaitė, A., Garbaras, A., Remeikis, V., 2012. STABLE ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL INVESTIGATIONS. Lith. J. Phys. 8.

Masalaite, A., Holzinger, R., Ceburnis, D., Remeikis, V., Ulevičius, V., Röckmann, T., Dusek, U., 2018. Sources and atmospheric processing of size segregated aerosol particles revealed by stable carbon isotope ratios and chemical speciation. Environmental Pollution 240, 286–296. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.073

Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. Science of The Total Environment 401, 81–89. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.008

McKain, K., Wofsy, S.C., Nehrkorn, T., Eluszkiewicz, J., Ehleringer, J.R., Stephens, B.B., 2012. Assessment of ground-based atmospheric observations for verification of greenhouse gas emissions from an urban region. Proceedings of the National Academy of Sciences 109, 8423–8428. https://doi.org/10.1073/pnas.1116645109

Messerschmidt, J., Geibel, M.C., Blumenstock, T., Chen, H., Deutscher, N.M., Engel, A., Feist, D.G., Gerbig, C., Gisi, M., Hase, F., 2011. Calibration of TCCON column-averaged CO 2: the first aircraft campaign over European TCCON sites. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 10765–10777.

Milkov, A.V., 2021. New approaches to distinguish shale-sourced and coal-sourced gases in petroleum systems. Organic Geochemistry 158, 104271. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104271

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

Miller, J.B., Lehman, S.J., Montzka, S.A., Sweeney, C., Miller, B.R., Karion, A., Wolak, C., Dlugokencky, E.J., Southon, J., Turnbull, J.C., Tans, P.P., 2012b. Linking emissions of fossil fuel CO_2 and other anthropogenic trace gases using atmospheric $^{14}CO_2$: THE $^{14}CO_2$ AND ANTHROPOGENIC TRACE GASES. J. Geophys. Res. 117, n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2011JD017048

Miller, J.B., Lehman, S.J., Verhulst, K.R., Miller, C.E., Duren, R.M., Yadav, V., Newman, S., Sloop, C.D., 2020. Large and seasonally varying biospheric CO 2 fluxes in the Los Angeles megacity revealed by atmospheric radiocarbon. Proc Natl Acad Sci USA 117, 26681–26687. https://doi.org/10,1073/pnas.2005253117

Miller, J.B., Tans, P.P., 2003. Calculating isotopic fractionation from atmospheric measurements at various scales. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 55, 207–214. https://doi.org/10,3402/tellusb.v55i2.16697

Miller, S.T.K., 2003. Sea breeze: Structure, forecasting, and impacts. Rev. Geophys. 41, 1011. https://doi.org/10,1029/2003RG000124

Mitchell, L.E., Lin, J.C., Bowling, D.R., Pataki, D.E., Strong, C., Schauer, A.J., Bares, R., Bush, S.E., Stephens, B.B., Mendoza, D., Mallia, D., Holland, L., Gurney, K.R., Ehleringer, J.R., 2018. Long-term urban carbon dioxide observations reveal spatial and temporal dynamics related to urban characteristics and growth. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 115, 2912–2917. https://doi.org/10,1073/pnas.1702393115

Moni, C., Rasse, D.P., 2014. Detection of simulated leaks from geologically stored CO2 with 13C monitoring. International Journal of Greenhouse Gas Control 26, 61–68. https://doi.org/10,1016/j.ijggc.2014.04.010

Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Barnola, J.-M., 2001. Atmospheric CO 2 Concentrations over the Last Glacial Termination. Science 291, 112–114. https://doi.org/10,1126/science.291.5501.112

Moore, J., Jacobson, A.D., Holmden, C., Craw, D., 2013. Tracking the relationship between mountain uplift, silicate weathering, and long-term CO2 consumption with Ca isotopes: Southern Alps, New Zealand. Chemical Geology 341, 110–127. https://doi.org/10,1016/j.chemgeo.2013.01.005

Moura, J.F. de, Merico, A., Montone, R.C., Silva, J., Seixas, T.G., Godoy, J.M. de O., Saint'Pierre, T.D., Hauser-Davis, R.A., Di Beneditto, A.P.M., Reis, E.C., Tavares, D.C., Lemos, L.S., Siciliano, S., 2015. Assessment of trace elements, POPs, 210Po and stable isotopes (15N and 13C) in a rare filter-feeding shark: The megamouth. Marine Pollution Bulletin 95, 402–406. https://doi.org/10,1016/j.marpolbul.2015.03.038

Mousavi, A., Sowlat, M.H., Lovett, C., Rauber, M., Szidat, S., Boffi, R., Borgini, A., De Marco, C., Ruprecht, A.A., Sioutas, C., 2019. Source apportionment of black carbon (BC) from fossil fuel and biomass burning in metropolitan Milan, Italy. Atmospheric Environment 203, 252–261. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2019.02.009

Mustafa, F., Wang, H., Bu, L., Wang, Q., Shahzaman, M., Bilal, M., Zhou, M., Iqbal, R., Aslam, R.W., Ali, M.A., Qiu, Z., 2021. Validation of GOSAT and OCO-2 against In Situ Aircraft Measurements and Comparison with CarbonTracker and GEOS-Chem over Qinhuangdao, China. Remote Sensing 13, 899. https://doi.org/10,3390/rs13050899

Na, K., Kim, Y.P., Moon, I., Moon, K.-C., 2004. Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere. Chemosphere 55, 585–594. https://doi.org/10,1016/j.chemosphere.2004.01.010

Nations Unies (Ed.), 2014. Situation de la population mondiale en 2014: rapport concis, ST. ESA. Nations Unies, New York.

Nicolini, G., Antoniella, G., Carotenuto, F., Christen, A., Ciais, P., Feigenwinter, C., Gioli, B., Stagakis, S., Velasco, E., Vogt, R., Ward, H.C., Barlow, J., Chrysoulakis, N., Duce, P., Graus, M., Helfter, C., Heusinkveld, B., Järvi, L., Karl, T., Marras, S., Masson, V., Matthews, B., Meier, F., Nemitz, E., Sabbatini, S., Scherer, D., Schume, H., Sirca, C., Steeneveld, G.-J., Vagnoli, C., Wang, Y., Zaldei, A., Zheng, B., Papale, D., 2022. Direct observations of CO2 emission reductions due to COVID-19 lockdown across European urban districts. Science of The Total Environment 830, 154662. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2022.154662

Niu, Z., Wen, X., Wang, M., Tian, L., Mu, L., 2022. Personal exposure to benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEXs) mixture and telomere length: a cross-sectional study of the general US adult population. Environmental Research 209, 112810. https://doi.org/10,1016/j.envres.2022.112810

Niu, Z.-Z., Kong, S.-F., Yan, Q., Zheng, S.-R., Zheng, H., Zeng, X., Yao, L.-Q., Wu, J., Zhang, Y., Wu, F.-Q., 2020. Profile characteristics of VOCs from wood and economic crop burning. Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue 41, 1107–1115.

Obermann-Hellhund, A., Conte, D., Somot, S., Torma, C.Z., Ahrens, B., 2018. Mistral and Tramontane wind systems in climate simulations from 1950 to 2100. Clim Dyn 50, 693–703. https://doi.org/10,1007/s00382-017-3635-8

O'Doherty, S., Simmonds, P.G., Cunnold, D.M., Wang, H.J., Sturrock, G.A., Fraser, P.J., Ryall, D., Derwent, R.G., Weiss, R.F., Salameh, P., Miller, B.R., Prinn, R.G., 2001. In situ chloroform measurements at Advanced Global Atmospheric Gases Experiment atmospheric research stations from 1994 to 1998. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 106, 20429–20444. https://doi.org/10,1029/2000JD900792

Okamoto, S., Kobayashi, K., Ono, N., Kitabayashi, K., Katatani, N., 1990. Comparative study on estimation methods for NOx emissions from a roadway. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, Proceedings of the 2nd International Conference on Atmospheric Sciences and Application to Air Quality 24, 1535–1544. https://doi.org/10,1016/0960-1686(90)90062-R

Omidi, F., Dehghani, F., Fallahzadeh, R.A., Miri, M., Taghavi, M., Eynipour, A., 2019. Probabilistic risk assessment of occupational exposure to volatile organic compounds in the rendering plant of a poultry slaughterhouse. Ecotoxicology and environmental safety 176, 132–136.

Oney, B., Gruber, N., Henne, S., Leuenberger, M., Brunner, D., 2017. A CO-based method to determine the regional biospheric signal in atmospheric CO_2. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 69, 1353388. https://doi.org/10,1080/16000889.2017.1353388

Pang, J., Wen, X., Sun, X., 2016. Mixing ratio and carbon isotopic composition investigation of atmospheric CO2 in Beijing, China. Science of The Total Environment 539, 322–330. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2015.08.130

Parker, H.A., Hasheminassab, S., Crounse, J.D., Roehl, C.M., Wennberg, P.O., 2020. Impacts of Traffic Reductions Associated With COVID-19 on Southern California Air Quality. Geophysical Research Letters 47, e2020GL090164. https://doi.org/10,1029/2020GL090164

Pataki, D.E., Bowling, D.R., Ehleringer, J.R., 2003. Seasonal cycle of carbon dioxide and its isotopic composition in an urban atmosphere: Anthropogenic and biogenic effects.

Journal of Geophysical Research: Atmospheres 108. https://doi.org/10,1029/2003JD003865

Patra, P.K., Maksyutov, S., Nakazawa, T., 2005. Analysis of atmospheric CO 2 growth rates at Mauna Loa using CO 2 fluxes derived from an inverse model. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 57, 357–365. https://doi.org/10,3402/tellusb.v57i5.16560

Pawlak, W., Fortuniak, K., Siedlecki, M., 2011. Carbon dioxide flux in the centre of Łódź, Poland—analysis of a 2-year eddy covariance measurement data set. International Journal of Climatology 31, 232–243. https://doi.org/10,1002/joc.2247

Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2017. Trend analysis of CO2 and CH4 recorded at a semi-natural site in the northern plateau of the Iberian Peninsula. Atmospheric Environment 151, 24–33. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2016.11.068

Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2016. Features of the annual evolution of CO 2 and CH 4 in the atmosphere of a Mediterranean climate site studied using a nonparametric and a harmonic function. Atmospheric Pollution Research 7, 1013–1021. https://doi.org/10,1016/j.apr.2016.06.006

Peters, W., Krol, M.C., van der WERF, G.R., Houweling, S., Jones, C.D., Hughes, J., Schaefer, K., Masarie, K.A., Jacobson, A.R., Miller, J.B., Cho, C.H., Ramonet, M., Schmidt, M., Ciattaglia, L., Apadula, F., Heltai, D., Meinhardt, F., Di Sarra, A.G., Piacentino, S., Sferlazzo, D., Aalto, T., Hatakka, J., Ström, J., Haszpra, L., Meijer, H.A.J., Van Der Laan, S., Neubert, R.E.M., Jordan, A., Rodó, X., Morguí, J.-A., Vermeulen, A.T., Popa, E., Rozanski, K., Zimnoch, M., Manning, A.C., Leuenberger, M., Uglietti, C., Dolman, A.J., Ciais, P., Heimann, M., Tans, P.P., 2010. Seven years of recent European net terrestrial carbon dioxide exchange constrained by atmospheric observations. Global Change Biology 16, 1317–1337. https://doi.org/10,1111/j.1365-2486.2009.02078.x

Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Saltzman, E., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica 399, 9.

Piao, S., Liu, Z., Wang, Y., Ciais, P., Yao, Y., Peng, S., Chevallier, F., Friedlingstein, P., Janssens, I.A., Peñuelas, J., Sitch, S., Wang, T., 2018. On the causes of trends in the seasonal amplitude of atmospheric CO 2. Glob Change Biol 24, 608–616. https://doi.org/10,1111/gcb.13909

Pitt, J.R., Allen, G., Bauguitte, S.J.-B., Gallagher, M.W., Lee, J.D., Drysdale, W., Nelson, B., Manning, A.J., Palmer, P.I., 2019. Assessing London CO_2, CH_4 and CO emissions using aircraft measurements and dispersion modelling. Atmospheric Chemistry and Physics 19, 8931–8945. https://doi.org/10,5194/acp-19-8931-2019

Podstawczyńska, A., Chambers, S.D., 2019. Improved method for characterising temporal variability in urban air quality part I: Traffic emissions in central Poland. Atmospheric Environment 219, 117038. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2019.117038

Popa, M.E., Gloor, M., Manning, A.C., Jordan, A., Schultz, U., Haensel, F., Seifert, T., Heimann, M., 2010. Measurements of greenhouse gases and related tracers at Bialystok tall tower station in Poland. Atmos. Meas. Tech. 21.

Popa, M.E., Vollmer, M.K., Jordan, A., Brand, W.A., Pathirana, S.L., Rothe, M., 2014. Vehicle emissions of greenhouse gases and related tracers from a tunnel study: CO: CO. sub. 2, N. sub. 2O: CO. sub. 2, CH. sub. 4: CO. sub. 2, O. sub. 2: CO. sub. 2 ratios, and the stable isotopes.

sup. 13C and. sup. 18O in CO. sub. 2 and CO. Atmospheric Chemistry and Physics 14, 2105–2105.

Pugliese, S.C., Murphy, J.G., Vogel, F., Worthy, D., 2017a. Characterization of the δ 13 C signatures of anthropogenic CO 2 emissions in the Greater Toronto Area, Canada. Applied Geochemistry 83, 171–180. https://doi.org/10,1016/j.apgeochem.2016.11.003

Pugliese, S.C., Murphy, J.G., Vogel, F.R., Moran, M.D., Zhang, J., Zheng, Q., Stroud, C.A., Ren, S., Worthy, D., Broquet, G., 2018. High-resolution quantification of atmospheric CO 2 mixing ratios in the Greater Toronto Area, Canada. Atmospheric Chemistry and Physics 18, 3387–3401.

Pugliese, S.C., Murphy, J.G., Vogel, F.R., Moran, M.D., Zhang, J., Zheng, Q., Stroud, C.A., Ren, S., Worthy, D., Broquet, G., 2017b. High-resolution quantification of atmospheric CO< sub>2</sub> mixing ratios in the Greater Toronto Area, Canada (preprint). Gases/Atmospheric Modelling/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). https://doi.org/10,5194/acp-2017-678

Pullano, G., Valdano, E., Scarpa, N., Rubrichi, S., Colizza, V., n.d. Population mobility reductions during COVID-19 epidemic in France under lockdown.

Qian, L., Ren, Y., Yu, H., Wang, Y., Yue, B., He, H., 2011. Controlled atmosphere 13C and 1H MAS NMR study of reforming route of methane with carbon dioxide over Rh/SBA-15. Applied Catalysis A: General 401, 114–118.

Rajesh, T.A., Ramachandran, S., Dhaker, V.K., 2021. Black carbon aerosols: Relative source strengths of vehicular emissions and residential/open wood burning over an urban and a semi-urban environment. Atmospheric Pollution Research 12, 101060. https://doi.org/10,1016/j.apr.2021.101060

Rambal, S., Joffre, R., Ourcival, J.M., Cavender-Bares, J., Rocheteau, A., 2004. The growth respiration component in eddy CO2 flux from a Quercus ilex mediterranean forest. Global Change Biology 10, 1460–1469. https://doi.org/10,1111/j.1365-2486.2004.00819.x

Ramonet, M., Ciais, P., Aalto, T., Aulagnier, C., Chevallier, F., Cipriano, D., Conway, T., Haszpra, L., Kazan, V., Meinhardt, F., Paris, J.-D., Schmid, M., Simmonds, P., Xueref-Rémy, Ir., Necki, J., 2010. A recent build-up of atmospheric CO 2 over Europe. Part 1: observed signals and possible explanations. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 62, 1–13. https://doi.org/10,1111/j.1600-0889.2009.00442.x

Ramonet, M., Ciais, P., Apadula, F., Bartyzel, J., Bastos, A., Bergamaschi, P., Blanc, P.E., Brunner, D., Caracciolo di Torchiarolo, L., Calzolari, F., Chen, H., Chmura, L., Colomb, A., Conil, S., Cristofanelli, P., Cuevas, E., Curcoll, R., Delmotte, M., di Sarra, A., Emmenegger, L., Forster, G., Frumau, A., Gerbig, C., Gheusi, F., Hammer, S., Haszpra, L., Hatakka, J., Hazan, L., Heliasz, M., Henne, S., Hensen, A., Hermansen, O., Keronen, P., Kivi, R., Komínková, K., Kubistin, D., Laurent, O., Laurila, T., Lavric, J.V., Lehner, I., Lehtinen, K.E.J., Leskinen, A., Leuenberger, M., Levin, I., Lindauer, M., Lopez, M., Myhre, C.L., Mammarella, I., Manca, G., Manning, A., Marek, M.V., Marklund, P., Martin, D., Meinhardt, F., Mihalopoulos, N., Mölder, M., Morgui, J.A., Necki, J., O'Doherty, S., O'Dowd, C., Ottosson, M., Philippon, C., Piacentino, S., Pichon, J.M., Plass-Duelmer, C., Resovsky, A., Rivier, L., Rodó, X., Sha, M.K., Scheeren, H.A., Sferlazzo, D., Spain, T.G., Stanley, K.M., Steinbacher, M., Trisolino, P., Vermeulen, A., Vítková, G., Weyrauch, D., Xueref-Remy, I., Yala, K., Yver Kwok, C., 2020. The fingerprint of the summer

2018 drought in Europe on ground-based atmospheric CO 2 measurements. Phil. Trans. R. Soc. B 375, 20190513. https://doi.org/10.1098/rstb.2019.0513

Ravina, M., Caramitti, G., Panepinto, D., Zanetti, M., 2022. Air quality and photochemical reactions: analysis of NOx and NO2 concentrations in the urban area of Turin, Italy. Air Qual Atmos Health 15, 541–558. https://doi.org/10.1007/s11869-022-01168-1

Rayner, P.J., Raupach, M.R., Paget, M., Peylin, P., Koffi, E., 2010. A new global gridded data set of CO 2 emissions from fossil fuel combustion: Methodology and evaluation. J. Geophys. Res. 115, D19306. https://doi.org/10.1029/2009JD013439

Reichstein, M., Rey, A., Freibauer, A., Tenhunen, J., Valentini, R., Banza, J., Casals, P., Cheng, Y., Grünzweig, J.M., Irvine, J., Joffre, R., Law, B.E., Loustau, D., Miglietta, F., Oechel, W., Ourcival, J.-M., Pereira, J.S., Peressotti, A., Ponti, F., Qi, Y., Rambal, S., Rayment, M., Romanya, J., Rossi, F., Tedeschi, V., Tirone, G., Xu, M., Yakir, D., 2003. Modeling temporal and large-scale spatial variability of soil respiration from soil water availability, temperature, and vegetation productivity indices. Global Biogeochemical Cycles 17. https://doi.org/10.1029/2003GB002035

Rella, C.W., Chen, H., Andrews, A.E., Filges, A., Gerbig, C., Hatakka, J., Karion, A., Miles, N.L., Richardson, S.J., Steinbacher, M., Sweeney, C., Wastine, B., Zellweger, C., 2013. High accuracy measurements of dry mole fractions of carbon dioxide and methane in humid air. Atmospheric Measurement Techniques 6, 837–860. https://doi.org/10.5194/amt-6-837-2013

Riandet, A., Xueref-Remy, I., Popovici, I., Lelandais, L., Armengaud, A., Goloub, P., 2023. Diurnal and Seasonal Variability of the Atmospheric Boundary-Layer Height in Marseille (France) for Mistral and Sea/Land Breeze Conditions. Remote Sensing 15, 1185. https://doi.org/10.3390/rs15051185

Roberts, M.L., Southon, J.R., 2007. A Preliminary Determination of the Absolute 14C/12C Ratio of OX-I. Radiocarbon 49, 441–445. https://doi.org/10.1017/S0033822200042363

Rodgers, C.D., 2000. Inverse methods for atmospheric sounding: theory and practice. World scientific.

Rodríguez-Calcerrada, J., Martin-StPaul, N.K., Lempereur, M., Ourcival, J.-M., Rey, M. del C. del, Joffre, R., Rambal, S., 2014. Stem CO2 efflux and its contribution to ecosystem CO2 efflux decrease with drought in a Mediterranean forest stand. Agricultural and Forest Meteorology 195–196, 61–72. https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.04.012

Ruckstuhl, A.F., Henne, S., Reimann, S., Steinbacher, M., Vollmer, M.K., O'Doherty, S., Buchmann, B., Hueglin, C., 2012. Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression. Atmospheric Measurement Techniques 5, 2613–2624.

Ruckstuhl, A.F., Jacobson, M.P., Field, R.W., Dodd, J.A., 2001. Baseline subtraction using robust local regression estimation. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 68, 179–193. https://doi.org/10.1016/S0022-4073(00)00021-2

Salameh, D., Pey, J., Bozzetti, C., El Haddad, I., Detournay, A., Sylvestre, A., Canonaco, F., Armengaud, A., Piga, D., Robin, D., Prevot, A.S.H., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., Marchand, N., 2018a. Sources of PM2.5 at an urban-industrial Mediterranean city, Marseille (France): Application of the ME-2 solver to inorganic and organic markers. Atmospheric Research 214, 263–274. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.08.005

Salameh, D., Pey, J., Bozzetti, C., El Haddad, I., Detournay, A., Sylvestre, A., Canonaco, F., Armengaud, A., Piga, D., Robin, D., Prevot, A.S.H., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., Marchand, N., 2018b. Sources of PM2.5 at an urban-industrial Mediterranean city, Marseille (France): Application of the ME-2 solver to inorganic and organic markers. Atmospheric Research 214, 263–274. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2018.08.005

Salameh, T., Drobinski, P., Menut, L., Bessagnet, B., Flamant, C., Hodzic, A., Vautard, R., 2007. Aerosol distribution over the western Mediterranean basin during a Tramontane/Mistral event. Ann. Geophys. 21.

Salvador, P., Artíñano, B., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods. Atmospheric Environment 38, 435–447. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2003.09.070

Sandradewi, J., 2008. A study of wood burning versus traffic aerosols using a multi-wavelength aethalometer. ETH Zurich. https://doi.org/10,3929/ETHZ-A-005644038

Sargent, M., Barrera, Y., Nehrkorn, T., Hutyra, L.R., Gately, C.K., Jones, T., McKain, K., Sweeney, C., Hegarty, J., Hardiman, B., Wang, J.A., Wofsy, S.C., 2018. Anthropogenic and biogenic CO 2 fluxes in the Boston urban region. Proc Natl Acad Sci USA 115, 7491–7496. https://doi.org/10,1073/pnas.1803715115

Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J.G., Dlugokencky, E.J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F.N., Castaldi, S., Jackson, R.B., Alexe, M., Arora, V.K., Beerling, D.J., Bergamaschi, P., Blake, D.R., Brailsford, G., Brovkin, V., Bruhwiler, L., Crevoisier, C., Crill, P., Covey, K., Curry, C., Frankenberg, C., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Ishizawa, M., Ito, A., Joos, F., Kim, H.-S., Kleinen, T., Krummel, P., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R., Locatelli, R., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K.C., Marshall, J., Melton, J.R., Morino, I., Naik, V., O'Doherty, S., Parmentier, F.-J.W., Patra, P.K., Peng, C., Peng, S., Peters, G.P., Pison, I., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Riley, W.J., Saito, M., Santini, M., Schroeder, R., Simpson, I.J., Spahni, R., Steele, P., Takizawa, A., Thornton, B.F., Tian, H., Tohjima, Y., Viovy, N., Voulgarakis, A., van Weele, M., van der Werf, G.R., Weiss, R., Wiedinmyer, C., Wilton, D.J., Wiltshire, A., Worthy, D., Wunch, D., Xu, X., Yoshida, Y., Zhang, B., Zhang, Z., Zhu, Q., 2016. The global methane budget 2000–2012. Earth Syst. Sci. Data 8, 697–751. https://doi.org/10,5194/essd-8-697-2016

Saunois, M., Stavert, A.R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Raymond, P.A., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., Patra, P.K., Ciais, P., Arora, V.K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D.R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K.M., Carrol, M., Castaldi, S., Chandra, N., Crevoisier, C., Crill, P.M., Covey, K., Curry, C.L., Etiope, G., Frankenberg, C., Gedney, N., Hegglin, M.I., Höglund-Isaksson, L., Hugelius, G., Ishizawa, M., Ito, A., Janssens-Maenhout, G., Jensen, K.M., Joos, F., Kleinen, T., Krummel, P.B., Langenfelds, R.L., Laruelle, G.G., Liu, L., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K.C., McNorton, J., Miller, P.A., Melton, J.R., Morino, I., Müller, J., Murgia-Flores, F., Naik, V., Niwa, Y., Noce, S., O'Doherty, S., Parker, R.J., Peng, C., Peng, S., Peters, G.P., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Regnier, P., Riley, W.J., Rosentreter, J.A., Segers, A., Simpson, I.J., Shi, H., Smith, S.J., Steele, L.P., Thornton, B.F., Tian, H., Tohjima, Y., Tubiello, F.N., Tsuruta, A., Viovy, N., Voulgarakis, A., Weber, T.S., van Weele, M., van der Werf, G.R., Weiss, R.F., Worthy, D., Wunch, D., Yin, Y., Yoshida, Y., Zhang, W.,

Zhang, Z., Zhao, Y., Zheng, B., Zhu, Qing, Zhu, Qiuan, Zhuang, Q., 2019. The Global Methane Budget 2000–2017 (preprint). Atmosphere – Atmospheric Chemistry and Physics. https://doi.org/10,5194/essd-2019-128

Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Galloo, J.C., 2009. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. Atmospheric Environment 43, 2430–2441. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2009.02.001

Schaefer, H., Fletcher, S.E.M., Veidt, C., Lassey, K.R., Brailsford, G.W., Bromley, T.M., Dlugokencky, E.J., Michel, S.E., Miller, J.B., Levin, I., 2016. A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by 13CH4. Science 352, 80–84.

Schmidt, M., Graul, R., Sartorius, H., Levin, I., 2003. The Schauinsland CO2 record: 30 years of continental observations and their implications for the variability of the European CO2 budget. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 108.

Schmidt, M., Lopez, M., Yver Kwok, C., Messager, C., Ramonet, M., Wastine, B., Vuillemin, C., Truong, F., Gal, B., Parmentier, E., Cloué, O., Ciais, P., 2014. High-precision quasi-continuous atmospheric greenhouse gas measurements at Trainou tower (Orléans forest, France). Atmos. Meas. Tech. 7, 2283–2296. https://doi.org/10,5194/amt-7-2283-2014

Schnitzhofer, R., Beauchamp, J., Dunkl, J., Wisthaler, A., Weber, A., Hansel, A., 2008. Long-term measurements of CO, NO, NO2, benzene, toluene and PM10 at a motorway location in an Austrian valley. Atmospheric Environment 42, 1012–1024. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2007.10,004

Schwander, J., Jouzel, J., Hammer, C.U., Petit, J.-R., Udisti, R., Wolff, E., 2001. A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia Ice Core. Geophysical Research Letters 28, 4243–4246. https://doi.org/10,1029/2000GL011981

Schwietzke, S., Sherwood, O.A., Bruhwiler, L.M.P., Miller, J.B., Etiope, G., Dlugokencky, E.J., Michel, S.E., Arling, V.A., Vaughn, B.H., White, J.W.C., Tans, P.P., 2016. Upward revision of global fossil fuel methane emissions based on isotope database. Nature 538, 88–91. https://doi.org/10,1038/nature19797

Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia | SpringerLink [WWW Document], n.d. URL https://link.springer.com/article/10,1007/s11869-014-0263-x (accessed 4.7.23).

Seto, K.C., Dhakal, S., Bigio, A., Blanco, H., Delgado, G.C., Dewar, D., Huang, L., Inaba, A., Kansal, A., Lwasa, S., 2014. Human settlements, infrastructure, and spatial planning.

Sharma, R., Kunchala, R.K., Ojha, S., Kumar, P., Gargari, S., Chopra, S., 2023. Spatial distribution of fossil fuel derived CO2 over India using radiocarbon measurements in crop plants. Journal of Environmental Sciences 124, 19–30. https://doi.org/10,1016/j.jes.2021.11.003

Sherwood, O.A., Schwietzke, S., Arling, V.A., Etiope, G., 2017. Global inventory of gas geochemistry data from fossil fuel, microbial and burning sources, version 2017. Earth System Science Data 9, 639–656.

Shin, J., n.d. Variations atmosphériques du CO2 à l'échelle millénaire durant le stade isotopique MIS 6 123.

Shinohara, N., Okazaki, Y., Mizukoshi, A., Wakamatsu, S., 2019. Exposure to benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, formaldehyde, and acetaldehyde in and around gas stations in Japan. Chemosphere 222, 923–931. https://doi.org/10,1016/j.chemosphere.2019.01.166

Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Monnin, E., Luthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005. Stable Carbon Cycle–Climate Relationship During the Late Pleistocene 310, 5.

Sim, S., Jeong, S., Park, H., Park, C., Kwak, K.-H., Lee, S.-B., Kim, C.H., Lee, S., Chang, J.S., Kang, H., Woo, J.-H., 2020. Co-benefit potential of urban CO2 and air quality monitoring: A study on the first mobile campaign and building monitoring experiments in Seoul during the winter. Atmospheric Pollution Research 11, 1963–1970. https://doi.org/10,1016/j.apr.2020,08.009

Simonetti, G., Conte, E., Perrino, C., Canepari, S., 2018. Oxidative potential of size-segregated PM in an urban and an industrial area of Italy. Atmospheric Environment 187, 292–300. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2018.05.051

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. Atmospheric Chemistry and Physics 14, 9317–9341. https://doi.org/10,5194/acp-14-9317-2014

Sreenivas, G., Mahesh, P., Subin, J., Kanchana, A.L., Rao, P.V.N., Dadhwal, V.K., 2016. Influence of Meteorology and interrelationship with greenhouse gases (CO< sub>2</sub> and CH< sub>4</sub>) at a suburban site of India. Atmos. Chem. Phys. 16, 3953–3967. https://doi.org/10,5194/acp-16-3953-2016

Sreenivas, G., P., M., Mahalakshmi, D.V., Kanchana, A.L., Chandra, N., Patra, P.K., Raja, P., Sesha Sai, M.V.R., Sripada, S., Rao, P.V.N., Dadhwal, V.K., 2022. Seasonal and annual variations of CO2 and CH4 at Shadnagar, a semi-urban site. Science of The Total Environment 819, 153114. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2022.153114

Stahl, C., n.d. Variations saisonnières des flux de CO2 et H2O au niveau des feuilles et des troncs des arbres de la canopée en forêt tropicale humide guyanaise 345.

Staufer, J., Broquet, G., Bréon, F.-M., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Rémy, I., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Ramonet, M., 2016a. The first 1-year-long estimate of the Paris region fossil fuel CO 2 emissions based on atmospheric inversion. Atmospheric Chemistry and Physics 16, 14703–14726.

Staufer, J., Broquet, G., Bréon, F.-M., Puygrenier, V., Chevallier, F., Xueref-Rémy, I., Dieudonné, E., Lopez, M., Schmidt, M., Ramonet, M., Perrussel, O., Lac, C., Wu, L., Ciais, P., 2016b. The first 1-year-long estimate of the Paris region fossil fuel CO_2 emissions based on atmospheric inversion. Atmos. Chem. Phys. 16, 14703–14726. https://doi.org/10,5194/acp-16-14703-2016

Stavert, A.R., O& apos; Doherty, S., Stanley, K., Young, D., Manning, A.J., Lunt, M.F., Rennick, C., Arnold, T., 2019. UK greenhouse gas measurements at two new tall towers for aiding emissions verification. Atmos. Meas. Tech. 12, 4495–4518. https://doi.org/10,5194/amt-12-4495-2019

Stephens, B.B., Gurney, K.R., Tans, P.P., Sweeney, C., Peters, W., Bruhwiler, L., Ciais, P., Ramonet, M., Bousquet, P., Nakazawa, T., 2007. Weak northern and strong tropical land carbon uptake from vertical profiles of atmospheric CO2. Science 316, 1732–1735.

Stull, R.B., 2012. An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Springer Science & Business Media.

Sun, Y., Bian, L., Tang, J., Gao, Z., Lu, C., Schnell, R.C., 2014. CO2 Monitoring and Background Mole Fraction at Zhongshan Station, Antarctica. Atmosphere 5, 686–698. https://doi.org/10.3390/atmos5030686

Suntharalingam, P., Jacob, D.J., Palmer, P.I., Logan, J.A., Yantosca, R.M., Xiao, Y., Evans, M.J., Streets, D.G., Vay, S.L., Sachse, G.W., 2004. Improved quantification of Chinese carbon fluxes using CO2/CO correlations in Asian outflow. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 109. https://doi.org/10.1029/2003JD004362

Sweeney, C., Karion, A., Wolter, S., Newberger, T., Guenther, D., Higgs, J.A., Andrews, A.E., Lang, P.M., Neff, D., Dlugokencky, E., Miller, J.B., Montzka, S.A., Miller, B.R., Masarie, K.A., Biraud, S.C., Novelli, P.C., Crotwell, M., Crotwell, A.M., Thoning, K., Tans, P.P., 2015. Seasonal climatology of CO2 across North America from aircraft measurements in the NOAA/ESRL Global Greenhouse Gas Reference Network. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 120, 5155–5190. https://doi.org/10.1002/2014JD022591

Szaran, J., 1998. Seasonal Variations of δ^{13} C Values and CO_2 Concentration in the Air During Vegetation Growth. Isotopes in Environmental and Health Studies 34, 341–348. https://doi.org/10.1080/10256019808234071

TANs, P.P., Fung, I.Y., Takahashi, T., n.d. Observational Constraints on the Global Atmospheric CO2 Budget 247, 8.

Thoning, K.W., Tans, P.P., Komhyr, W.D., 1989. Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985. J. Geophys. Res. 94, 8549–8565. https://doi.org/10.1029/JD094iD06p08549

Tóth, A., Balogh, E., Jeney, V., 2020. Regulation of Vascular Calcification by Reactive Oxygen Species. Antioxidants 9, 963. https://doi.org/10.3390/antiox9100963

Toth, L., Călămar, A., Simion, A., Irimia, A., 2020. Performing comparative determinations on pollutant immissions through reference methods and by means of infrared spectroscopy. MATEC Web Conf. 305, 00057. https://doi.org/10.1051/matecconf/202030500057

Troussier, F., Locoge, N., Galloo, J.C., n.d. SOURCE APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN 3 FRENCH SITES BY DESCRIPTIVE ANALYSES AND RECEPTOR MODELLING.

Tsutsumi, Y., Mori, K., Ikegami, M., Tashiro, T., Tsuboi, K., 2006. Long-term trends of greenhouse gases in regional and background events observed during 1998–2004 at Yonagunijima located to the east of the Asian continent. Atmospheric Environment 40, 5868–5879. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.04.036

Turnbull, J., Rayner, P., Miller, J., Naegler, T., Ciais, P., Cozic, A., 2009. On the use of 14CO2 as a tracer for fossil fuel CO2: Quantifying uncertainties using an atmospheric transport model. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 114. https://doi.org/10.1029/2009JD012308

Turnbull, J.C., Karion, A., Davis, K.J., Lauvaux, T., Miles, N.L., Richardson, S.J., Sweeney, C., McKain, K., Lehman, S.J., Gurney, K.R., Patarasuk, R., Liang, J., Shepson, P.B., Heimburger, A., Harvey, R., Whetstone, J., 2019. Synthesis of Urban CO 2 Emission Estimates from Multiple Methods from the Indianapolis Flux Project (INFLUX). Environ. Sci. Technol. 53, 287–295. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05552

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

Turnbull, J.C., Keller, E.D., Norris, M.W., Wiltshire, R.M., 2016. Independent evaluation of point source fossil fuel CO2 emissions to better than 10%. Proc Natl Acad Sci U S A 113, 10287–10291. https://doi.org/10.1073/pnas.1602824113

Turnbull, J.C., Lehman, S.J., Miller, J.B., Sparks, R.J., Southon, J.R., Tans, P.P., 2007. A new high precision 14CO2 time series for North American continental air. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 112. https://doi.org/10.1029/2006JD008184

Turnbull, J.C., Miller, J.B., Lehman, S.J., Tans, P.P., Sparks, R.J., Southon, J., 2006. Comparison of 14CO2, CO, and SF6 as tracers for recently added fossil fuel CO2 in the atmosphere and implications for biological CO2 exchange. Geophysical Research Letters 33. https://doi.org/10.1029/2005GL024213

Turnbull, J.C., Sweeney, C., Karion, A., Newberger, T., Lehman, S.J., Tans, P.P., Davis, K.J., Lauvaux, T., Miles, N.L., Richardson, S.J., Cambaliza, M.O., Shepson, P.B., Gurney, K., Patarasuk, R., Razlivanov, I., 2015. Toward quantification and source sector identification of fossil fuel CO 2 emissions from an urban area: Results from the INFLUX experiment: INFLUX urban fossil fuel CO2 emissions. J. Geophys. Res. Atmos. 120, 292–312. https://doi.org/10.1002/2014JD022555

Turnbull, Jocelyn C., Tans, P.P., Lehman, S.J., Baker, D., Conway, T.J., Chung, Y.S., Gregg, J., Miller, J.B., Southon, J.R., Zhou, L.-X., 2011. Atmospheric observations of carbon monoxide and fossil fuel CO2 emissions from East Asia. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 116. https://doi.org/10.1029/2011JD016691

Turner, A.J., Kim, J., Fitzmaurice, H., Newman, C., Worthington, K., Chan, K., Wooldridge, P.J., Köehler, P., Frankenberg, C., Cohen, R.C., 2020. Observed Impacts of COVID-19 on Urban CO 2 Emissions. Geophysical Research Letters 47. https://doi.org/10.1029/2020GL090037

Uglietti, C., Leuenberger, M., Brunner, D., 2011. Large-scale European source and flow patterns retrieved from back-trajectory interpretations of CO< sub>2</sub> at the high alpine research station Jungfraujoch. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 11, 813–857. https://doi.org/10.5194/acpd-11-813-2011

United Nations, 2022. World Population Prospects 2022: Summary of Results, Statistical Papers - United Nations (Ser. A), Population and Vital Statistics Report. United Nations. https://doi.org/10.18356/9789210014380

United Nations, 2016a. The World's Cities in 2016, Statistical Papers - United Nations (Ser. A), Population and Vital Statistics Report. UN. https://doi.org/10.18356/8519891f-en

United Nations, 2016b. The World's Cities in 2016, Statistical Papers - United Nations (Ser. A), Population and Vital Statistics Report. UN. https://doi.org/10.18356/8519891f-en

US Department of Commerce, N., 2019. ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network [WWW Document]. URL https://esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/ (accessed 4.23.19).

Venturi, S., Cabassi, J., Tassi, F., Maioli, G., Randazzo, A., Capecchiacci, F., Vaselli, O., 2021. Near-surface atmospheric concentrations of greenhouse gases (CO2 and CH4) in Florence urban area: Inferring emitting sources through carbon isotopic analysis. Urban Climate 39, 100968. https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100968

Venturi, Stefania, Randazzo, A., Tassi, F., Gioli, B., Buccianti, A., Gualtieri, G., Capecchiacci, F., Cabassi, J., Brilli, L., Carotenuto, F., Santi, R., Vagnoli, C., Zaldei, A., Vaselli, O., 2021. Unveiling the changes in urban atmospheric CO2 in the time of COVID-19 pandemic: A case study of Florence (Italy). Science of The Total Environment 795, 148877. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148877

Venturi, S., Tassi, F., Cabassi, J., Gioli, B., Baronti, S., Vaselli, O., Caponi, C., Vagnoli, C., Picchi, G., Zaldei, A., Magi, F., Miglietta, F., Capecchiacci, F., 2020. Seasonal and diurnal variations of greenhouse gases in Florence (Italy): Inferring sources and sinks from carbon isotopic ratios. Science of The Total Environment 698, 134245. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134245

Vermeulen, A.T., Hensen, A., Popa, M.E., van den Bulk, W.C.M., Jongejan, P.A.C., 2011. Greenhouse gas observations from Cabauw Tall Tower (1992–2010). Atmos. Meas. Tech. 4, 617–644. https://doi.org/10.5194/amt-4-617-2011

Von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Drewnick, F., Zhang, Q.J., Freutel, F., Beekmann, M., Borrmann, S., 2014. Megacity emission plume characteristics in summer and winter investigated by mobile aerosol and trace gas measurements: the Paris metropolitan area. Atmospheric Chemistry and Physics 14, 12931–12950. https://doi.org/10.5194/acp-14-12931-2014

Vogel, F., Hamme, S., Steinhof, A., Kromer, B., Levin, I., 2010. Implication of weekly and diurnal ^{14} C calibration on hourly estimates of CO-based fossil fuel CO $_2$ ata moderately polluted site in southwestern Germany. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 62, 512–520. https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2010.00477.x

Wang, H., Gong, F.-Y., Newman, S., Zeng, Z.-C., 2022. Consistent weekly cycles of atmospheric NO2, CO, and CO2 in a North American megacity from ground-based, mountaintop, and satellite measurements. Atmospheric Environment 268, 118809. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118809

Wang, H., Lou, S., Huang, C., Qiao, L., Tang, X., Chen, C., Zeng, L., Wang, Q., Zhou, M., Lu, S., Yu, X., 2014. Source Profiles of Volatile Organic Compounds from Biomass Burning in Yangtze River Delta, China. Aerosol Air Qual. Res. 14, 818–828. https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.05.0174

Wang, M., Chen, W.-T., Lu, S.-H., Shao, M., 2018. [Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China]. Huan Jing Ke Xue 39, 4393–4399. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.201801291

Wang, P., Zhou, W., Niu, Z., Cheng, P., Wu, S., Xiong, X., Lu, X., Du, H., 2018. Emission characteristics of atmospheric carbon dioxide in Xi'an, China based on the measurements of CO2 concentration, △14C and δ13C. Science of The Total Environment 619–620, 1163–1169. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2017.11.125

Wang, P., Zhou, W., Niu, Z., Xiong, X., Wu, S., Cheng, P., Hou, Y., Lu, X., Du, H., 2021. Spatio-temporal variability of atmospheric CO2 and its main causes: A case study in Xi'an city, China. Atmospheric Research 249, 105346. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2020,105346

Wang, P., Zhou, W., Xiong, X., Wu, S., Niu, Z., Cheng, P., Du, H., Hou, Y., 2022a. Stable carbon isotopic characteristics of fossil fuels in China. Science of The Total Environment 805, 150240. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2021.150240

Wang, P., Zhou, W., Xiong, X., Wu, S., Niu, Z., Yu, Y., Liu, J., Feng, T., Cheng, P., Du, H., Lu, X., Chen, N., Hou, Y., 2022b. Source Attribution of Atmospheric CO2 Using 14C and 13C as Tracers in Two Chinese Megacities During Winter. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 127, e2022JD036504. https://doi.org/10,1029/2022JD036504

Wang, W., Ciais, P., Nemani, R.R., Canadell, J.G., Piao, S., Sitch, S., White, M.A., Hashimoto, H., Milesi, C., Myneni, R.B., 2013. Variations in atmospheric CO2 growth rates coupled with tropical temperature. Proceedings of the National Academy of Sciences 110, 13061–13066. https://doi.org/10,1073/pnas.1219683110

Wang, W., Pataki, D.E., 2012. Drivers of spatial variability in urban plant and soil isotopic composition in the Los Angeles basin. Plant Soil 350, 323–338. https://doi.org/10,1007/s11104-011-0912-x

Wang, Y., Munger, J.W., Xu, S., McElroy, M.B., Hao, J., Nielsen, C.P., Ma, H., 2010. CO₂ and its correlation with CO at a rural site near Beijing: implications for combustion efficiency in China. Atmos. Chem. Phys. 10, 8881–8897. https://doi.org/10,5194/acp-10-8881-2010

Ward, H.C., Kotthaus, S., Grimmond, C.S.B., Bjorkegren, A., Wilkinson, M., Morrison, W.T.J., Evans, J.G., Morison, J.I.L., Iamarino, M., 2015. Effects of urban density on carbon dioxide exchanges: Observations of dense urban, suburban, and woodland areas of southern England. Environmental Pollution 198, 186–200. https://doi.org/10,1016/j.envpol.2014.12.031

Wei, C., Wang, M., Fu, Q., Dai, C., Huang, R., Bao, Q., 2020. Temporal characteristics of greenhouse gases (CO2 and CH4) in the megacity Shanghai, China: Association with air pollutants and meteorological conditions. Atmospheric Research 235, 104759. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2019.104759

Weiss, M., Bonnel, P., Kühlwein, J., Provenza, A., Lambrecht, U., Alessandrini, S., Carriero, M., Colombo, R., Forni, F., Lanappe, G., Le Lijour, P., Manfredi, U., Montigny, F., Sculati, M., 2012. Will Euro 6 reduce the NOx emissions of new diesel cars? – Insights from on-road tests with Portable Emissions Measurement Systems (PEMS). Atmospheric Environment 62, 657–665. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2012.08.056

Werner, C., Gessler, A., 2011. Diel variations in the carbon isotope composition of respired CO_2 and associated carbon sources: a review of dynamics and mechanisms. Biogeosciences 8, 2437–2459. https://doi.org/10,5194/bg-8-2437-2011

Widory, D., 2006. Combustibles, fuels, and their combustion products: A view through carbon isotopes. Combustion Theory and Modelling 10, 831–841. https://doi.org/10.1080/13647830600720264
WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN 2018, n.d.
Wu, D., Zhao, X., Liang, S., Zhou, T., Huang, K., Tang, B., Zhao, W., 2015. Time-lag effects of global vegetation responses to climate change. Glob Change Biol 21, 3520–3531. https://doi.org/10.1111/gcb.12945
Wu, J., Niu, Y., Yan, Y., Di, S., Wang, F., Liu, Z., Wang, J., Li, R., Hao, S., Tang, W., Dao, X., 2023. Characteristics of volatile organic compounds in 11 cities along Taihang Mountain, an industrial region in Northern China. Atmospheric Pollution Research 14, 101693. https://doi.org/10.1016/j.apr.2023.101693
Wu, K., Lauvaux, T., Davis, K.J., Deng, A., Coto, I.L., Gurney, K.R., Patarasuk, R., 2018. Joint inverse estimation of fossil fuel and biogenic CO2 fluxes in an urban environment: An observing system simulation experiment to assess the impact of multiple uncertainties. Elementa: Science of the Anthropocene 6, 17. https://doi.org/10.1525/elementa.138
Wu, S., Zhou, W., Xiong, X., Burr, G.S., Cheng, P., Wang, P., Niu, Z., Hou, Y., 2021. The impact of COVID-19 lockdown on atmospheric CO2 in Xi'an, China. Environmental Research 197, 111208. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111208
Xia, L., Zhang, G., Liu, L., Li, B., Zhan, M., Kong, P., Wang, H., 2020a. Atmospheric CO2 and CO at Jingdezhen station in central China: Understanding the regional transport and combustion efficiency. Atmospheric Environment 222, 117104. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117104
Xia, L., Zhang, G., Zhan, M., Li, B., Kong, P., 2020b. Seasonal variations of atmospheric CH4 at Jingdezhen station in Central China: Understanding the regional transport and its correlation with CO2 and CO. Atmospheric Research 241, 104982. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104982
Xian, J., Sun, D., Xu, W., Han, Y., Zheng, J., Peng, J., Yang, S., 2020. Urban air pollution monitoring using scanning Lidar. Environmental Pollution 258, 113696. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113696
Xu, Jiaping, Lee, X., Xiao, W., Cao, C., Liu, S., Wen, X., Xu, Jingzheng, Zhang, Z., Zhao, J., 2017. Interpreting the < sup>13</sup> C / < sup>12</sup> C ratio of carbon dioxide in an urban airshed in the Yangtze River Delta, China. Atmos. Chem. Phys. 17, 3385–3399. https://doi.org/10.5194/acp-17-3385-2017
Xu, L., Zhang, J., Sun, X., Xu, S., Shan, M., Yuan, Q., Liu, L., Du, Z., Liu, D., Xu, D., Song, C., Liu, B., Lu, G., Shi, Z., Li, W., 2020. Variation in Concentration and Sources of Black Carbon in a Megacity of China During the COVID-19 Pandemic. Geophysical Research Letters 47, e2020GL090444. https://doi.org/10.1029/2020GL090444
Xu, P., Wang, L., Liu, Y., Chen, W., Huang, P., 2020. The record-breaking heat wave of June 2019 in Central Europe. Atmos Sci Lett 21. https://doi.org/10.1002/asl.964
Xueref-Remy, I., Dieudonné, E., Vuillemin, C., Lopez, M., Lac, C., Schmidt, M., Delmotte, M., Chevallier, F., Ravetta, F., Perrussel, O., Ciais, P., Bréon, F.-M., Broquet, G., Ramonet, M., Spain, T.G., Ampe, C., 2018. Diurnal, synoptic, and seasonal variability of atmospheric CO

2 in the Paris megacity area. Atmos. Chem. Phys. 18, 3335–3362. https://doi.org/10,5194/acp-18-3335-2018

Xueref-Remy, I., Messager, C., Filippi, D., Pastel, M., Nedelec, P., Ramonet, M., Paris, J.D., Ciais, P., 2011. Variability and budget of CO 2 in Europe: analysis of the CAATER airborne campaigns – Part 1: Observed variability. Atmos. Chem. Phys. 11, 5655–5672. https://doi.org/10,5194/acp-11-5655-2011

Xueref-Remy, I., Milne, M., Zoghbi, N., Lelandais, L., Riandet, A., Armengaud, A., Gille, G., Lanzi, L., Oppo, S., Brégonzio-Rozier, L., Blanc, P.-E., Yohia, C., Piazzola, J., Delmotte, M., 2022. Analysis of Atmospheric CO 2 Variability in the Marseille City Area and the North-West Mediterranean Basin at Different Time Scales. https://doi.org/10,2139/ssrn.4270293

Xueref-Remy, I., Zazzeri, G., Bréon, F.M., Vogel, F., Ciais, P., Lowry, D., Nisbet, E.G., 2020. Anthropogenic methane plume detection from point sources in the Paris megacity area and characterization of their δ13C signature. Atmospheric Environment 222, 117055. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2019.117055

Yan, Y., Peng, L., Li, R., Li, Y., Li, L., Bai, H., 2017. Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: A study in Shuozhou, China. Environmental Pollution 223, 295–304. https://doi.org/10,1016/j.envpol.2017.01.026

Yang, J.-W., Brandon, M., Landais, A., Duchamp-Alphonse, S., Blunier, T., Prié, F., Extier, T., 2022. Global biosphere primary productivity changes during the past eight glacial cycles. Science 375, 1145–1151. https://doi.org/10,1126/science.abj8826

Yang, Y., Liu, X., Zheng, J., Tan, Q., Feng, M., Qu, Y., An, J., Cheng, N., 2019. Characteristics of one-year observation of VOCs, NOx, and O3 at an urban site in Wuhan, China. Journal of Environmental Sciences 79, 297–310. https://doi.org/10,1016/j.jes.2018.12.002

Yao, P., Huang, R.-J., Ni, H., Kairys, N., Yang, L., Meijer, H.A.J., Dusek, U., 2022. 13C signatures of aerosol organic and elemental carbon from major combustion sources in China compared to worldwide estimates. Science of The Total Environment 810, 151284. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2021.151284

Yao, S., Shet, R.A., Friedrich, B., 2020. Managing Connected Automated Vehicles in Mixed Traffic Considering Communication Reliability: A Platooning Strategy. Transportation Research Procedia, 22nd EURO Working Group on Transportation Meeting, EWGT 2019, 18th – 20th September 2019, Barcelona, Spain 47, 43–50. https://doi.org/10,1016/j.trpro.2020,03.071

Yazidi, A.E., n.d. Estimation of the CO2 and CH4 fluxes in France using atmospheric concentrations from ICOS network and data-assimilation techniques 284.

Yu, L., Wang, G., Zhang, R., Zhang, L., Song, Y., Wu, B., Li, X., An, K., Chu, J., 2013. Characterization and Source Apportionment of PM2.5 in an Urban Environment in Beijing. Aerosol Air Qual. Res. 13, 574–583. https://doi.org/10,4209/aaqr.2012.07.0192

Yurdakul, S., Civan, M., Tuncel, G., 2013. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. Atmospheric Research 120–121, 298–311. https://doi.org/10,1016/j.atmosres.2012.09.015

Yver Kwok, C., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C.W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmotte, M., Kazan, V., Darding, M., Lebègue, B., Kaiser, C., Xueref-Rémy, I.,

Ramonet, M., 2015. Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H 2 O, CO 2, CH 4, and CO. Atmos. Meas. Tech. 8, 3867–3892. https://doi.org/10,5194/amt-8-3867-2015

Yver-Kwok, C., Philippon, C., Bergamaschi, P., Biermann, T., Calzolari, F., Chen, H., Conil, S., Cristofanelli, P., Delmotte, M., Hatakka, J., Heliasz, M., Hermansen, O., Komínková, K., Kubistin, D., Kumps, N., Laurent, O., Laurila, T., Lehner, I., Levula, J., Lindauer, M., Lopez, M., Mammarella, I., Manca, G., Marklund, P., Metzger, J.-M., Mölder, M., Platt, S.M., Ramonet, M., Rivier, L., Scheeren, B., Sha, M.K., Smith, P., Steinbacher, M., Vítková, G., Wyss, S., 2021. Evaluation and optimization of ICOS atmosphere station data as part of the labeling process. Atmos. Meas. Tech. 14, 89–116. https://doi.org/10,5194/amt-14-89-2021

Zanis, P., Ganser, A., Zellweger, C., Henne, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., 2007. Seasonal variability of measured ozone production efficiencies in the lower free troposphere of Central Europe. Atmospheric Chemistry and Physics 7, 223–236. https://doi.org/10,5194/acp-7-223-2007

Zellweger, C., Forrer, J., Hofer, P., Nyeki, S., Schwarzenbach, B., Weingartner, E., Ammann, M., Baltensperger, U., 2003. Partitioning of reactive nitrogen (NO_y) and dependence on meteorological conditions in the lower free troposphere. Atmospheric Chemistry and Physics 3, 779–796. https://doi.org/10,5194/acp-3-779-2003

Zhang, F., Zhou, L., Conway, T.J., Tans, P.P., Wang, Y., 2013. Short-term variations of atmospheric CO2 and dominant causes in summer and winter: Analysis of 14-year continuous observational data at Waliguan, China. Atmospheric Environment 77, 140–148. https://doi.org/10,1016/j.atmosenv.2013.04.067

Zheng, H., Kong, S., Yan, Y., Chen, N., Yao, L., Liu, X., Wu, F., Cheng, Y., Niu, Z., Zheng, S., Zeng, X., Yan, Q., Wu, J., Zheng, M., Liu, D., Zhao, D., Qi, S., 2020. Compositions, sources, and health risks of ambient volatile organic compounds (VOCs) at a petrochemical industrial park along the Yangtze River. Science of The Total Environment 703, 135505. https://doi.org/10,1016/j.scitotenv.2019.135505

Zheng, J., Dong, S., Hu, Y., Li, Y., 2020. Comparative analysis of the CO2 emissions of expressway and arterial road traffic: A case in Beijing. PLOS ONE 15, e0231536. https://doi.org/10,1371/journal.pone.0231536

Zheng, J., Zhou, R., Zhan, R., Lin, H., 2022. Combustion and emission characteristics of natural gas engine with partial-catalytic oxidation of the fuel. Fuel 312, 122796. https://doi.org/10,1016/j.fuel.2021.122796

Zhou, L., Conway, T.J., White, J.W.C., Mukai, H., Zhang, X., Wen, Y., Li, J., MacClune, K., 2005. Long-term record of atmospheric CO2 and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Background features and possible drivers, 1991–2002. Global Biogeochemical Cycles 19. https://doi.org/10,1029/2004GB002430

Zimnoch, M., Godlowska, J., Necki, J.M., Rozanski, K., 2010. Assessing surface fluxes of CO_2 and CH_4 in urban environment: a reconnaissance study in Krakow, Southern Poland. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 62, 573. https://doi.org/10,1111/j.1600-0889.2010,00489.x

Zimnoch, M., Jelen, D., Galkowski, M., Kuc, T., Necki, J., Chmura, L., Gorczyca, Z., Jasek, A., Rozanski, K., 2012. Partitioning of atmospheric carbon dioxide over Central Europe:

insights from combined measurements of CO_2 mixing ratios and their carbon isotope composition. Isotopes in Environmental and Health Studies 48, 421–433. https://doi.org/10,1080/10256016.2012.663368

Zimnoch, M., Necki, J., Chmura, L., Jasek, A., Jelen, D., Galkowski, M., Kuc, T., Gorczyca, Z., Bartyzel, J., Rozanski, K., 2019. Quantification of carbon dioxide and methane emissions in urban areas: source apportionment based on atmospheric observations. Mitig Adapt Strateg Glob Change 24, 1051–1071. https://doi.org/10,1007/s11027-018-9821-0

Table des figures

Figure 1-1 : Cycle du carbone présentant les flux et les stocks de carbone avant l'ère industrielle (en jaune) et ceux induits par les activités anthropiques moyennés entre 2010 et 2019 (en rose) (GIEC AR6 GWI) 14

Figure 1-2 : Contribution des émissions entre 1750 et 2019 des différents composés sur le forçage radiatif (a) et les températures de surface (b) 15

Figure 1-3 : Variations de la concentration en CO_2 atmosphérique au cours des 800 000 dernières années. Données issues des carottes de glaces de Vostok et épica dôme C (Fischer et al. 1999 , Petit et al. 1999, Schwander et al. 2001, Siegenthaler et al. 2005, Lüthi et al. 2008) et d'un traceur de la température atmosphérique (Petit et al. 1999, Jouzel et al. 2007). La courbe bleue représente l'estimation de CO_2 issus d'une interprétation linéaire. L'échelle d'âge d'EDC et Vostok ont respectivement été calibrées sur EDC3 et GT4.), (issus de Shin 2019). 16

Figure 1-4 : Evolution des concentrations de CO_2. CH_4 et acide nitreux (N_2O) dans l'atmosphère au cours des derniers 2000 ans (GIEC 2007) 17

Figure 1-5 : Série temporelle des moyennes mensuelles avec (rouge) et sans influence saisonnière (noir) du CO_2 atmosphérique enregistrée à Mona Loa de 1958 à 2022 (NOAA) 18

Figure 1-6 : Gauche : Réseau de mesures ICOS en 2022 (https://www.icos-cp.eu/observations/atmosphere/stations) avec les stations dédiées à l'atmosphère en rouge, aux écosystèmes en vert et aux océans en bleu. Droite : réseau de stations pour le suivi du CO2 GAWSI en 2022 (https://gawsis.meteoswiss.ch/GAWSIS/#/). Les carrés représentant les stations dites de fond et les ronds les stations caractéristiques d'un signal régional..... 21

Figure 1-7 : Estimation de répartition et d'intensité des sources d'émission de gaz à effet de serre issues de l'inventaire EDGAR v.4.0 (résolution spatiale : 10 km). Les zones urbaines sont représentées en orange, rouge et noir. Les couleurs sombres représentent les émissions importantes des zones urbaines et fortement industrialisées. (Duren and Miller 2012). 24

Figure 1-8 : Evolution de la température maximale de l'air au cours de l'été (juin à août) en région PACA : exemple de la moyenne estivale de température maximale quotidienne (source : Drias, données Météo-France. CERFACS. IPSL / www.drias-climat.fr)..... 29

Figure 1-9 : Carte de la région SUD-PACA avec les distributions des émissions de CO_2 par secteurs d'activités de la région (vert), de la métropole d'Aix Marseille (rose) et de Marseille (orange) issues des inventaires 2019 d'ATMOSUD. La carte est issue de Wikipédia (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gemeindeverband_M%C3%A9tropole_d%E2%80%99Aix-Marseille-Provence_2019.png?uselang=fr)..... 31

Figure 2-1 : Localisation des sites de mesures. L'Observatoire de haute Provence (OHP) est marqué par le point vert foncé. Marseille Longchamp (LCP) par le point orange et la station de Fontblanche (FBL) par le repère vert clair. La station de Marignane (MAR) est représentée en bleu. Le fond de carte est tiré de l'inventaire régional d'ATMOSUD correspondant aux émissions de CO_2 (hors combustion de biomasses) en kteqCO_2 pour l'année 2020 33

Figure 2-2 : Environnements des stations de mesures (gauche) et leur intérieur (droite). L'OHP est présenté en haut, Marseille Longchamp au milieu et Fontblanche en bas. 38

Figure 2-3 : Classes de vents choisies pour Marseille. Basées sur une rose de concentration de CO_2 en ppm enregistrées entre 2016 et 2018 en fonction de la vitesse et de la direction des vents modélisés à Marseille Longchamp (rose de CO_2 issue de Xueref Remy et al. 2022). 41

Figure 2-4 : Partitionnement de chaque classe de vents pour les stations de Fontblanche, Marseille Longchamp et Marignane. La quatrième colone représente la proportion de chaque classe de vents lorsque celles si sont identifées à FBL et Mar simultanément 42

Figure 2-5 : Schéma de la technologie CRDS 44

Figure 2-6 : Série temporelle de la séquence de calibration du Picarro de LCP (haut) et les concentrations en CO_2 associées (bas) 47

Figure 2-7 : Série temporelle de la séquence de calibration du Picarro de Fontblanche (haut) et les concentrations en CO_2 associées (bas) 48

Figure 2-8 : Distribution des signatures δ13C du CO_2 selon les types de combustibles fossiles (Widory et al. 2006). 53

Figure 2-9 : Série temporelle des moyennes minute de CO (en noir) entre le 06/01/2020 et le 03/02/2020. Les barres jaunes représentent les calibrations manuelles, les barres rouges les interventions dans la station et les barres bleues les zéros internes réalisés manuellement. Les points bleus représentent les mesures minutes réalisées durant les cycles de zéro interne automatiques. 61

Figure 2-10 : Séquence de calibration (haut) et moyennes minutes mesurées (en ppb) lors du passage de la bouteille de calibration (bas) 62

Figure 2-11 : Evolution des concentrations moyennes lors des cycles de zéro interne entre le 06/01/2020 et le 03/02/2020.Les barres représentent les écart types associés à chaque moyenne. 62

Figure 2-12 : Séries temporelles de CO_2 (haut) CO (milieu) enregistrées de manière continue à Marseille (marron) et fontblanche (vert) ainsi que dans les flacons (points vert et rouge clair) entre le 13/01/2020 et le 31/01/2020. Les points entourés en noir sont les moyennes des paires faites à 14h00 .Les flacons encadrés en rouge représentes ceux présentant une possible contamination ou biais à la vapeur d'eau. 66

Figure 2-13 : Série temporelle des concentrations de CO_2 horaires moyennes mesurées à 100m à l'OHP entre le 07 et le 15 août 2018 (noir). Le cycle médian du mois d'aout 2018 ainsi que le cycle médian (noir pointillé) plus : 1 (bleu) et deux (rouge) sigma ont été représentés. 76

Figure 2-14: Détermination d'un fond urbain représenté par le 5e percentile des données enregistrées à Marseille LCP (vert foncé) pour le CO_2 (haut) et le benzène (bas). Les concentrations de CO_2 enregistrées à Fontblanche (considéré comme un fond périurbain) sont illustrées en vert clair.....78

Figure 3-1 : évolution des concentrations moyennes horaires du CO_2 enregistrées entre juillet 2016 et juillet 2022 à Marseille LCP (orange), l'observatoire de haute provence OHP (vert foncé) et Fontblanche (vert clair).....135

Figure 3-2 : Séries temporelles des moyennes horaires de CO_2 enregistrées à Marseille LCP (orange) et l'Observatoire de haute provence OHP (vert foncé) en janvier et février 2019.....136

Figure 3-3 : Cycle saisonnier des concentrations en CO_2 enregistrées à Marseille (marron) entre le 01/01/2018 et le 31/07/2022 et Fontblanche (vert) entre le 13/01/2020 et le 31/08/2021.....138

Figure 3-4 : Cycle diurne des concentrations en CO_2 enregistrées à Marseille (marron) entre le 01/01/2018 et le 31/07/2022 et Fontblanche (vert) entre le 13/01/2020 et le 31/08/2021 en hiver (1er panel) au printemps (2e panel) en été (3e panel) et en automne (4e panel) par vent faibles (inférieurs à 2m/s).....139

Figure 3-5 : Cycle diurne du panache de CO_2 entre Marseille et Fontblanche en ppm par saison en fonction des jours ouvrés (triangles) et des jours de week-end (ronds) .142

Figure 3-6 : Domaine d'extraction des données d'inventaire CIGALE de 2017 (ATMOSUD).....145

Figure 3-7 : Cycle diurne du CO_2 total (haut) d'après l'inventaire cigale 2017 (ATMOSUD) et selon chaque secteur (bas).....146

Figure 3-8 : Cycle diurne moyen du carbone suie fossile (violet), du carbone suie biogénique (bordeau), des NOx (cyan) et du CO_2 (orange) enregistrés à Marseille Longchamp par vents faibles (< 2m/s) par saisons. Les triangles représentent les jours ouvrés et les ronds les week ends.....147

Figure 3-9 : Cycle diurne du CO_2 (1ere colonne), BC_{ff} (2em colonne), BC_{bb} (3e colonne) et NOx (4e colonne) en jours ouvrés (haut) et en week-end (bas) pendant la période covid du 17/03/2020 au 10/05/2020. Les lignes noires représentent les cycles diurnes moyens des différentes espèces pour la période « référence » c.a.d. entre le 17/03 et le 10/05 des années 2018-2019-2021 et 2022.Les lignes pointillées représentent l'intervalle de confiance à 0,9).....151

Figure 3-10 : Séries temporelles des moyennes horaires de CO_2 enregistrées à 100m à l'OHP (haut), à Fontblanche (milieu) et à Marseille (bas). Les heures détectées comme polluées sont représentées en rouge tandis que les heures dites "propres" à l'OHP. FBL et LCP sont respectivement en vert foncé,vert clair et orange.....152

Figure 3-11 : Evolution de la concentration en CO_2 à Marseille (marron) et Fontblanche (vert) enregistrée entre le 12/01/2020 et le 31/01/2020.Les triangles représentent les concentrations en CO_2 enregistrées dans les flacons à Marseille (orange) et Fontblanche (vert foncé).Les triangles rouges représentent les flacons présentant des concentrations de CO_2 particulièrement élevées par rapport au Picarro et qui n'ont pas été retenus pour

les analyses. Les triangles aux bords blancs représentent les flacons retenus pour l'analyse.....155
Figure 3-12 : Série temporelle des concentrations NO/NOx entre le 12/01/2020 et le 31/01/2020 enregistrée à Marseille Longchamp 156
Figure 3-13 : Cas du 16 janvier 2020 à Marseille Longchamp : 158
Figure 3-14 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 16 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 16 janvier 2020 à 09h30 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue). 159
Figure 3-15 : Cas du 28 janvier 2020 à Marseille Longchamp : 161
Figure 3-16 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 28 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 28 janvier 2020 à 18h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue). 162
Figure 3-17 : Cas du 13 janvier 2020 à Marseille Longchamp : Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f) 163
Figure 3-18 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 13 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 13 janvier 2020 à 14h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue). 164
Figure 3-19 : Cas du 21 janvier 2020 à Marseille Longchamp : Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10 (rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f). 165
Figure 3-20 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 21 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 21 janvier 2020 à 14h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue). 166
Figure 3-21 : Cas du 31 janvier 2020 à Marseille Longchamp : Evolution temporelle des concentrations du CO_2 (a), du CO (couleurs identiques au CO_2) (b), du carbone suie issue de la combustion de matière fossile (violet) et issu de la combustion de biomasse (rouge foncé) (c), des NOx (rouge foncé), du NO2 (rouge) et du NO (jaune) (d), des PM10

(rouge foncé), des PM2,5 (rouge) et des PM1 (jaune) (e) ; et Profils PMF du trafic (vert), du secteur résidentiel (jaune) et du fond régional et local (marron) (f). 167

Figure 3-22 : Evolution des directions (milieu) et vitesses (bas) de vents et regroupés par type de vent (haut) mesurées à Marseille, Fontblanche et Marignane le 31 janvier 2020. La rétro trajectoire sur 06h00 calculée avec le modèle HYSPLIT et des données de vent GFS à 0,25°de résolution illustre la trajectoire moyenne des masses d'air avant leur arrivée le 31 janvier 2020 à 14h00 à Marseille (rouge) et à Fontblanche (bleue). 168

Figure 3-23 : Concentrations de CO_2 enregistrées à Marseille le 16/01/2020 (en haut à gauche) et le 28/01/2020 (en bas à gauche) et évolution du panache de CO_2 urbain (à droite, en haut pour le 16/01/2020 et en bas pour le 28/01/2020) en noir avec la quantité de CO_2 émis par la combustion de matière fossile (triangles violets et le CO_2 biosphérique (triangles verts).....175

Figure 3-24 : Keeling plot du CO_2 enregistré à Marseille et Fontblanche en janvier 2020. Les points rouges représentent les échantillons enregistrés le matin avant 11h00. Les points verts représentent ceux enregistrés à 14h00 et les points bleus en soirée (après 18h00). Les droites pointillées représentent les régressions linéaires suivant le même code couleur que les points. La droite noire représente la régression linéaire sur l'ensemble des points. L'intercept représente l'ordonnée à l'origine fourni par la régression linéaire (avec son incertitude) sur l'ensemble des points. Le chiffre en-dessous représente la pente moyenne (avec son écart type) lorsque chaque flacon est retiré une fois de son groupe. 191

Figure 3-25 : Calcul du RCO/CO_{2ff} avec la méthode des moindres carrés avec (haut) et sans (bas) les flacons du 28 janvier à 07h00 et 09h00 représenté par les cercles gris et orange 201

Figure 3-26 : Evolutions des flux biosphériques net (FLUX BIOSPHÉRIQUES) (noir), de la photosynthèse (GPP) (bleue) et la respiration (Reco)(rouge) enregistrés à Fontblanche pendant les jours de prélèvements. Les barres verticales vertes et oranges représentent les moments d'échantillonnage à Fontblanche et Marseille. 203

Figure 3-27 : Evolution journalière du rapport benzène / toluène au cours des journées de prélèvement et en moyenne sur janvier 2020 (noir) 204

Figure 3-28 : Evolution des proportions de consommation d'énergies pour le chauffage résidentiel à Marseille (ATMOSUD).....205

Figure 3-29 : Illustration de la composition moyenne du panache de CO2 en hiver 209

Figure 3-30 : Séries temporelles de CO2 (a), CO (b), NOx, NO2, NO (c), carbone suie issue de la combustion de biomasse ou d'énergies fossiles (d) et profils de sources PMF issus de COV (e) enregistrés) à Marseille Longchamp entre le 13 janvier 2020 et le 31 janvier 2020 (en UTC). 212

Figure 3-31 : Evolution du coefficient de corrélation entre le panache des plusieurs espèces et le panache de CO_2 en fonction des moments de la journée à Marseille en janvier 2020. 215

Figure 3-32 : Détermination du rapport d'émission entre le CO et le CO2 sur une fenêtre de 4h. Le point bleu représente le minimum de CO_2 et le point vert le maximum, qui servent à calculer l'amplitude de CO_2 sur la fenêtre de 4h. 216

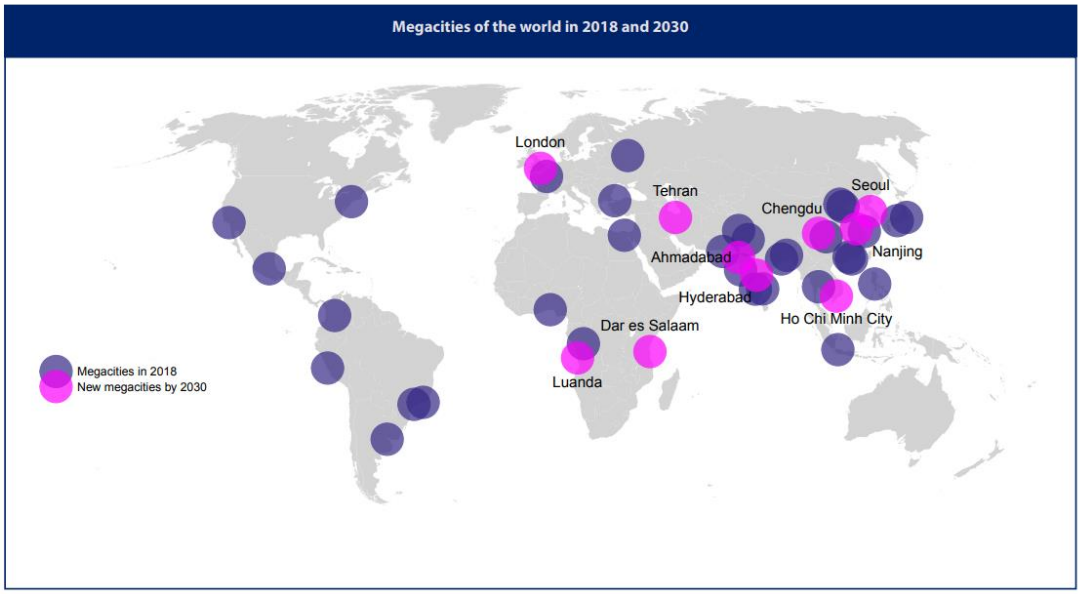
Figure 3-33 : Rapports entre les espèces et le CO_2 enregistré à Marseille LCP en fonction de l'amplitude du panache Marseille sur 4h. Les Points noirs représentent l'ensemble des rapports calculés sur des fenêtres de 4h. Les points verts sont l'ensemble des rapports retenus (R^2> 0,5 et une différence de CO_2 sur 4h supérieure à 15 ppm) pour calculer le rapport moyen. 218

Acronymes et nomenclatures

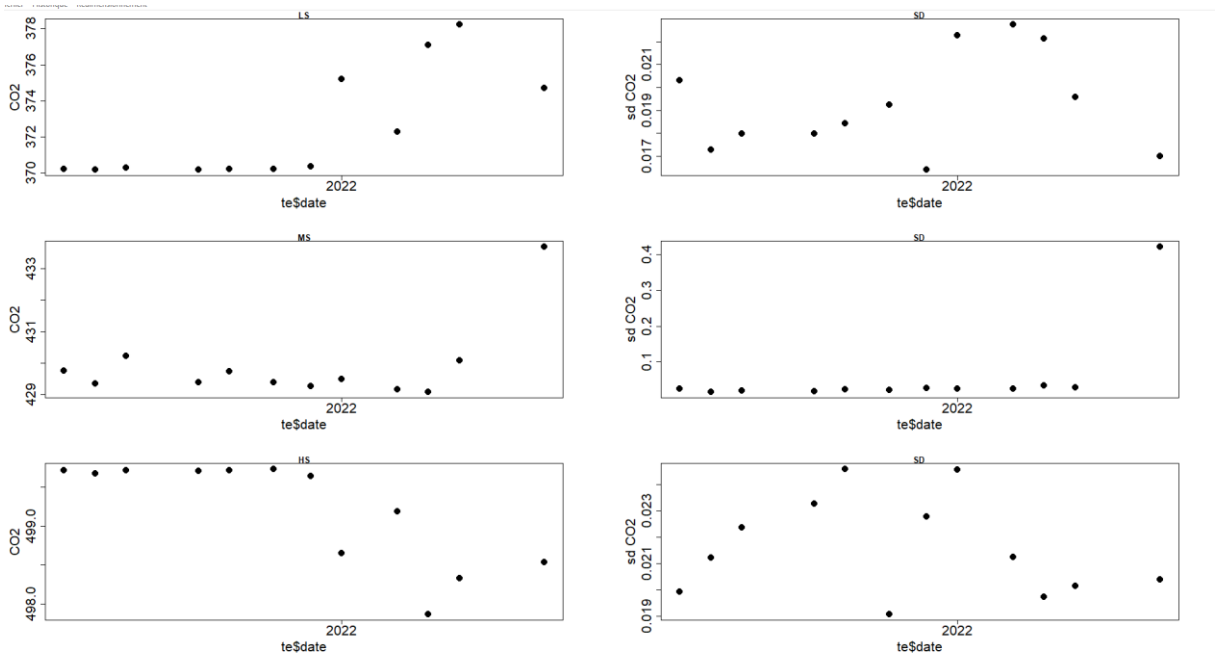
^{13}C	Isotope 13 du carbone
^{14}C	Isotope 14 du carbone
BC	Carbone suie
BC_{bb} (BC_{wb})	Carbone suie d'origine biogénique
BC_{ff}	Carbone suie d'origine fossile
CH_4	Méthane
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxide de carbone
COS (OCS)	Oxysulfure de carbone
COV (VOC)	Composés organiques volatiles
COVNM	Composés organiques volatiles non méthanique
H_2O	Eau
IVOC	Composés organiques volatiles intermédiaires
NEE	Echange net des écosystèmes
NO	Monoxyde d'azote
NO_2	Dioxide d'azote
NOx	Oxide d'azote
O_3	Ozone
PM	Particules fines
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
ppt	Partie par trillion
UTC	Temps universel coordonnées
FBL	Fontblanche
LCP	Marseille Longchamp
MAR	Marignane
OHP	Observatoire de haute Provence
CRDS	Cavity ring down spectroscopy
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
GC	Chromatographie gazeuse
TD	Thermo desorbeur
HYSPLIT	Hybrid single particle lagrangian integrated trajectory model
PMF	Positive matrix factorization
R	Rapport

sd	Ecart type
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AGAGE	Advanced global atmospheric gases experiment
ANR	Agence nationale de la recherche
ANR COol AMmetropolis	Vers la réduction des émissions de CO_2 et des ilôts de chaleur urbaine de la métropole Aix-Marseille-Provence par une approche interdisciplinaire
CIGALE	Consultation d'Inventaires Géolocalisés Air cLimat Energie
CCGCRV	Curve Fitting Methods Applied to Time Series in NOAA
CO_2-MEGAPARIS	Quantification des emissions de CO_2 en Ile de France
DREAL	Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement
ESCOMPTE	Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions
FACE	Free-Air CO_2 enrichment
GAW	Global Atmosphere Watch programme
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
ICOS	Integrated carbon observation system
INFLUX	Indianapolis Flux Experiment
MEGAPOLI	Megacities: Emissions, urban, regional, and Global Atmospheric POLlution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation 2008 - 2011
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OMM (WMO)	Organisation météorologique mondiale
PACA	Provence-Alpes Côtes d'Azur
PAREA	Evolution des particules fines en champs proche du trafic maritime à Marseille
SCIPPER	Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations

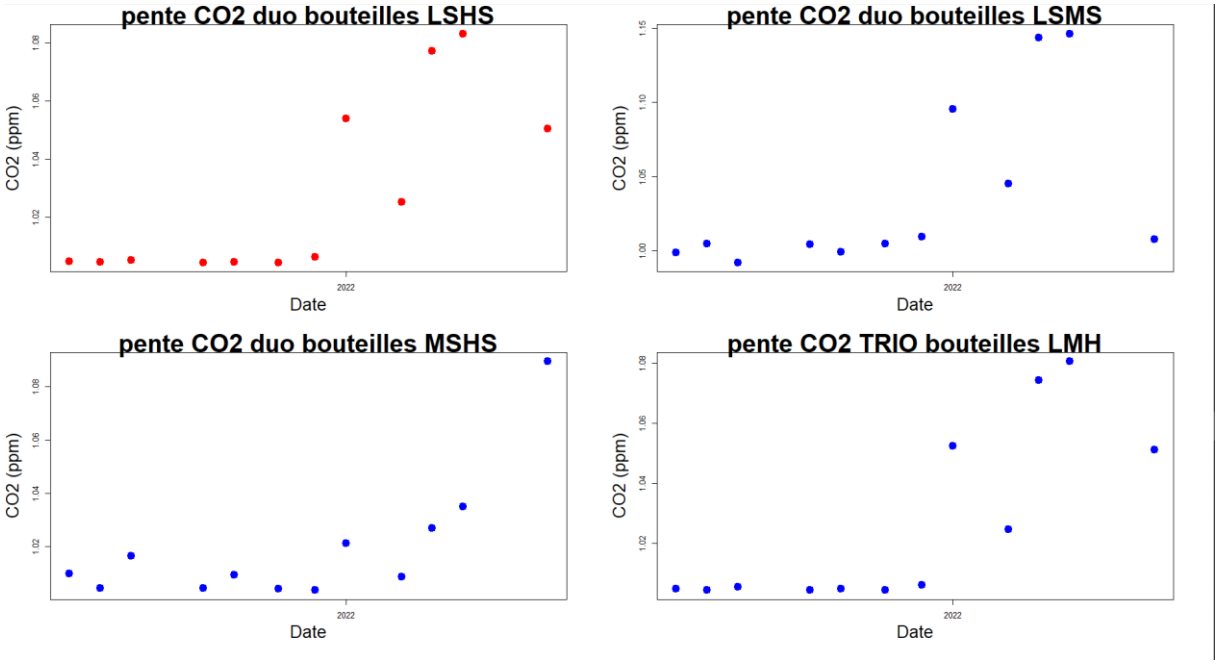
ANNEXES



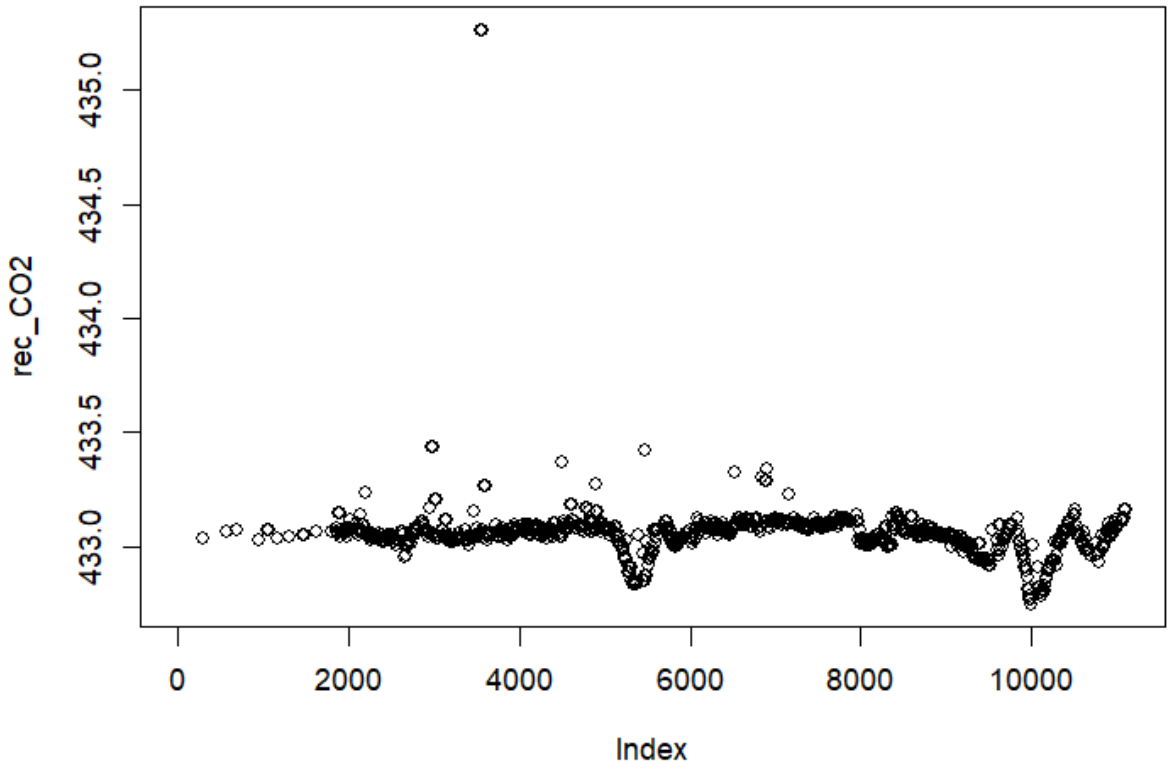
Annexe 1: Répartition des mégapoles existantes en 2018 et celles attendues d'ici 2030 (WUP UN 2018)



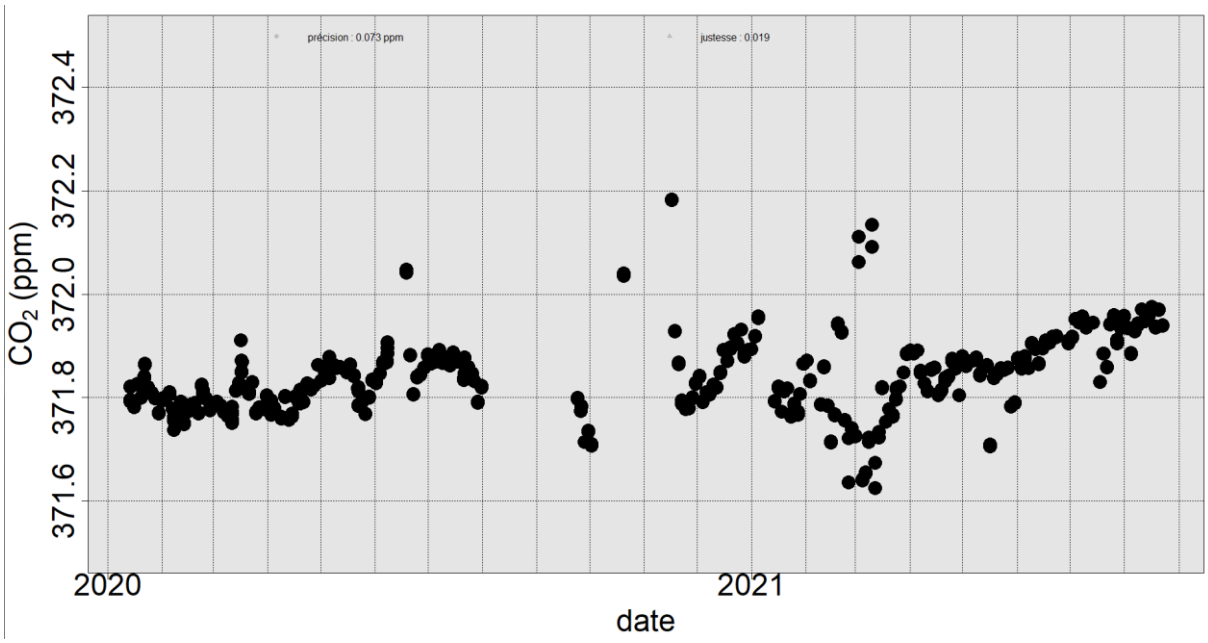
Annexe 2 : Evolution des concentrations de CO_2 mesurés lors des 5 dernière minutes du dernier passage des bouteilles de calibration lors des cycles de calibration entre 2021 et 2022



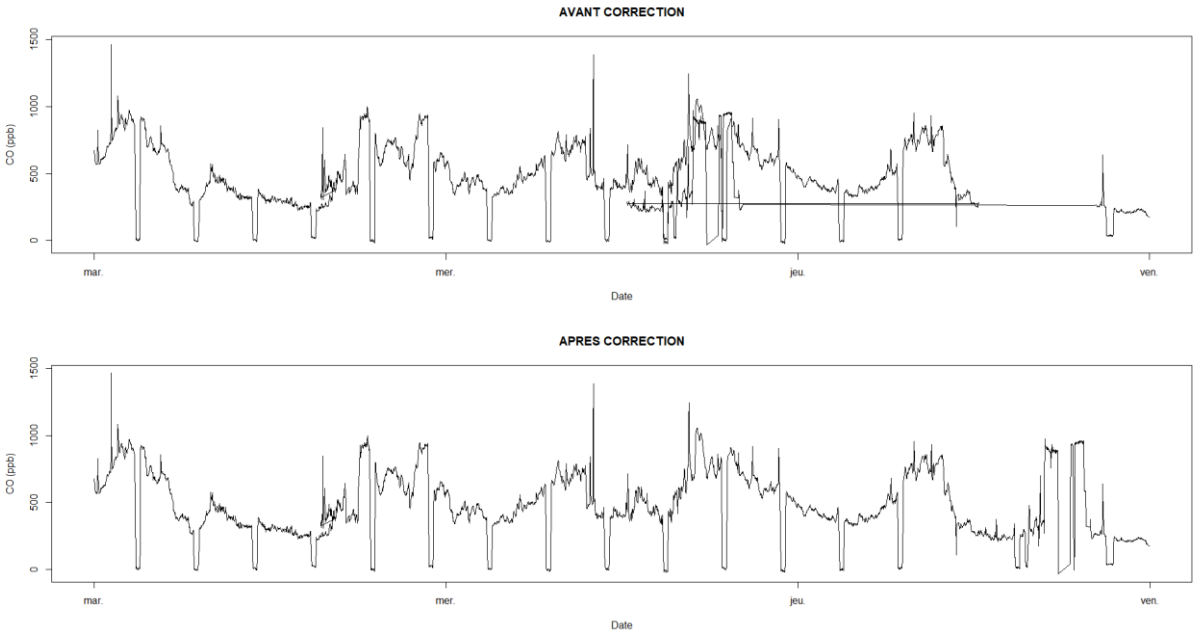
Annexe 3 : Evolution des coefficients de la droite de calibration entre 2021 et 2022 en utilisant les bouteilles de calibration 2 par 2 et avec les trois (en bas à droite)



Annexe 4 : Evolution de la précision des mesures moyennés sur les 5 dernière minutes de chaque Target entre 2017 et novembre 2021 à Marseille Longchamp entre 2017 et 2021

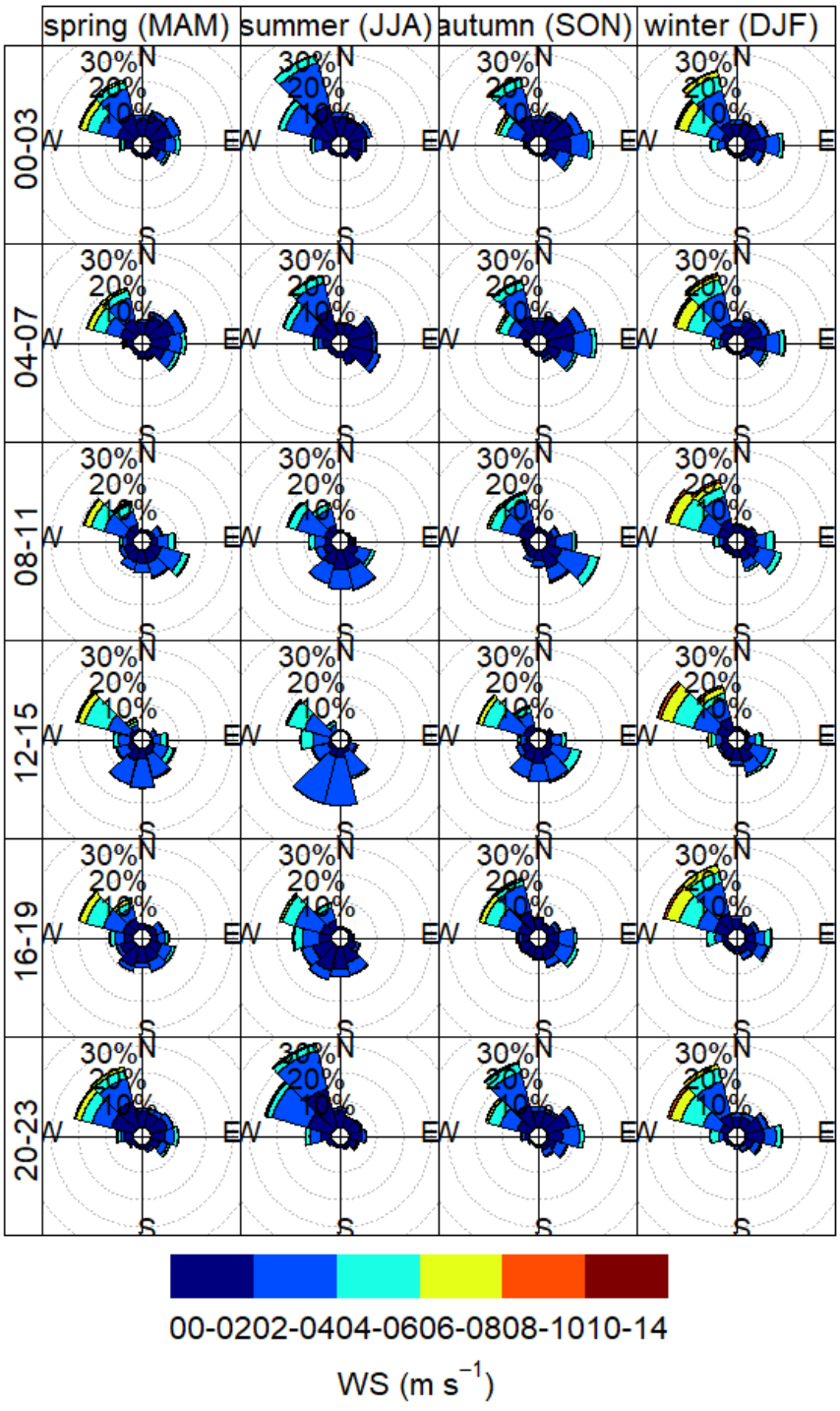


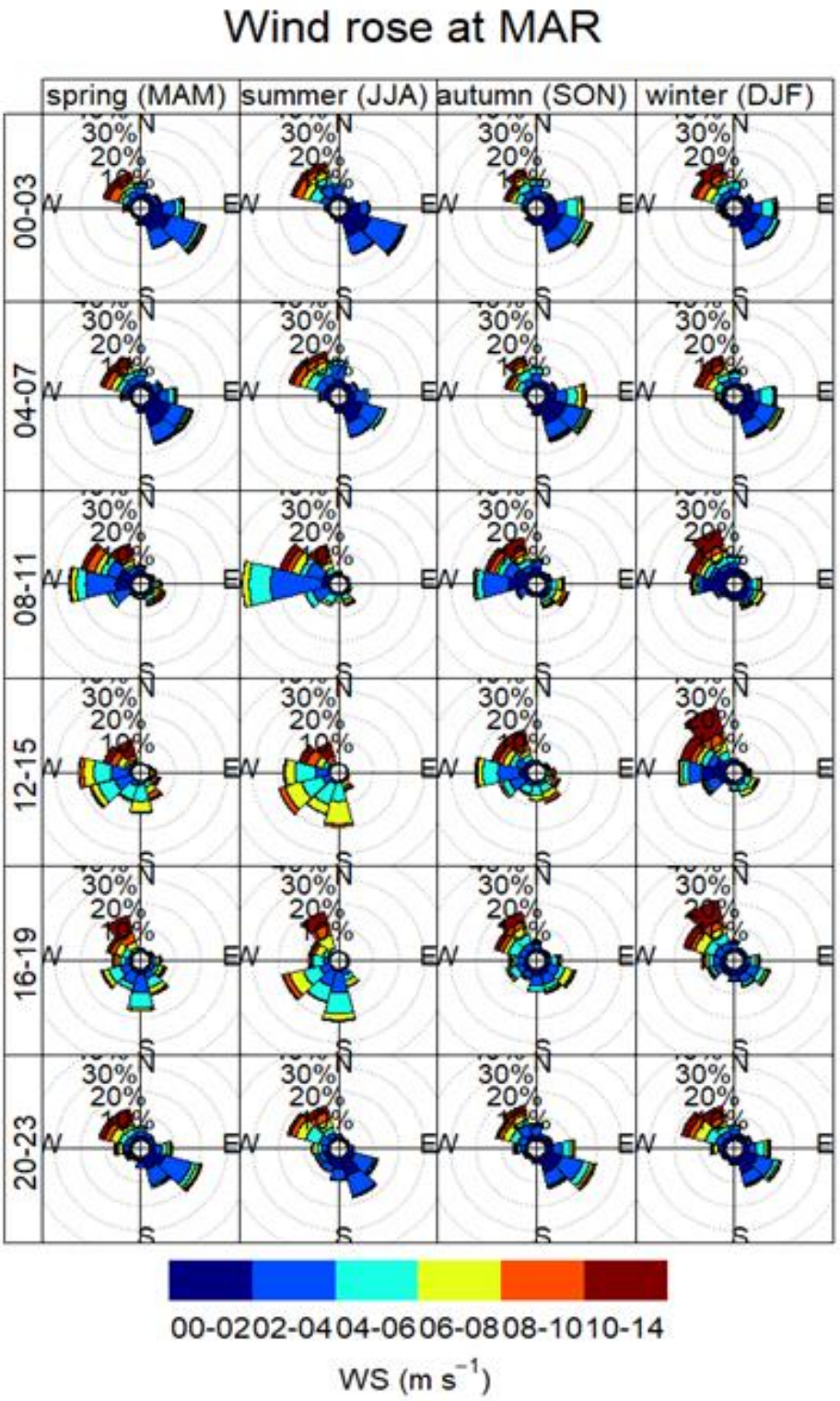
Annexe 5 : Evolution de la précision des mesures moyennés sur les 5 dernière minutes de chaque Target entre 2020 et 2021 à Fontblanche

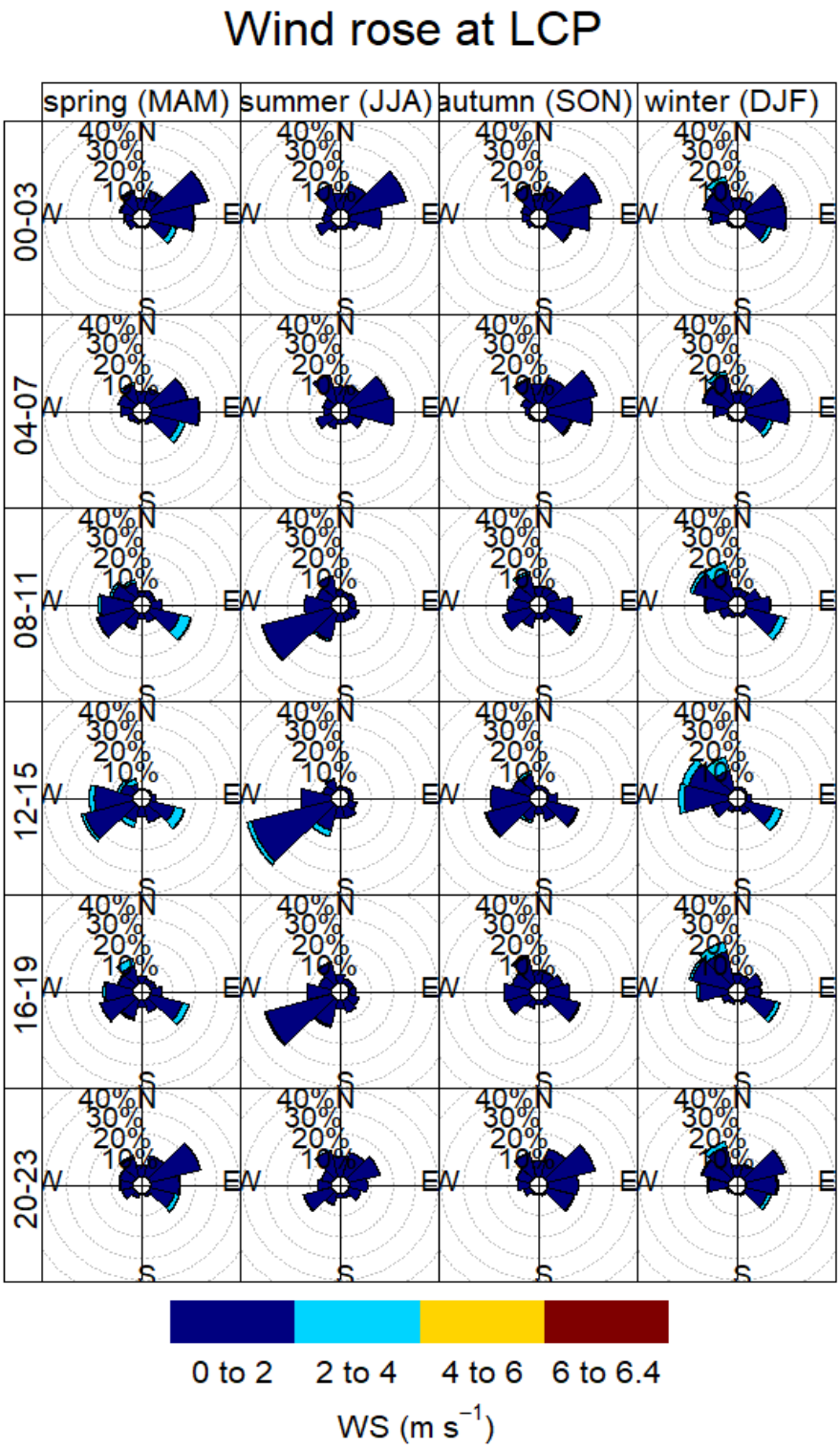


Annexe 6 : Illustration des corrections de données réalisées sur le jeu de données de CO entre le 6 et le 10 janvier 2020

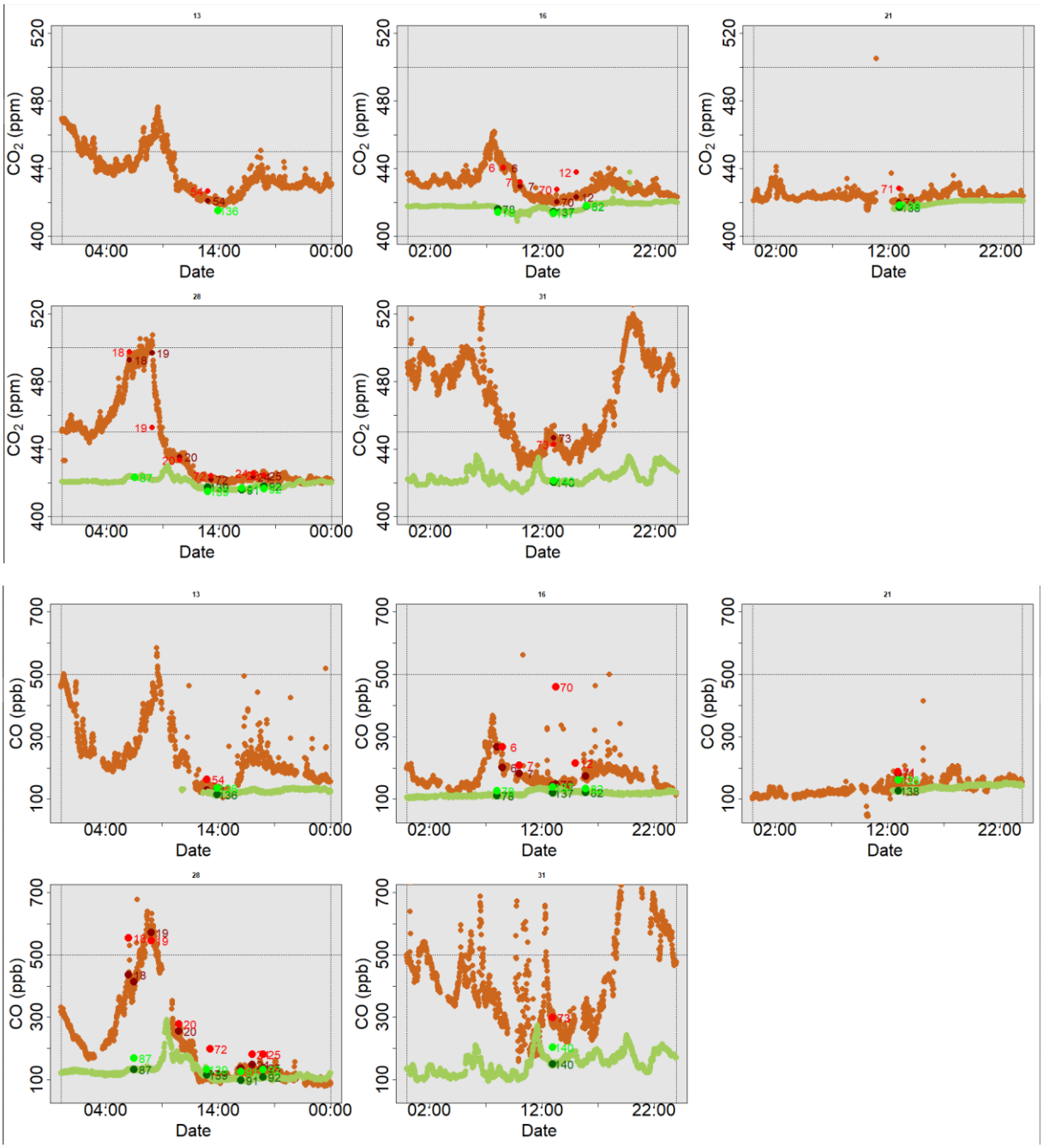
Wind rose at FBL




Wind rose at MAR
spring (MAM)
summer (JJA)
autumn (SON)
winter (DJF)
00-03
04-07
08-11
12-15
16-19
20-23
30%
20%
N
E
S
W
00-02
02-04
04-06
06-08
08-10
10-14
WS (m s−1)



Annexe 7 : Roses des vents enregistrés à Fontblanche FBL (haut), Marignane MAR (milieu) et Marseille LCP (bas) par saison et heures de la journée



Annexe 8 : Différence entre les concentrations de CO_2 (haut) et CO (bas) enregistrées dans les flacons (rouge clair et vert clair). Les moyennes minutes (orange et vert) et les moyennes sur 10 minutes (rouge et vert foncé) à Marseille (gamme de rouge) et Fontblanche

Annexe 9 Protocole de mesure réalisé par le laboratoire

L'analyse des flacons se fait via un Picarro ayant un débit plus faible que dans son mode « normal » (pour pomper moins de gaz afin qu'il en reste pour les analyses à venir). L'air analysé est rejeté dans la pièce et n'est pas remis dans le flacon. Cette étape prend à peu près 100ml de gaz,

Protocole de mesure ^{13}C

Pour mesurer les isotopes. On a utilisé le SICAS Il permet de mesurer 3 types d'isotopes. Le ^{13}C, le ^{17}O et le ^{18}O Il fonctionne un peu comme la technique CRDS mais mesure l'absorption de la lumière,

Voici le protocole suivi :

- On met les flacons dans le racks prévu à cet effet
- On connecte les flacons à l'instrument avec des lignes
- On met les moteurs pour ouvrir les bouchons aux flacons. en s'assurant que les bouchons ne sont pas trop fermés pour le moteur sinon il ne pourra pas les ouvrir
- On réalise un test de fuites directement inclus dans l'instrument (il fait le vide dans la ligne et regarde ensuite la pression au bout de quelques minutes)
- On appuie sur CAL et on ouvre les flacons pour lesquels on a pas pu mettre de moteur
- On lance la mesure

La mesure dure environ 10h00,

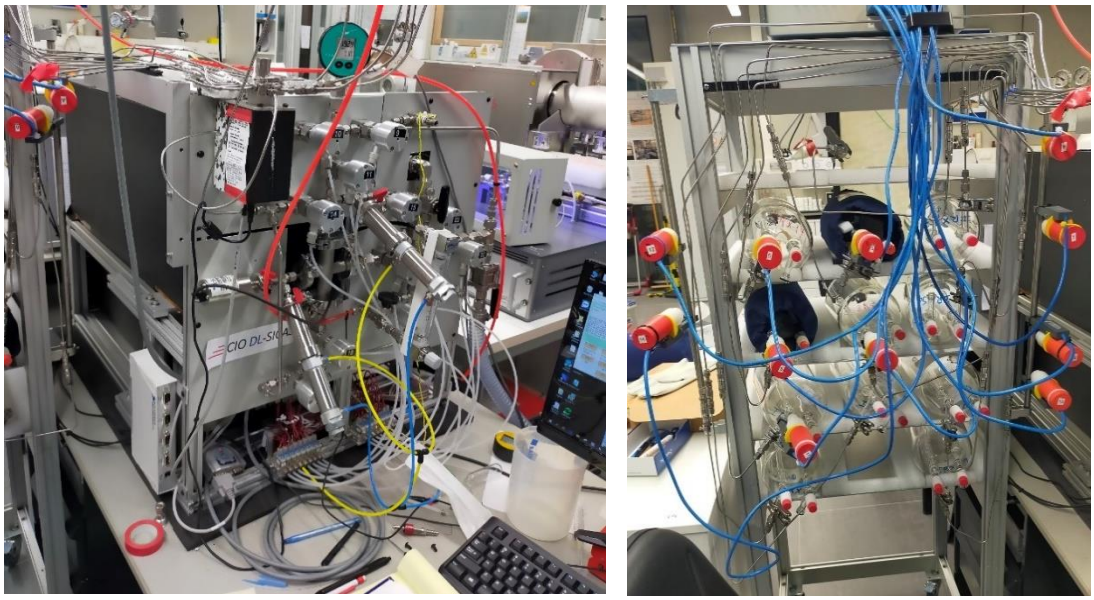
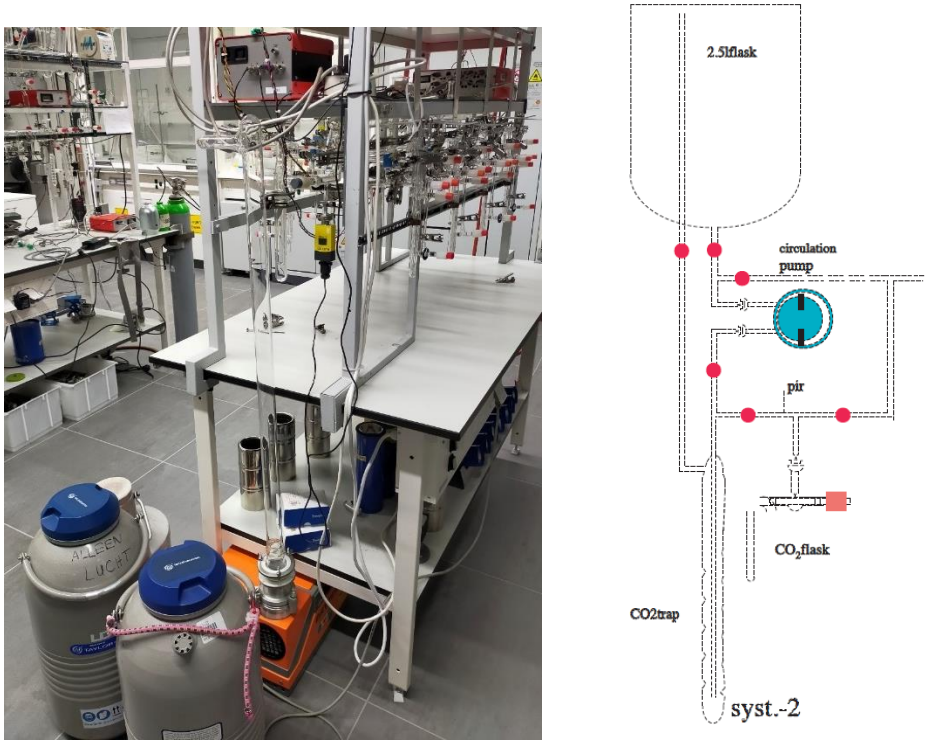


Illustration d'un SICAS du laboratoire de Groningen et des : Flacons de la campagne de mesure dans le rack du SICAS

Protocole de mesure de ^{14}C

Une fois que les mesures de $^{13}CO_2$ et celles du PICARRO ont été effectuées. Il est possible de faire des mesures de ^{14}C. Pour cela, Il faut déjà extraire le CO_2 de l'échantillon. Pour

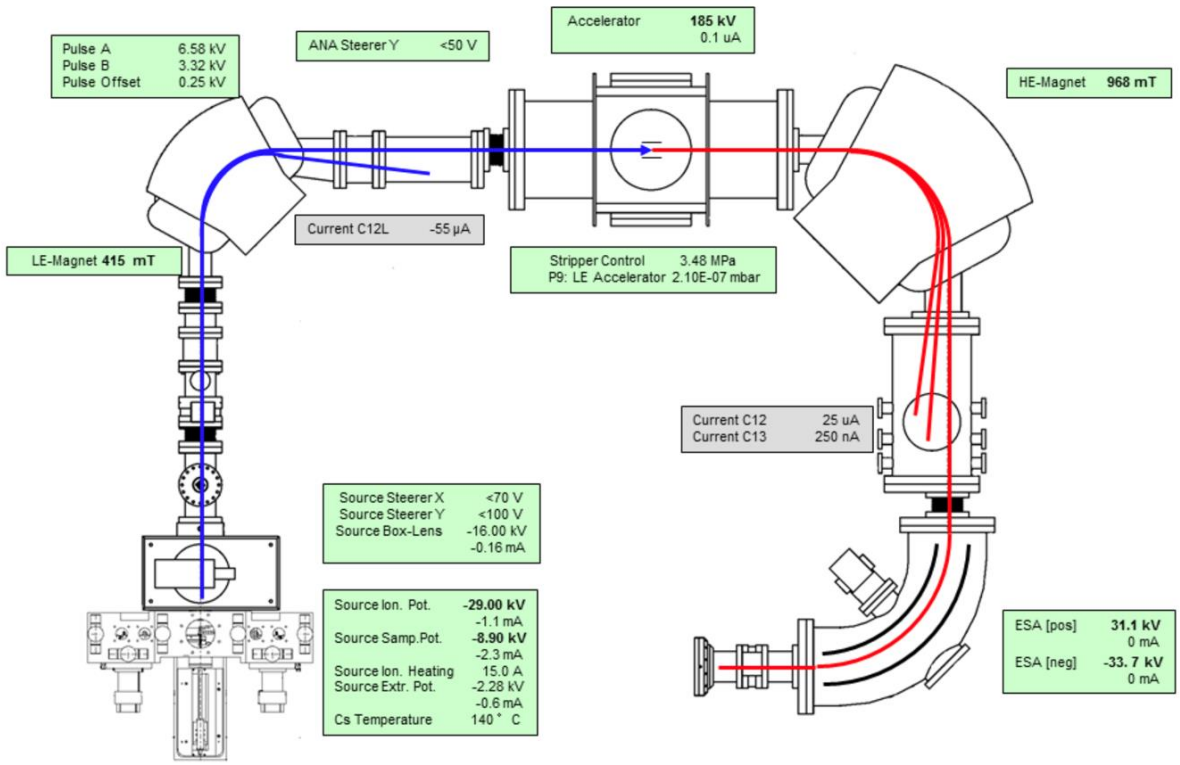
cela, le système ci-dessous est utilisé. On commence par mettre le flacon la tête vers le bas. Puis avec une petite pompe. L'air est introduit à travers le circuit. Il passe dans la colonne qui est réfrigérée et qui refroidit l'air. Puis le CO_2 est réchauffé et passe dans la petite bouteille de CO_2. Qui est ensuite retirée.



Système d'extraction de CO_2 (jusqu'à 8 flacons simultanément) *(©Aurélie Riandet)*

(Gauche) et schéma (droite)

Enfin, le CO_2 extrait va subir une graphitisation (*https://lmc14,lsce,ipsl,fr/reduction,fr*) et une petite partie est condensée dans une petite douille dans un cadre propre pour éviter toute contamination. Le C14 est mesuré par différence de vitesse dans le MICADAS. Les particules de CO_2 sont mises à l'entrée de l'accélérateur. Puis elles subissent une réaction qui les ionise en C+. Au milieu. Se situe aimant qui va attirer les particules chargées positivement. Puis une réaction les transforme en C- et ils sont de nouveau accélérés en étant repoussés par l'aimant. La différence de vitesse permet de remonter à la concentration de chaque type d'isotope,



Fonctionnement du MICADAS

Une fois que ces analyses ont été réalisées. La graisse des flacons est nettoyée avec du petroleum éthanol. Les flacons sont flushés avec de l'air sec. D'une durée environ égale à 10*le volume flushé,

La multivalve est numérotée ainsi :

1	Flacon 1
2	Flacon 2
3	Flacon 3
4	Flacon 4
5	Flacon 5
6	Flacon 6
7	Flacon 7
8	Flacon 8
9	Flacon 9
10	Flacon 10
11	Bouteille calibrée à l'échelle du laboratoire
12	Bouteille de la NOAA
13	Vide
14	Vide
15	Vide

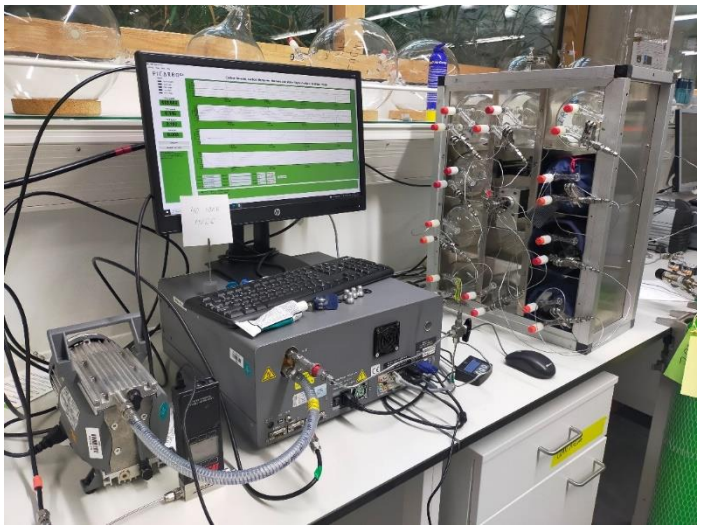
16	Vide

Il y a en plus une vanne pour connecter soit la multivalves soit une bouteille (appelée « safe tank »). Les trois bouteilles ont des concentrations proches en CO_2. CO et CH_4 et sont sèches,

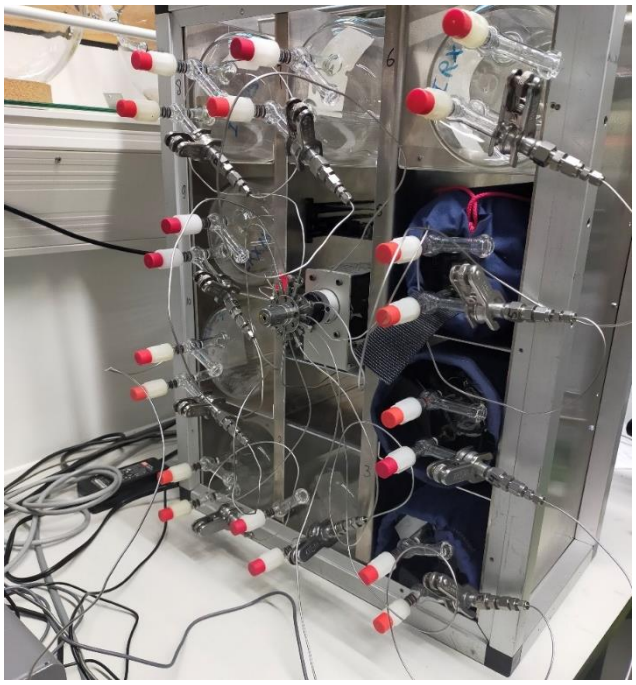
La procédure est la suivante :

1) Le matin. Je déconnecte l'air extérieur et je branche le montage au PICARRO à l'aide de « quick connectors » (rouge : s'ils sont déconnectés ils sont fermés) flush avec le safe tank pendant 30 min pour sécher l'air à l'intérieur de la ligne
2) Puis on fait passer pendant 20min (30 si le manomètre n'est pas flushé) la bouteille calibrée à l'échelle du labo
3) On met les flacons dans les racks. En prenant bien soin de graisser les joins des robinets et en serrant bien les pinces. Puis on connecte les lignes. Une ligne par flacon
4) On repasse sur le safe tank
5) On met la multivalve en position 1 sans ouvrir le flacon
6) On bascule sur la multivalve. Puis on attend 10 secondes pour purger l'intérieur de la ligne
7) On ouvre le flacon et on laisse la mesure se faire pendant 5 minutes sans toucher la ligne car la friction métal-métal dégage du méthane ce qui pourrait contaminer la mesure
8) Au bout de 5 minutes. On repasse d'abord sur le safe tank puis on ferme le flacon,
9) Les étapes 5 à 8 sont répétées autant de fois qu'il y a de flacons
10) Une fois que tous les flacons sont terminés. On refait passer le gaz calibré à l'échelle du laboratoire pendant 20 min

A la fin de la journée. On déconnecte les flacons et on reconnecte l'air extérieur. En cas de difficultés à ouvrir les flacons (par exemple trop peu ou pas de graisse sur les joints). On pourra utiliser un sèche-cheveux,



Montage réalisé pour l'analyse des flacons en CO_2. CO et CH_4 par PICARRO G2401 (©Aurélie Riandet)

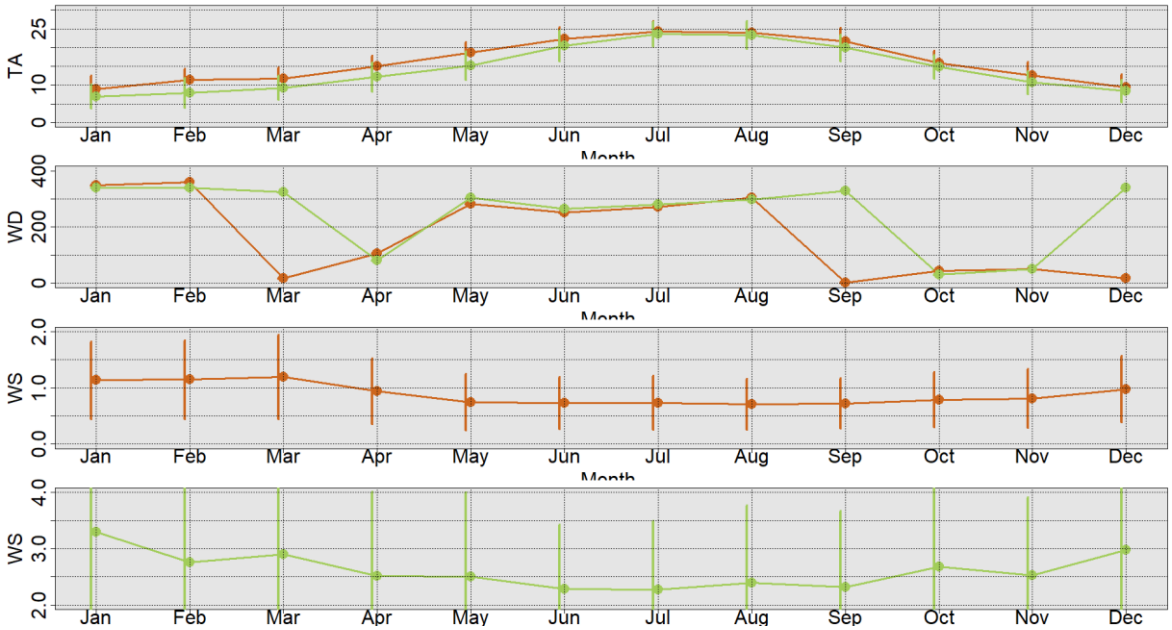


Multivalve pouvant accueillir jusqu'à 10 flacons simultanément (©Aurélie Riandet)

Site	Utilisé (Oui / Non)	Date et début du prélèvement	Temps d'échantillonnage (min)	^{14}C	^{14}C sd	CO_2	CO	Différence de CO_2 avec mesures continues	Différence CO avec mesures continues (pp)
Marseille	O	13/01/2020 14 :00	18	-3,7	1,9	422,90	162,00	3,05	(Ppm)
Fontblanche	O	16/01/2020 07 :00	<1	-3,7	4,3	418,20	126,10	0,43	125,99
Fontblanche	O	16/01/2020 09 :00	<1	-6,6	2,3	414,00	126,80	-0,25	126,69
Marseille	O	16/01/2020 09 :30	9	-28,1	2,4	440,80	267,00	11,52	NA
Marseille	O	16/01/2020 11 :00	9	-19,4	3	431,90	207,20	10,09	55,07
Marseille	O	16/01/2020 14 :15	18	-10,2	2,2	427,70	270,30	5,16	119,27
Fontblanche	O	16/01/2020 19 :11	<1	0,2	2	420,60	128,60	0,66	128,48
Marseille	O	21/01/2020 14 :56	18	-10,1	2,7	425,00	196,50	1,54	34,10
Marseille	O	28/01/2020 07 :00	9	-89,6	2,2	497,60	553,40	-0,31	55,20
Fontblanche	O	28/01/2020 07 :30	<1	-5,9	2,1	423,20	168,30	0,24	168,16
Marseille	O	28/01/2020 09 :00	9	-53,6	2,3	452,80	545,60	8,57	NA
Marseille	O	28/01/2020 11 :30	9	-22,2	2,8	433,40	278,60	7,82	71,96
Marseille	O	28/01/2020 14 :15	18	-13,6	2	421,00	198,80	0,22	92,27
Fontblanche	O	28/01/2020 17 :00	<1	-6,7	3	416,80	125,30	-0,31	125,20
Marseille	O	28/01/2020 18 :00	9	-16,2	2,9	425,70	181,40	1,23	58,45
Marseille	O	28/01/2020 19 :00	9	-11,5	2,2	424,40	181,10	0,18	36,40
Fontblanche	O	28/01/2020 19 :00	<1	-2,5	2,2	416,60	131,60	-0,71	131,49
Marseille	O	31/01/2020 14 :00	18	-29,2	2,3	439,10	299,70	2,97	57,97
Marseille	N	13/01/2020 14 :00	18	-2,2	2,7	430,00	178,10	10,15	53,49
Fontblanche	N	13/01/2020 14 :52	<1	-2,1	3	415,00	135,10	0,17	134,98
Fontblanche	N	13/01/2020 14 :52	<1	-5,2	1,9	415,30	134,80	0,47	134,68
Marseille	N	16/01/2020 07 :00	9	-26,4	2,9	497,40	303,40	46,19	28,22
Marseille	N	16/01/2020 08 :00	9	-36,3	2,4	522,70	364,50	76,15	100,60

Marseille	N	16/01/2020 13 :00	9	-13,2	3,6	473,40	197,00	53,41	54,09
Fontblanche	N	16/01/2020 14 :00	<1	3,2	3,7	413,50	139,00	-0,85	138,88
Fontblanche	N	16/01/2020 14 :00	<1	-3,5	5	413,40	138,00	-0,95	137,88
Marseille	N	16/01/2020 14 :15	18	-18,9	2,6	468,20	458,80	45,66	307,77
Marseille	N	16/01/2020 16 :00	9	-11,3	2	437,80	215,40	11,53	46,06
Fontblanche	N	16/01/2020 16 :56	<1	NA	NA	418,00	132,50	-0,85	132,38
Marseille	N	16/01/2020 18 :00	9	-19,6	2,5	501,90	292,20	68,64	41,74
Marseille	N	16/01/2020 20 :00	9	-21,3	1,9	463,80	211,30	36,56	40,55
Marseille	N	21/01/2020 14 :56	18	NA	NA	431,70	186,50	8,24	24,10
Fontblanche	N	21/01/2020 14 :08	<1	1,2	2,7	418,20	161,70	1,03	161,57
Fontblanche	N	21/01/2020 14 :08	<1	NA	NA	418,20	162,80	1,03	162,67
Fontblanche	N	28/01/2020 14 :00	<1	0,5	2	415,00	131,90	-0,71	131,80
Fontblanche	N	28/01/2020 14 :00	<1	NA	NA	415,10	132,00	-0,61	131,90
Marseille	N	28/01/2020 14 :15	18	-1,6	4,6	427,10	170,30	6,32	63,77
Marseille	N	31/01/2020 14 :00	18	-34,3	2,1	446,50	342,40	10,37	100,67
Fontblanche	N	31/01/2020 14 :00	<1	-10,1	3,4	421,40	204,30	1,50	204,13
Fontblanche	N	31/01/2020 14 :00	<1	-25,5	4,2	420,90	201,20	1,00	201,03

Annexe 10 : Données de ^{14}C, CO_2 et CO mesurées dans chaque flacon ainsi que la différence de CO_2 et CO avec les données continues en fonction du site. De la date de prélèvement et de la durée d'échantillonnage



Annexe 11 : Cycle saisonnier moyen de la température atmosphérique (en °C) (haut). La direction du vent (2eme). La vitesse de vent en m/s à Marseille (3eme) et à Fontblanche (4eme)

	LCP				FBL				OHP			
	Moyenne		Ecart type		Moyenne		Ecart type		Moyenne		Ecart type	
Janvier	446,59	444,98	33,45	20,42	424,65	424,57	3,58	3,46	424,31	424,07	3,33	3,13
Février	446,28	445,25	27,37	20,59	424,44	424,37	3,83	3,91	424,7	424,74	4	4,04
Mars	437,9	437,9	13,42	13,42	424,66	424,67	3	3	424,62	424,62	2,7	2,7
Avril	435,73	435,73	13,53	13,53	423,78	423,78	3,59	3,59	424	424	2,72	2,72
Mai	432,14	432,14	12,52	12,52	421,41	421,41	4,75	4,75	420,54	420,53	4,38	4,39
Juin	428,68	428,68	11,41	11,41	417,72	417,72	4,54	4,54	418,98	419,01	4,86	4,86
Juillet	424,86	424,86	11,24	11,24	414,25	414,25	3,88	3,89	414,52	414,52	4,27	4,27
Aout	422,94	422,94	11,13	11,13	417,18	417,18	9,29	9,29	412,6	412,43	4,51	4,52
Septembre	430,03	430,03	13,57	13,57	416,2	416,54	5,18	5,18	415,17	415,71	4,49	4,36
Octobre	436,9	436,9	16,68	16,68	421,97	421,97	1,56	1,56	418,95	419,08	4,09	4,16
Novembre	441,45	441,45	17,47	17,47	425,55	425,55	4,28	4,28	423,32	423,35	3,88	3,87
Décembre	448,02	448,02	21,2	21,2	426,82	426,82	4,36	4,37	423,2	423,24	2,62	2,68

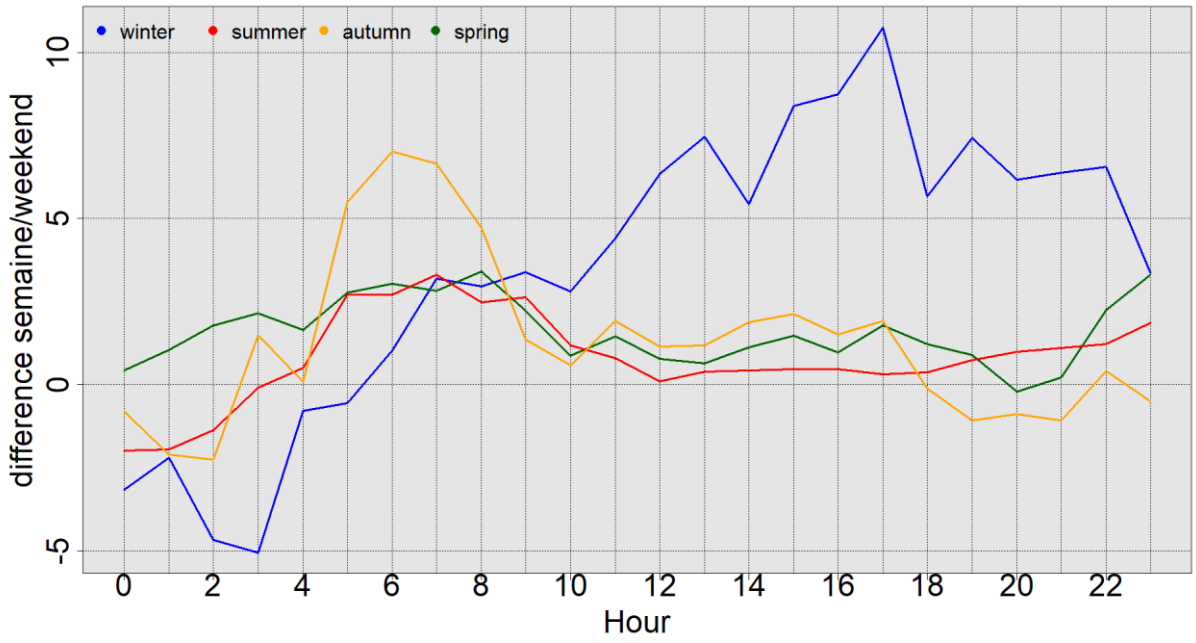
Annexe 12 : Concentrations moyennes de CO2 enregistrées à Longchamp. Fontblanche et l'OHP entre 2016 et 2022. Les valeurs orange représentent les moyennes et écart types pour les données excluant les 5% des valeurs supérieurs à 600 ppm

Winter						Spring					
LCP		FBL		OHP		LCP		FBL		OHP	
Week-end	Week Day	Week-end	Week Day	Week-end	Week Day	Week-end	Week Day	Week-end	Week Day	Week-end	Week Day
250	630	279	722	287	725	283	623	283	624	283	624
237	653	265	718	273	727	270	631	270	632	270	634
222	636	251	688	258	701	244	615	243	607	245	616
225	643	257	696	263	705	230	617	233	617	233	617
219	662	248	726	255	736	241	637	247	636	247	638
201	669	228	722	235	739	220	576	225	576	225	576
209	637	235	692	240	710	215	561	213	562	215	566
209	623	241	688	245	698	215	558	215	558	215	561
211	609	243	662	248	678	235	614	236	617	237	620
212	569	246	624	249	636	266	686	266	676	270	688
230	574	256	656	257	658	284	704	284	705	286	709
253	621	275	706	280	718	277	720	276	715	277	724
245	618	263	700	271	710	271	707	269	716	273	717
248	635	268	713	277	735	251	690	247	689	251	695
249	657	275	725	285	746	253	678	257	676	258	679
274	663	290	725	298	742	259	683	262	680	263	685
266	683	286	753	296	771	266	683	264	695	270	703
245	704	262	771	269	783	271	701	270	713	273	713
235	687	257	759	261	768	260	697	263	701	263	703
255	696	278	768	281	778	248	641	253	654	253	657
266	694	291	764	296	775	282	651	282	658	282	659
262	674	285	751	293	762	285	690	288	702	288	702
262	646	288	729	294	741	280	710	281	710	281	714
251	633	278	719	284	724	251	651	249	642	253	651

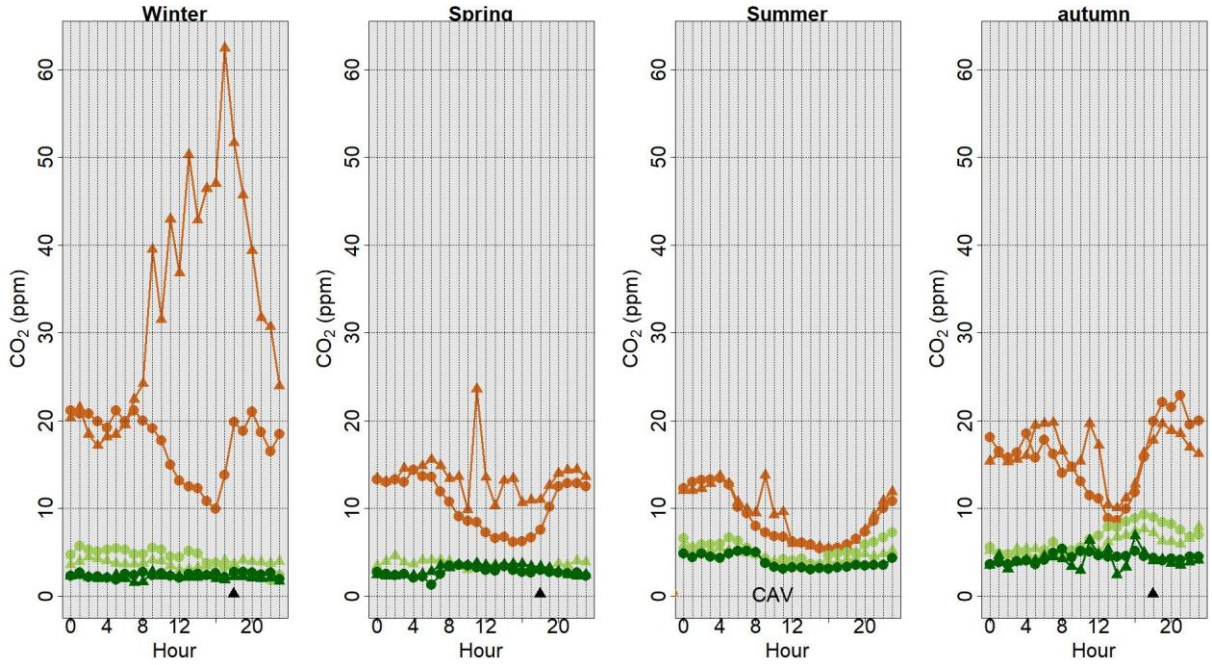
Summer						Autumn					
LCP		FBL		OHP		LCP		FBL		OHP	
Week-end	Week day	Week-end	Week day	Week-end	Week day	Week-end	Week day	Week-end	Week day	Week-end	Week day
314	823	319	823	319	825	258	672	261	44	262	681
330	817	330	819	330	821	267	662	272	51	272	671
314	809	311	811	314	815	262	656	266	46	266	664
296	776	299	773	300	777	255	628	255	42	255	645
295	741	297	739	299	744	251	652	250	44	251	669
279	725	280	722	281	726	267	661	263	36	267	673
274	672	274	672	274	678	268	643	269	43	271	653
286	746	284	748	286	749	248	624	248	46	248	627
348	848	348	853	350	857	246	614	249	35	249	628
367	919	371	927	371	929	250	663	252	36	252	680
366	910	362	913	366	915	283	712	286	44	286	737
352	910	357	911	357	914	300	711	309	47	309	742

362	911	356	910	363	913	302	729	304	50	304	750
349	891	346	886	349	898	296	738	299	51	300	760
336	897	340	897	340	899	299	760	302	48	302	773
351	900	354	904	354	904	293	751	298	53	298	761
350	925	349	926	353	929	303	728	303	61	303	744
346	920	349	925	349	926	286	732	286	54	286	744
336	920	343	921	343	923	280	716	284	51	284	725
338	881	347	899	347	900	282	710	283	58	283	720
339	863	341	866	342	868	268	719	270	52	270	726
343	824	343	834	343	835	298	723	298	50	298	734
345	826	349	841	349	846	273	717	272	52	274	726
345	867	344	870	348	878	262	704	262	52	262	713

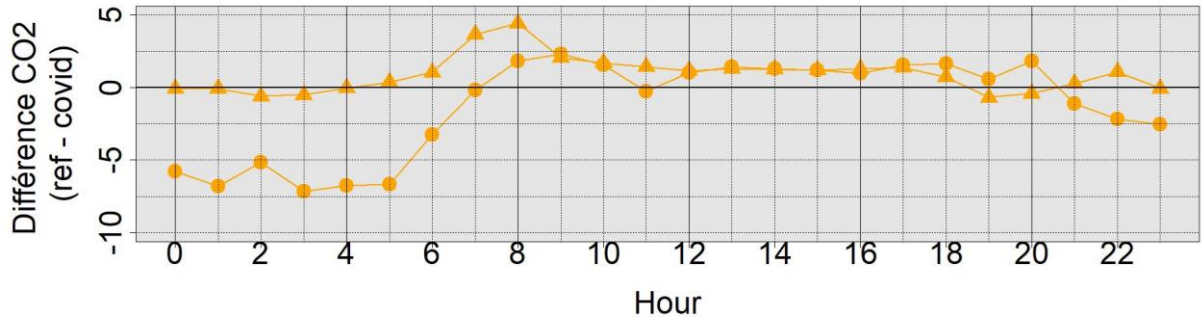
Annexe 13 : Nombre de minutes retenues pour le calcul des cycles diurnes moyens par vents faibles à Marseille



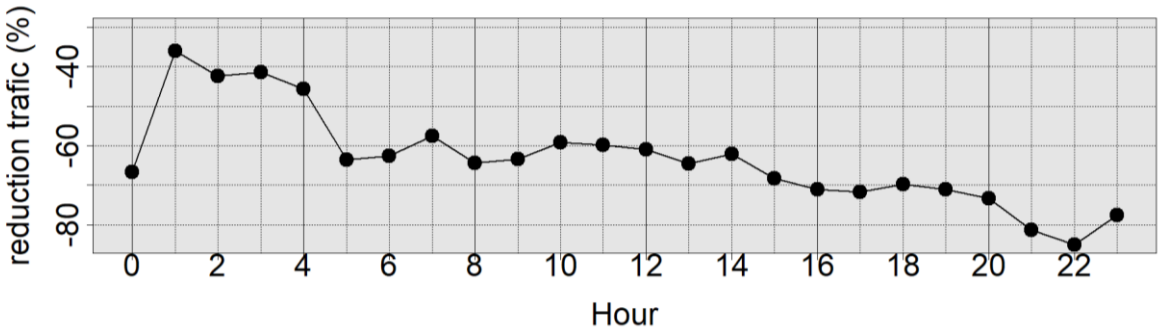
Annexe 14 : Différence entre les cycles diurnes moyens de CO_2 enregistrés en semaine et en week-end par saison à Marseille Longchamp



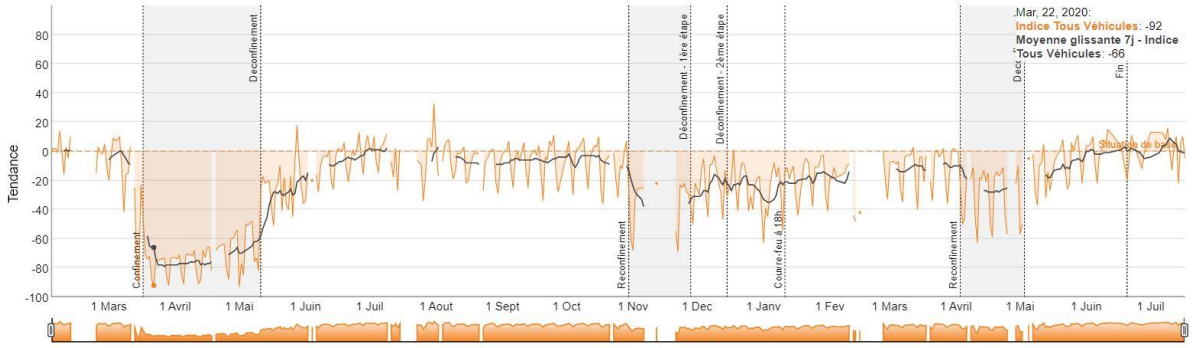
Annexe 15 : Cycle diurne de l'écart type horaires des concentrations de CO_2 à Marseille, Fontblanche et l'OHP selon les saisons



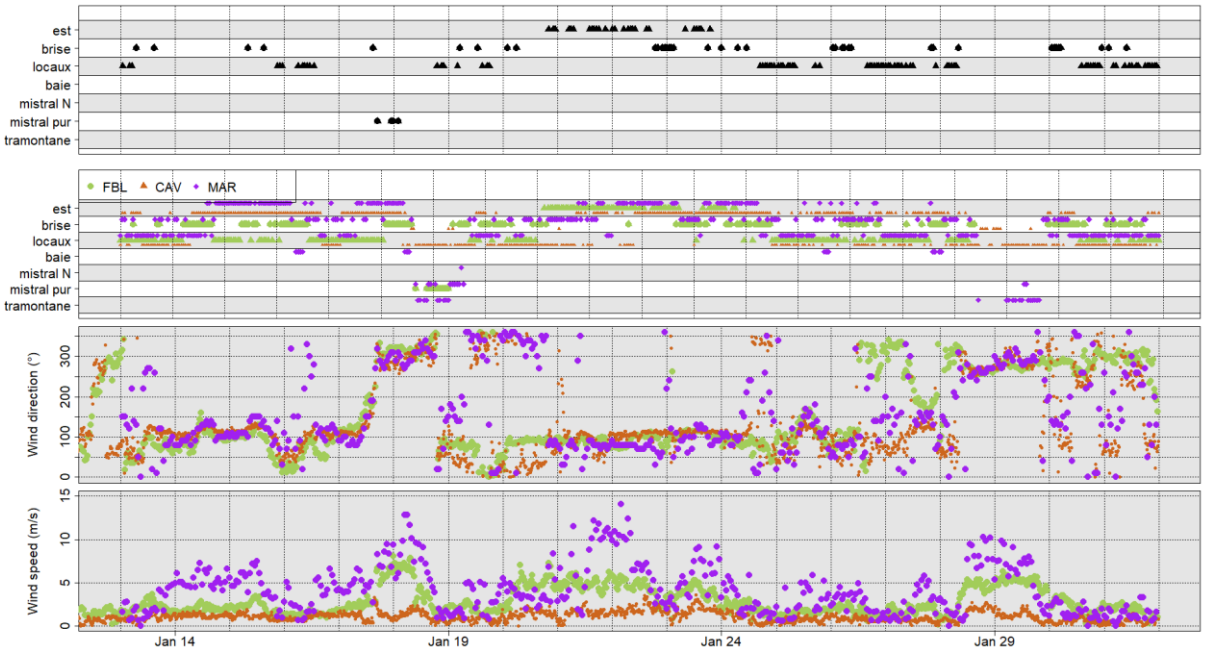
Annexe 16 : Différence moyenne de CO_2 en fonction de l'heure de la journée entre la période covid et celle de référence les week-end (rond) et les jours ouvrés entre la période de confinement et celle de référence enregistrée à Marseille



Annexe 17 : Réduction en pourcentage du trafic routier à Marseille en période de covid entre les semaines du 16/03/2020 et du 04/05/2020



Annexe 18 : Evolution du trafic routier à Marseille entre le 7 février 2020 et le 17 juillet 2021 d'après les données du CEREMA



Annexe 19 : Classification des vents commun à FBL et Mar (premier niveau). Enregistrées à chaque station (2e niveau) en fonction de la direction (3e niveau) et la vitesse des vents (dernier niveau)

	$\Delta^{14}C$ (‰)		Fond $\Delta^{14}C$ (‰)				CO_2 flacon	CO_2 fond (ppm)			
Date	Valeur	Sd	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond min CO		Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond min CO
13/01/2020 14 :00	-3,70	1,90	-3,65	-3,65	-2,73	-6,70	422,90	415,15	415,15	417,13	416,80
16/01/2020 09 :30	-28,10	2,40	-2,56	-6,60	-2,73	-6,70	440,80	416,56	414,00	417,13	416,80
16/01/2020 11 :00	-19,40	3,00	-2,56	-6,60	-2,73	-6,70	431,90	416,56	414,00	417,13	416,80
16/01/2020 14 :15	-10,20	2,20	-2,56	-0,15	-2,73	-6,70	427,70	416,56	413,45	417,13	416,80
21/01/2020 14 :56	-10,10	2,70	1,20	1,20	-2,73	-6,70	425,00	418,20	418,20	417,13	416,80
28/01/2020 07 :00	-89,60	2,20	-3,65	-5,90	-2,73	-6,70	497,60	417,91	423,20	417,13	416,80
28/01/2020 09 :00	-53,60	2,30	-3,65	-5,90	-2,73	-6,70	452,80	417,91	423,20	417,13	416,80

28/01/2020 11 :30	-22,20	2,80	-3,65	0,50	-2,73	-6,70	433,40	417,91	415,05	417,13	416,80
28/01/2020 14 :15	-13,60	2,00	-3,65	0,50	-2,73	-6,70	421,00	417,91	415,05	417,13	416,80
28/01/2020 18 :00	-16,20	2,90	-3,65	-6,70	-2,73	-6,70	425,70	417,91	416,80	417,13	416,80
28/01/2020 19 :00	-11,50	2,20	-3,65	-2,50	-2,73	-6,70	424,40	417,91	416,60	417,13	416,80
31/01/2020 14 :00	-29,20	2,30	-17,80	-17,80	-2,73	-6,70	439,10	421,15	421,15	417,13	416,80
Moyenne	-25,62	2,41	-4,15	-4,47	-2,73	-6,70	436,86	417,64	417,15	417,13	416,80
Écart type	24,00	0,36	4,52	5,23	0,00	0,00	21,22	1,44	3,53	0,00	0,00

Annexe 20 : Valeur de ^{14}C et CO_2 utilisés pour le calcul de la contribution fossile dans le panache entre Marseille et Fontblanche selon chaque méthode

	panache (ppm)				incertitude (co2ff ppm)					part de l'incertitude sur le panache (%)				part de l'incertitude absolue sur le panache (%)			
date	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	fond min CO	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	fond min CO	absolue	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	fond min CO	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	fond min CO
13/01/2020 14:00	7,75	7,75	5,77	6,10	1,51	1,75	1,44	1,45	3,00	19,45	22,54	24,91	23,70	38,67	38,67	51,90	49,13
16/01/2020 09:30	24,24	26,80	23,68	24,00	1,71	3,11	1,62	1,63	3,09	7,04	11,60	6,83	6,77	12,73	11,51	13,03	12,86
16/01/2020 11:00	15,34	17,90	14,78	15,10	1,84	3,15	1,76	1,78	3,04	12,03	17,57	11,94	11,76	19,80	16,97	20,55	20,11
16/01/2020 14:15	11,14	14,25	10,58	10,90	1,62	0,93	1,53	1,53	3,02	14,52	6,55	14,44	14,08	27,13	21,20	28,57	27,72
21/01/2020 14:56	6,80	6,80	7,88	8,20	1,61	1,24	1,66	1,66	3,00	23,70	18,27	21,02	20,30	44,15	44,15	38,12	36,61
28/01/2020 07:00	79,69	74,40	80,48	80,80	1,58	3,12	1,72	1,73	3,38	1,98	4,20	2,14	2,15	4,24	4,54	4,20	4,18
28/01/2020 09:00	34,89	29,60	35,68	36,00	1,49	2,87	1,62	1,63	3,13	4,26	9,68	4,53	4,51	8,97	10,57	8,77	8,69
28/01/2020 11:30	15,49	18,35	16,28	16,60	1,60	1,21	1,71	1,72	3,04	10,31	6,57	10,49	10,35	19,65	16,58	18,70	18,33
28/01/2020 14:15	3,09	5,95	3,88	4,20	1,33	0,86	1,45	1,46	2,97	42,93	14,39	37,45	34,73	96,16	49,90	76,62	70,69
28/01/2020 18:00	7,79	8,90	8,57	8,90	1,61	3,12	1,71	1,72	3,00	20,62	35,10	19,97	19,35	38,50	33,69	34,96	33,69
28/01/2020 19:00	6,49	7,80	7,27	7,60	1,39	1,41	1,51	1,52	3,00	21,46	18,09	20,81	20,03	46,18	38,41	41,18	39,42
31/01/2020 14:00	17,95	17,95	21,98	22,30	1,83	8,02	1,58	1,59	3,07	10,19	44,69	7,20	7,14	17,12	17,12	13,98	13,78
moyenne	19,22	19,70	19,73	20,06	1,59	2,57	1,61	1,62	3,06	15,37	16,97	14,26	13,74	30,42	24,06	27,15	26,01
ecart type	21,02	18,91	21,22	21,22	0,15	1,96	0,11	0,11	0,11	11,53	12,53	10,12	9,39	25,88	15,01	20,44	18,82

Annexe 21 : Incertitudes sur le CO_{2ff} à partir des incertitudes de mesure et ce qu'elles représentent sur le panache de CO_2 entre Marseille et Fontblanche selon les 4 méthodes utilisées

	panache de CO2 (ppm)						Co2ff (ppm)						contribution fossile au panache (%)					
	fond moyen jour			fond proche		fond min CO	fond moyen jour			fond proche		fond min CO	fond moyen jour			fond proche		fond min CO
	fond proche	fond moyen total	fond min CO	fond moyen total	fond min CO	fond moyen total	fond proche	fond moyen total	fond min CO	fond moyen total	fond min CO	fond moyen total	fond proche	fond moyen total	fond min CO	fond moyen total	fond min CO	fond moyen total
13/01/2020 14:00		1,98	1,65	1,98	1,65	0,32		0,39	1,30									
16/01/2020 09:30	2,56	0,56	0,24	3,13	2,80	0,32	1,75	0,07	1,79	1,67	0,04	1,72	10,97	0,80	6,99	11,77	3,97	7,80
16/01/2020 11:00	2,56	0,56	0,24	3,13	2,80	0,32	1,73	0,07	1,77	1,65	0,04	1,70	16,45	1,33	10,97	17,77	5,48	12,29
16/01/2020 14:15	3,11	0,56	0,24	3,68	3,35	0,33	1,02	0,07	1,77	1,10	2,79	1,70	0,76	0,89	15,58	0,13	16,34	16,47
21/01/2020 14:56		1,07	1,40	1,07	1,40	0,32		1,66	3,34	1,66	3,34	1,69		30,66	52,80	30,66	52,80	22,14
28/01/2020 07:00	5,29	0,79	1,11	6,07	6,40	0,33	1,03	0,42	1,40	1,45	0,37	1,82	2,45	0,01	2,47	2,45	4,91	2,46
28/01/2020 09:00	5,29	0,79	1,11	6,08	6,40	0,33	0,97	0,40	1,32	1,37	0,35	1,72	8,33	0,32	5,68	8,66	14,01	5,36
28/01/2020 11:30	2,86	0,79	1,11	2,08	1,75	0,33	1,76	0,39	1,31	1,37	3,07	1,70	1,49	0,11	11,36	1,60	12,85	11,25
28/01/2020 14:15	2,86	0,79	1,11	2,07	1,75	0,32	1,73	0,38	1,28	1,34	3,01	1,66	99,72		69,63	99,72	30,09	69,63
28/01/2020 18:00	1,11	0,79	1,11	0,32		0,32	1,29	0,39	1,29	1,68	0,00	1,68	23,11	1,80	23,11	21,31		21,31
28/01/2020 19:00	1,31	0,79	1,11	0,52	0,20	0,32	0,49	0,39	1,29	0,10	1,78	1,68	2,45	0,24	24,56	2,21	22,11	24,32
31/01/2020 14:00		4,03	-4,35	4,03	4,35	0,32		6,56	4,85	6,56	4,85	1,71		24,64	16,21	24,64	16,21	8,43
moyenne	3,00	1,12	0,51	2,85	2,99	0,32	1,31	0,93	1,89	1,81	1,79	1,71	18,41	6,08	21,76	20,08	17,88	18,31
écart type	1,47	0,99	1,60	1,90	2,01	0,00	0,46	1,82	1,10	1,64	1,71	0,04	31,43	11,47	20,99	28,37	14,71	18,47

	panache de CO2 (ppm)			
	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	moyenne
fond moyen jour				
fond proche	2,45			2,45
fond moyen total	1,12	2,85		1,98
fond min CO	0,51	2,99	0,32	1,27
moyenne	1,36	2,92	0,32	1,72

	Co2ff (ppm)			
	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	moyenne
fond moyen jour				
fond proche	1,31			1,31
fond moyen total	0,93	1,81		1,37
fond min CO	1,89	1,79	1,71	1,79
moyenne	1,38	1,80	1,71	1,56

	contribution fossile au panache (%)			
	fond moyen jour	fond proche	fond moyen total	moyenne
fond moyen jour				
fond proche	18,41			18,41
fond moyen total	6,08	20,08		13,08
fond min CO	21,76	17,88	18,31	19,32
moyenne	15,42	18,98	18,31	17,25

Annexe 22 : Les tableaux du haut représentent les différences absolues entre les panaches (entre Marseille et Fontblanche) en ppm (à gauche) le CO_{2ff} en ppm (au milieu) et la contribution fossile au panache en % selon les différentes méthodes pour chaque flacon. Les

	Panache (ppm)			
Date	Fond moyen jour	Fond proche	Fond moyen total	Fond min CO
13/01/2020 14:00	10,80	10,80	8,83	9,15
16/01/2020 09:30	35,76	38,32	35,19	35,52
16/01/2020 11:00	25,43	27,99	24,87	25,19
16/01/2020 14:15	16,30	19,41	15,74	16,06
21/01/2020 14:56	10,72	10,72	11,79	12,12
28/01/2020 07:00	79,37	74,09	80,16	80,49
28/01/2020 09:00	43,45	38,17	44,24	44,57
28/01/2020 11:30	23,31	26,17	24,10	24,42
28/01/2020 14:15	3,30	6,17	4,09	4,42
28/01/2020 18:00	9,02	10,13	9,81	10,13
28/01/2020 19:00	6,67	7,98	7,45	7,78
31/01/2020 14:00	20,92	20,92	24,94	25,27
Moyenne	23,76	24,24	24,27	24,59
Écart type	21,23	19,26	21,34	21,34

Annexe 23 : Panache de CO_2 (ppm) calculé entre Marseille et Fontblanche en utilisant les données de CO_2 enregistrées par le Picarro

	$\Delta^{14}C$ (‰)		Fond $\Delta^{14}C$ (‰)			CO_2 flacon (ppm)	CO_2 fond (ppm)		
Date	Valeur	Sd	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO		Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO
13/01/2020 14 :00	-3,70	1,90				422,90			
16/01/2020 09 :30	-28,10	2,40	-10,20	-13,36	-3,70	440,80	427,70	427,14	422,90
16/01/2020 11 :00	-19,40	3,00	-10,20	-13,36	-3,70	431,90	427,70	427,14	422,90
16/01/2020 14 :15	-10,20	2,20			-3,70	427,70			422,90
21/01/2020 14 :56	-10,10	2,70			-3,70	425,00			422,90
28/01/2020 07 :00	-89,60	2,20	-13,60	-13,36	-3,70	497,60	421,00	427,14	422,90
28/01/2020 09 :00	-53,60	2,30	-13,60	-13,36	-3,70	452,80	421,00	427,14	422,90
28/01/2020 11 :30	-22,20	2,80	-13,60	-13,36	-3,70	433,40	421,00	427,14	422,90
28/01/2020 14 :15	-13,60	2,00			-3,70	421,00			422,90
28/01/2020 18 :00	-16,20	2,90	-13,60	-13,36	-3,70	425,70	421,00	427,14	422,90
28/01/2020 19 :00	-11,50	2,20	-13,60	-13,36	-3,70	424,40	421,00	427,14	422,90
31/01/2020 14 :00	-29,20	2,30			-3,70	439,10			422,90
Moyenne	-25,62	2,41	-12,63	-13,36	-3,70	436,86	422,91	427,14	422,90
Écart type	24,00	0,36	1,66	0,00	0,00	21,22	3,27	0,00	0,00

Annexe 24 : Valeurs de $\Delta^{14}C$ et CO_2 utilisés pour le calcul de la contribution fossile dans le panache urbain de Marseille selon chaque méthode

	panache (ppm)			CO2ff (ppm)			contribution fossile au panache (%)		
	fond jour 14h		fond moy 14h	fond jour 14h		fond moy 14h	fond jour 14h		fond moy 14h
	fond moy 14h	fond min CO	fond min CO	fond moy 14h	fond min CO	fond min CO	fond moy 14h	fond min CO	fond min CO
13/01/2020 14:00									
16/01/2020 09:30	0,56	4,80	4,24	1,39	2,82	4,21	12,64	0,54	12,10
16/01/2020 11:00	0,56	4,80	4,24	1,37	2,79	4,16	40,04	19,96	20,08
16/01/2020 14:15		4,80	4,80		2,79	2,79		58,13	58,13
21/01/2020 14:56		2,10	2,10		2,73	2,73			
28/01/2020 07:00	6,14	1,90	4,24	0,11	4,56	4,45	4,52	7,38	2,86
28/01/2020 09:00	6,14	1,90	4,24	0,11	4,32	4,21	14,23	18,11	3,88
28/01/2020 11:30	6,14	1,90	4,24	0,10	4,27	4,16	31,56	46,17	14,61
28/01/2020 14:15		1,90	1,90		4,18	4,18			
28/01/2020 18:00	6,14	1,90	4,24	0,10	4,22	4,12	23,87	23,87	
28/01/2020 19:00	6,14	1,90	4,24	0,10	4,23	4,12	29,20		29,20
31/01/2020 14:00		16,20	16,20		11,24	11,24		69,37	69,37
moyenne	4,55	4,01	4,97	0,47	4,38	4,58	22,29	30,44	26,28
écart type	2,72	4,25	3,84	0,62	2,40	2,28	12,42	24,67	24,80

	panache (ppm)		
	fond jour 14h	fond moy 14h	moyenne
fond jour 14h			
fond moy 14h	4,55		
fond min CO	4,01	4,97	4,49
moyenne	4,28	4,97	4,49
écarttype	0,38		0,48

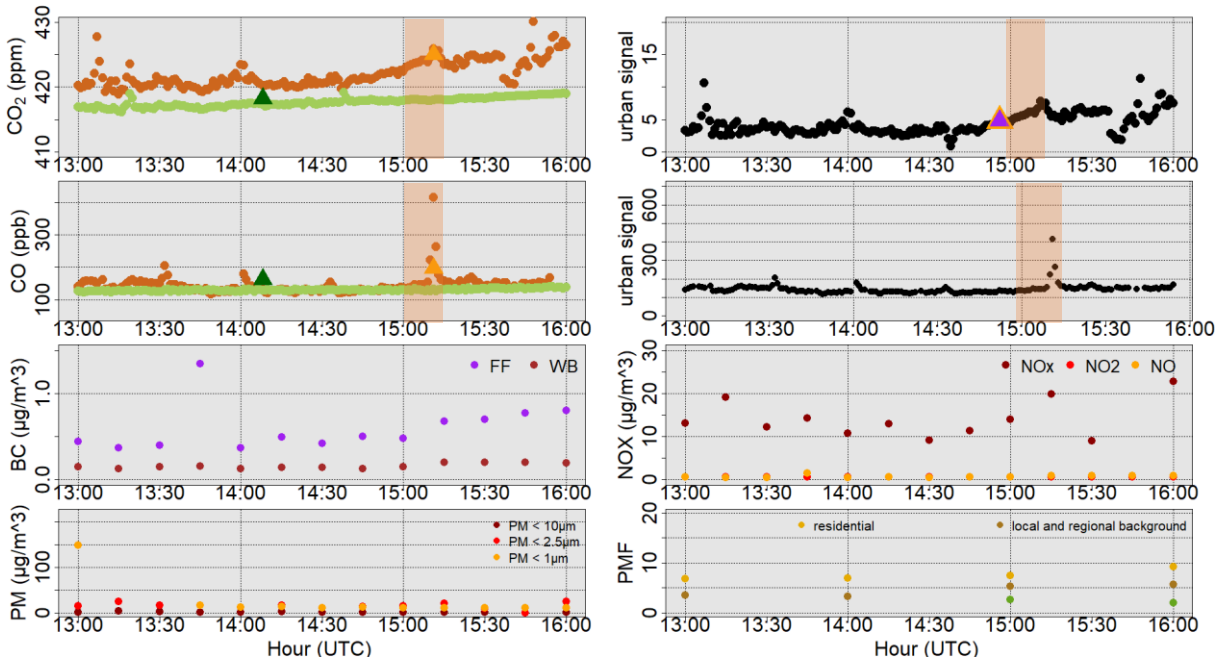
	CO2ff (ppm)		
	fond jour 14h	fond moy 14h	
fond jour 14h			
fond moy 14h	0,47		
fond min CO	4,38	4,58	4,48
moyenne	2,42	4,58	4,48
écart type	2,76		2,32

	contribution fossile au panache (%)		
	fond jour 14h	fond moy 14h	
fond jour 14h			
fond moy 14h	22,29		
fond min CO	30,44	26,28	28,36
moyenne	26,37	26,28	28,36
écart type	5,76		4,07

Annexe 25 : Les tableaux du haut représentent les différences absolues entre les panaches à Marseille en ppm (à gauche) le CO_{2ff} en ppm (au milieu) et la contribution fossile au panache en % selon les différentes méthodes pour chaque flacon. Les tableaux du bas représentent les moyennes des différences des panaches (à Marseille en ppm (à gauche) du CO_{2ff} en ppm (au milieu) et de la contribution fossile au panache en % entre les méthodes.

	Panache (ppm)			Incertitude sur le CO_{2ff} (ppm)				Incertitude sur le panache (%)			Incertitude absolue sur le panache (%)		
Date	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO	Absolue	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO	Fond jour 14h00	Fond moyen 14h00	Fond min CO
13/01/2020 14 :00													
16/01/2020 09 :30	13,10	13,66	17,90	1,44	1,45	1,33	3,14	10,96	10,61	7,45	23,94	22,95	17,52
16/01/2020 11 :00	4,20	4,76	9,00	1,61	1,63	1,52	3,09	38,42	34,19	16,91	73,47	64,83	34,29
16/01/2020 14 :15			4,80			1,24	3,07			25,90			63,96
21/01/2020 14 :56			2,10			1,40	3,05			66,78			145,28
28/01/2020 07 :00	76,60	70,46	74,70	1,44	1,52	1,38	3,43	1,88	2,15	1,85	4,48	4,87	4,59
28/01/2020 09 :00	31,80	25,66	29,90	1,37	1,44	1,32	3,18	4,30	5,60	4,40	10,00	12,39	10,63
28/01/2020 11 :30	12,40	6,26	10,50	1,50	1,56	1,45	3,09	12,12	24,94	13,84	24,94	49,40	29,45
28/01/2020 14 :15			-1,90			1,16	3,02			-61,03			-158,78
28/01/2020 18 :00	4,70	-1,44	2,80	1,52	1,57	1,47	3,05	32,29	-109,23	52,44	64,82	-211,56	108,80
28/01/2020 19 :00	3,40	-2,74	1,50	1,28	1,35	1,23	3,04	37,67	-49,11	82,18	89,54	-111,11	202,96
31/01/2020 14 :00			16,20			1,30	3,12			7,99			19,27

Annexe 26 : Incertitudes liées aux incertitudes de mesures sur le CO_{2ff} et la contribution au panache urbain de CO_2 entre Marseille selon les 3 méthodes utilisées



Annexe 27 : Evolution du CO_2 enregistrées à Marseille et Fontblanche le 21 janvier 2020 entre 12h00 et 16h00. Le rectangle orange illustre la période d'échantillonnage du flacon urbain

	Fond plus proche	Fond 14h00 Marseille	Fond minimal de CO FBL	Fond minimal de CO LCP
Matin	0,99 (6)	0,99 (7)	0,98 (4)	0,98 (4)
14h00	0,99 (9)	0,99 (5)	0,97 (6)	0,99 (6)
Soir	0,84 (4)	0,90 (7)	0,72* (3)	0,64* (3)
Total	0,98 (23)	0,99 (12)	0,98 (13)	0,99 (23)

Annexe 28 : R^2du modèle linéaire et nombre de flacons (entre parenthèses) pour chaque méthode et chaque groupe pour la méthode du Keeling plot

Article	Année	Ville	$\delta^{13}C_{ff}$	$\delta^{13}C_{liq}$	$\delta^{13}C_{gaz}$	$\delta^{13}C_{sol}$	$\delta^{13}C_{bio}$
Venturi	2021	Florence	-29,2 / -36,2	-27	-44		
Venturi	2020	Florence	-30,1 / -36,4	-27			-26.5 / -20
Clark Thorne and yapp	2003	Dallas		-27	-42		-27
Zimnoch	2009	Krackow		-27	-40 / -42		-26.5 / -20
Lopez	2013	Paris	-36.1 / -36.2 +- 2.7	-26.5	-41	-24.1	-24.7
Widory Javoy	2003	Paris		-32 / -27	-44 / -37	-24.6	
Pataki	2003	Salt Lake city	-37.2 / -30	-28,3	- 37,7		-19 / -32,6

Zimnoch	2012	Krackow		-30 / -31	-54.4 / -50,7	-23.5 / -24	-26 / -30
Pang Jiaping	2016	Pékin	Heating season -32.1 / -25.7 vegetative season -27.7 / -21	-32 / -28	-43.8 / -37		
Gorcka lewicka	2013	Wroclaw	−27.6 / −25.7				
Masalaite	2012	Europe de l'est		-20,7 / -31,9			
Sturm	2006	Berne	−33 / −25				
Tanaka	2013	Tokyo	-40,1				
Zimnoch	2017	Krackow	-40 winter				
Pugliese	2017	Toronto	-35 / -45	Diesel - 29.09 / -29.47 Gazoline – 27.8	-44		
Miller Tans	2003	Hémisphère Nord	-26.63 / -27,11				
Schwietzke	2016	44 countrys			-44 / -55		
Lopez Sherwood	2017	Alberta			-59.5		
Dugokencky	2011	Hémisphère Nord			-47		

Annexe 29 : Signature $\delta^{13}C_{urb}$ et $\delta^{13}C$ associé au pétrole ($\delta^{13}C_{liq}$),au gaz ($\delta^{13}C_{gaz}$), charbon ($\delta^{13}C_{sol}$) et à la biosphère ($\delta^{13}C_{bio}$) (liste non exhaustive)