NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 16 décembre 2024 par

Lise LE BERRE

Impact des activités maritimes sur la qualité de l'air : Caractérisation physico-chimique des émissions des navires en zone portuaire

Discipline
Science de l'environnement

Spécialité
Chimie

École doctorale
ED 251 – Sciences de l'environnement

Laboratoire/Partenaires de recherche
Laboratoire de Chimie de l'Environnement
CNRS UMR 7376
ADEME
AtmoSud

Composition du jury

Frédéric LEDOUX Université Littoral Côte d'Opale – UCEIV	**Rapporteur**
Gaëlle UZU Université de Grenoble Alpes – CNRS, IRD, IGE	**Rapporteuse**
Stéphane SAUVAGE IMT Nord-Europe – CERI EE	**Président du jury**
Emilie PERRAUDIN Université de Bordeaux – CNRS, EPOC, OASU	**Examinatrice**
Henri WORTHAM Aix-Marseille Université – CNRS, LCE	**Directeur de thèse**
Brice TEMIME-ROUSSEL Aix-Marseille Université – CNRS, LCE	**Co-directeur·de thèse**
Damien PIGA AtmoSud	**Membre invité**
Philippe CAUNEAU ADEME	**Membre invité**

Affidavit

Je soussignée, Lise LE BERRE, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Brice TEMIME-ROUSSEL et Henri WORTHAM, 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 Marseille, le 20 octobre 2024.

Signature :



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.

Résumé

En zone portuaire, les émissions des navires impactent fortement la qualité de l'air et la santé des populations, mais restent encore mal caractérisées. En cause : leur forte variabilité selon les phases opérationnelles des navires (manœuvre, navigation lente, stationnement) et la diversité des dispositifs de réduction employés. Afin de (1) mieux caractériser les émissions gazeuses et particulaires des navires lors de leurs opérations portuaires, et (2) évaluer leur impact sur la qualité de l'air, une campagne de mesures a été menée durant l'été 2021 à Marseille, ville abritant l'un des principaux ports de croisières et de ferries en Méditerranée. Pendant plus d'un mois, deux stations de surveillance, installées stratégiquement dans la zone portuaire, ont mesuré, en continu et à haute résolution temporelle, les concentrations de près de 100 composés gazeux et particulaires, permettant d'identifier plus de 350 panaches émis par une grande diversité de navires opérant en conditions réelles.

L'étude de ces panaches révèle des variations significatives dans la quantité et la nature des polluants émis, surtout influencées par la phase opérationnelle des navires, bien que les caractéristiques propres à chaque navire puissent également jouer un rôle. Les émissions gazeuses sont dominées par les NO_X (86 %) et le CO (12 %), tandis que le SO_2 et le CH_4 représentent chacun environ 1 %. Alors que les COVNM constituent généralement moins de 0.1 % de la phase gazeuse, leur proportion peut atteindre 10 % dans des conditions opérationnelles spécifiques. Les particules submicroniques (PM_1) sont, quant à elles, principalement composées de matière organique (75 %), de black carbon (21 %) et de sulfate (4 %) sous forme acide, faute de neutralisation complète par l'ammonium. Les phases de manœuvre et de navigation génèrent trois fois plus de PM_1 que le stationnement à quai avec des contributions relatives plus élevées en black carbon, en sulfate, en vanadium, en nickel et en fer. Ces résultats, qui pourront servir de référence pour évaluer l'impact de la future zone SECA en Méditerranée, apportent des éléments essentiels pour enrichir les inventaires d'émissions et améliorer les méthodes de détermination de la contribution des sources en fournissant des profils détaillés de l'ensemble des composés émis en fonction notamment de la phase opérationnelle des navires.

Par ailleurs, la comparaison des niveaux mesurés en zone portuaire avec ceux du site de fond urbain de Marseille met clairement en évidence l'influence des activités portuaires sur la qualité de l'air. Les concentrations moyennes de NO_X, de PM_1 et du nombre de particules (PN) mesurées sur le port sont jusqu'à deux fois supérieures aux moyennes relevées sur le site de fond urbain. En revanche, pour le SO_2 et certains métaux traces (vanadium, nickel), ce sont exclusivement les concentrations maximales qui diffèrent, atteignant 2 à 10 fois les valeurs maximales enregistrées sur le site de référence.

Enfin, afin d'explorer la possibilité d'identifier la contribution des activités maritimes à la dégradation de la qualité de l'air en zone urbaine à l'aide des mesures de métaux, composés souvent considérés comme de bons traceurs du trafic maritime, une analyse basée sur la méthode des modèles récepteurs PMF a été testée. Bien que cette approche ait permis d'identifier les profils d'émissions des navires en manœuvre ou en navigation dans la zone portuaire, elle a aussi montré ses limites pour détecter les émissions des navires à quai en raison de l'utilisation de carburants distillés contenant peu de métaux. Pour surmonter ces limitations et améliorer la précision des modèles récepteurs, il devient nécessaire de combiner d'autres matrices de composés à celle des métaux

Mots clés : Navires, Facteurs d'émission, PMF, Gaz, PM_1, Métaux

Abstract

Ship emissions in port areas have a significant impact on air quality and public health, but their characterization remains limited. This is mainly due to their high variability during operational phases (manoeuvring, slow navigation, berthing) and to the diversity of emission reduction technologies employed. To (1) better characterise gaseous and particulate emissions from ships during port operations, and (2) assess their impact on air quality, an extensive measurement campaign was conducted in the summer of 2021 in Marseille, home to one of the largest cruise and ferry ports in the Mediterranean. For over a month, two monitoring stations, strategically positioned within the port area, continuously measured concentrations of nearly 100 gaseous and particulate compounds at high temporal resolution. This setup allowed for the identification of over 350 plumes originating from various types of ships operating under real-world conditions

Analysis of these plumes reveals significant variations in both the quantity and composition of emitted pollutants. These differences are largely driven by the ships' operational phases, although specific vessel characteristics also contribute. Gaseous emissions were predominantly composed of NO_X (86%) and CO (12%), with SO_2 and CH_4 each contributing approximately 1%. While NMVOCs generally made up less than 0.1% of the gaseous phase, under specific operating conditions, their proportion reached up 10%. Submicron particles (PM_1) were primarily composed of organic matter (75%), black carbon (21%), and sulfate (4%) present in acidic form, indicating insufficient neutralization by ammonium. During manoeuvring and navigation phases, PM_1 emissions were three times higher than those measured during berthing, and showed relatively higher contributions of BC, sulfate, vanadium, nickel, and iron. These findings, which can serve as a baseline for evaluating the future SECA zone in the Mediterranean, provide critical input for improving emission inventories and source apportionment methods by delivering detailed emission profiles by operational phase.

A comparison of pollutant levels in the port area with those measured at the Marseille urban background site clearly highlights the impact of port activities on local air quality. Average concentrations of NO_X, PM_1, and particle number (PN) in the port area were up to twice as high as those recorded at the urban background site. In contrast, for SO_2 and certain trace metals (vanadium, nickel), only the peak concentrations showed significant differences, reaching two to ten times the maximum values observed at the reference site.

Finally, to assess whether metals—commonly regarded as good tracers of maritime traffic—can be used to identify the contribution of shipping activities to urban air quality degradation, a PMF receptor model was applied. While this method successfully identified emission profiles for ships during manoeuvring or navigation, it proved ineffective in detecting emissions from vessels at berth, which rely on low-metal, distilled fuels. To address this limitation and improve the accuracy of receptor models, it will be essential to combine the metals matrix with other compound matrices.

Keywords: Ships, Emission factors, Source apportionment, Gases, PM_1, Trace metal

Liste de publications et conférences

Liste des publications[1] réalisées dans le cadre du projet de thèse :

- Le Berre, L., Temime-Roussel, B., Lanzafame, G. M., D'Anna, B., Marchand, N., Sauvage, S., Dufresne, M., Tinel, L., Leonardis, T., Ferreira de Brito, J., Armengaud, A., Gille, G., Lanzi, L., Bourjot, R., and Wortham, H.: Measurement report: In-depth characterization of ship emissions during operations in a Mediterranean port, EGUsphere, 1–44, https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-2903, soumis.
- Le Berre, L., Temime-Roussel, B., Lanzafame, G. M., D'Anna, B., Marchand, N., Sauvage, S., Dufresne, M., Tinel, L., Leonardis, T., Ferreira de Brito, J., Armengaud, A., Gille, G., Lanzi, L., Bourjot, R., and Wortham, H.: Time series of high temporal resolution observations of atmospheric pollutants in a Mediterranean port in June 2021, https://doi.org/10.57932/90FFEBBE-94C3-4356-A073-78EC9E014B1D, 2024.
- Le Berre, L., Dufresne, M., Oppo, S., Lab, M., Tinel, L., De Brito, J., Salameh, T., Temime-Roussel, B., Marchand, N., D'Anna, B., Lanzafame, G.M., Wortham, H., Armengaud, A., Manieri, F., Roustan, Y., Sauvage, S.: Evolution des particules fines en champ proche du trafic maritime : Projet PAREA. Rapport, 134 pages, https://librairie.ademe.fr/mobilite-et-transports/7796-evolution-des-particules-fines-en-champ-proche-du-trafic-maritime.html, 2024.,
- Karl, M., Ramacher, M. O. P., Oppo, S., Lanzi, L., Majamäki, E., Jalkanen, J.-P., Lanzafame, G. M., Temime-Roussel, B., Le Berre, L., and D'Anna, B.: Measurement and Modeling of Ship-Related Ultrafine Particles and Secondary Organic Aerosols in a Mediterranean Port City, Toxics, 11, 771, https://doi.org/10.3390/toxics11090771, 2023.
- Lanzafame, G. M., Le Berre, L., Temime-Rousell, B., D'Anna, B., Simonen, P., Maso, M. D., Hallquist, Å. M., and Mellqvist, J.: SCIPPER PROJECT D3.4 – Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, https://www.scipper-project.eu/library, 2022.

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

- Le Berre, L. Contrôles, Tests, Inter-comparaisons d'analyseurs Xact® 625i, 2022. Présentation au : Groupe Utilisateurs Atmo France Fluorescence X ; Déc. 2022 ; online.
- Le Berre, L., Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Lanzafame, G. M., Armengaud, A., Sauvage, S., Ntziachristos, L., Marchand, N., D'Anna, B., and Wortham, H. Metallic Trace Elements Shipping Profile by PM1 Source Apportionment in a Mediterranean Port City. Talk presented at: AAAR conference; Oct. 2022; Raleigh (US). https://aaarabstracts.com/2022/view_abstract.php?pid=246
- Le Berre, L., Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Lanzafame, G. M., Armengaud, A., Sauvage, S., Ntziachristos, L., Marchand, N., D'Anna, B., and Wortham, H. Impacts des émissions maritimes sur la qualité de l'air dans l'un des plus grands ports de la méditerranée. Présentation au : Congrès de l'école doctorale des Sciences de l'environnement ; Mai 2022 ; Marseille (FR).

1 Cette liste comprend les articles publiés, les articles soumis à publication et les articles en préparation ainsi que les livres, chapitres de livre et/ou toutes formes de valorisation des résultats des travaux propres à la discipline du projet de thèse.

2 Le terme « conférence » est générique. Il désigne à la fois « conférence », « congrès », « workshop », « colloques », « rencontres nationales et/ou internationales ».

- Le Berre, L., Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Lanzafame, G. M., Armengaud, A., Sauvage, S., Ntziachristos, L., Marchand, N., D'Anna, B., and Wortham, H. PM1 source apportionment in a Mediterranean Port City in summer using metallic trace elements. Poster presented at: IAC conference; Sept. 2022; Athens (GR); https://iac2022.gr/abstracts/.
- Lanzafame, G. M., Simonen, P., Temime-Roussel, B., Le Berre, L., Hallquist Å.M., Mellqvist, J., Conde, V., Marchand, N., Keskinen, J., Dal Maso, M., Irjala, M., Somero, A., Armengaud, A., Ntziachristos, L. and D'Anna, B. Primary and Secondary emission from shipping in the Mediterranean Sea. Poster presented at: IAC conference; Sept. 2022; Athens (GR); https://iac2022.gr/abstracts/.
- Chazeau, B., Le Berre, L., Durand, A., Gille, G., Mesbah, B., Temime-Roussel, B., Wortham, H. and Marchand, N. Source apportionment of submicron aerosol particles in a Mediterranean coastal city with a focus on shipping and industrial emissions in summer. Talk presented at: EAC - 25th European Aerosol Conference; Sept. 2020; online.

Financements

Le travail de recherche présenté dans cette étude exploite les données générées dans le cadre de deux projets :

Le projet PAREA « **PA**rticules fines en champs proche du t**R**afic maritim**E** à M**A**rseille » qui a reçu un financement de l'Agence de la transition écologique Française (ADEME) dans le cadre de son programme de recherche « **CO**nnaissance et **R**éduc**T**ion des **E**missions de polluants dans l'**A**ir » (CORTEA) au titre de la convention n°1966C0015.

Le projet SCIPPER « **S**hipping **C**ontributions to **I**nland **P**ollution **P**ush for the **E**nforcement of **R**egulations » qui a reçu un financement de l'Union européenne dans le cadre du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 (H2020) au titre de la convention de subvention n°814893.

J'ai bénéficié d'une bourse de recherche d'octobre 2019 à janvier 2024 co-financée par l'ADEME et AtmoSud ; l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur au titre de la convention n°TEZ19-029.

Remerciements

Après avoir apporté les ultimes ajustements et savouré les dernières bulles de champagne, je ne peux diffuser ce manuscrit sans écrire ces quelques lignes qui, je le sais, ne suffiront malheureusement pas à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont permis de vivre cette aventure et de la mener à son terme.

Aux membres du jury,
À Stéphane Sauvage, président du jury et partenaire du projet PAREA, merci d'avoir toujours ponctué nos échanges d'un mot d'encouragement et en thèse, on en a bien besoin !
À Gaëlle Uzu et Frédéric Ledoux, à qui la lourde tâche d'évaluer ce manuscrit a été confiée ; vos remarques et vos suggestions l'ont grandement enrichi. Merci pour votre bienveillance et votre esprit critique lors de la soutenance.
À Émilie Perraudin, pour avoir accepté de faire partie du jury et pour avoir partagé avec nous la clôture de cette journée dans une ambiance plus légère.
À Damien Piga et Philippe Cauneau, représentants les financeurs de cette thèse (AtmoSud et l'ADEME), pour votre participation au jury et votre accompagnement tout au long du projet.

À Nicolas Marchand, sans qui cette aventure n'aurait tout simplement pas eu lieu. C'est toi qui, au détour d'une bière, il y a cinq ans, m'as convaincue de me lancer dans cette aventure. Je ne te cache pas qu'il m'est parfois arrivé de regretter cette rencontre… mais jamais très longtemps. Comment pourrait-on regretter d'avoir croisé un tel personnage, sans qui je serais passée à côté d'une telle épopée ?

À mes directeurs de thèse, Henri Wortham et Brice Temime-Roussel
Henri, merci d'avoir permis que cette thèse puisse se concrétiser. Toujours présent dans les moments décisifs, malgré une charge de travail débordante, avec ton humour un brin sarcastique et ce recul qui, chaque fois faisait redescendre la pression.
Brice, tu as été bien plus qu'un directeur de thèse. Compagnon de terrain, partenaire d'analyse, filet de sécurité dans les moments de panique et anti-déprime certifié quand le moral flanchait. Tu m'as ramenée sur le droit chemin plus d'une fois quand je plongeais tête la première dans mes « *rabbit holes* ». Présent, disponible, avec toujours ce mélange de lucidité, de patience et de bienveillance qui change tout. Merci d'avoir été là, tout simplement !

À toutes celles et ceux que j'ai croisé(e)s en chemin,
Aux équipes de l'IMT Nord Europe, partenaires de campagne et de relecture de rapports, articles et autres productions scientifiques, avec toujours beaucoup d'anticipation bien entendu. Merci à Liselotte, Joël, Marvin, Thierry, Edvokia et bien sûr Stéphane.
Aux équipes d'AtmoSud, parce qu'avec vous, les galères de terrain et de traitement des données passent toujours mieux surtout quand la bonne humeur est au rendez-vous … n'est-ce pas, Alexandre ? Merci pour ta persévérance dans l'obtention des autorisations, même les plus inespérées.
Aux collègues du labo et en particulier à Anne, pour nos discussions de 20h souvent plus personnelles que scientifiques ; à Barbara, pour tes encouragements, ton soutien, ton franc-parler, ton pep's et ta détermination ; à Étienne, pour nos échanges sur la pédagogie universitaire pas toujours très optimistes, mais toujours très lucides ; et bien sûr à Laurence et Élodie, gardiennes de la paix administrative, merci de m'avoir éclairée plus d'une fois sur les arcanes universitaires et pour nos échanges qui, à chacun de mes passages au labo, égayaient ma journée.

À mes compagnons de thèse, plutôt compagnons de soif au cours Ju ; sans vous, rien n'aurait été pareil. À Aurélie, ma toute première coloc de bureau qui m'a offert un super accueil et ça change tout. À Julie, la seconde — Eh oui, une thèse, ça peut être long — pour son soutien sans faille qui, elle le sait, sera mon nouveau pied-à-terre à Toulouse. À Nico, même date de soutenance, même état de nerfs, ça resserre les liens. À Grazia, mon soutien quotidien pendant les campagnes, avec son optimisme, son sourire à l'italienne avec l'accent en prime (j'adore). À Jim, esprit tranquille mais révolutionnaire dans l'âme. À Céline, pour nos discussions à bâtons rompus lors de pauses pas toujours très réglementaires. À Ouassim, le plus drôle (j'attends avec impatience la sortie de ton livre sur les anecdotes du labo).

A mes collègues (au sens Marseillais) qui m'auront offert des moments précieux de décompression au détour de bières, de concerts, d'innombrables soirées de cartes, d'apéro piscine ou d'interminables conversations téléphoniques pour ceux des contrées lointaines ou pas : Alix, Carole, Clara, Damien, Edwige, Fabienne, Fanny, Fabienne, Gabrielle, Greg, Karine, Ludovic, Marine, Mathieu, Olivia, René, Romain, Sonia, Sylvain, Thomas. Merci de m'avoir fait rire quand j'en avait besoin.

À mes parents et à mon frère, évidemment.
Merci pour votre présence, à tous les étages et depuis toujours, le soutien sans faille, les gardes d'enfants au pied levé, nos discussions tardives ou matinales, les coups de pouce, les coups de fil… et même, les petits coups de pression pour que je pense à lever le pied. Merci surtout pour ce que nous sommes ensemble.

À Damien, qui a su apaiser mes journées, en prenant sur ses épaules, 7 jours sur 7, la gestion familiale de ces derniers mois — et ce n'était pas une mince affaire ! — tout en trouvant encore le temps de m'aider aux corrections et à la mise en forme de ce manuscrit.
À mes deux filles, Camille qui, du haut de ses 11 ans, s'est intéressée à mes écrans de code et m'a permis de développer une vraie aptitude à la vulgarisation scientifique ; et Gwenaëlle, 2 ans déjà, qui m'a offert un nouveau souffle grâce à une parenthèse douce et salvatrice au milieu de cette entreprise au long cours.
Merci à vous trois, ma plus belle équipe.

À ma grand-mère…

Trugarez ha kenavo !

Sommaire

INTRODUCTION 15

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE L'ETUDE 17

1 Généralité sur la pollution atmosphérique 19

2 Les méthodes de déterminations des contributions des sources 23

3 La région méditerranéenne : hotspot de chimie atmosphérique et de réchauffement climatique 29

4 Focus sur la pollution atmosphérique générée par le trafic maritime 44

5 Objectifs et stratégie de cette étude 62

CHAPITRE II. INSTRUMENTATION, METHODOLOGIES ET MODELES DEPLOYES 65

1 Campagne de mesures à haute résolution temporelle 67

2 Facteurs d'émission 73

3 Modèle « Positive Matrix Factorisation » 80

3.2 Détermination de la solution optimale du modèle 83

CHAPITRE III. ANALYSE DESCRIPTIVE DE LA CAMPAGNE DE MESURES 87

1 Conditions météorologiques observées lors de la campagne 89

2 Condition de circulation des navires 91

3 Concentrations mesurées et dynamique temporelle 93

4 Panaches de navires identifiés 100

CHAPITRE IV. CARACTERISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES EMISSIONS DES NAVIRES 103

1 Phase gazeuse 106

2 Phase particulaire 114

3 Intégration des EF dans les inventaires d'émissions 129

CHAPITRE V. CONTRIBUTIONS DU TRAFIC MARITIME AUX CONCENTRATIONS ENVIRONNEMENTALES 131

1 Contribution au cœur de la zone portuaire 133

2 Contribution au cœur de la ville de Marseille 141

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE 145

ANNEXES 149

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **197**

LISTE DES FIGURES **218**

LISTE DES TABLEAUX **224**

LISTE DES ABREVIATIONS **226**

INTRODUCTION

Le transport maritime est aujourd'hui l'un des modes de transport les plus économiques en termes de tonnes de marchandises ou de passagers transportés. Il s'est beaucoup développé ces dernières années (Toscano and Murena, 2019) en raison de l'augmentation des activités manufacturières, du commerce et du tourisme à l'international (Sorte et al., 2020) et les projections prévoient un accroissement de ce mode de transport à l'échelle mondiale de +3,2% par an pour le transport de marchandises (UNCTAD, 2023) soit près du double escompté en 2030 qu'en 2020.

Si ce mode de transport est un contributeur clé du développement social et économique dans le monde et en France (Bagoulla and Guillotreau, 2020; Eyring et al., 2010), il contribue également significativement aux impacts climatiques mondiaux et à la dégradation de la qualité de l'air des ports et des zones côtières (Aardenne et al., 2013; Viana et al., 2020). Selon les estimations annuelles mondiales, environ 70% des émissions mondiales des navires sont générées à moins de 400 km des côtes (Viana et al., 2014). Outre les effets sur le climat et sur l'environnement, les émissions du transport maritime ont également des effets négatifs sur la santé des populations (Corbett et al., 2007; Liu et al., 2016; Oeder et al., 2015). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a d'ailleurs, dans le cadre du projet « Risques sanitaires de la pollution de l'air en Europe » (HRAPIE), identifié le transport maritime comme la troisième des six principales catégories de sources d'émissions de pollution atmosphérique après le transport routier et le chauffage/climatisation (sur un total de 16 sources) (Héroux et al., 2015).

Dans la mesure où d'autres secteurs ont réduit drastiquement leurs émissions (industrie, trafic routier, chauffage…), le transport maritime représente une part de plus en plus importante des émissions totales (Contini and Merico, 2021). De nombreux efforts législatifs ont donc été entrepris, tant à l'échelle mondiale que locale, pour réduire les émissions de polluants atmosphériques issues du transport maritime. Au premier rang de ces régulations figure la Convention Internationale pour la Prévention de la Pollution par les navires (convention MARPOL), adoptée par l'Organisation Maritime Internationale (IMO), qui régit notamment les émissions des principaux polluants (Oxydes de Soufre (SO_X) et Oxydes d'azote (NO_X)). En outre, d'autres réglementations, qu'elles soient européennes, locales ou spécifiques aux ports, contribuent également de manière significative à cet effort global de réduction.

De récentes études montrent que les nouvelles restrictions génèrent, dans les zones portuaires, une réduction des émissions de dioxyde de soufre, de dioxyde d'azote mais également de la masse des particules primaires et secondaires (Karl et al., 2019; Sofiev et al., 2018; Zhang et al., 2019; Zou et al., 2020). Toutefois, il semblerait que cette réduction ne concerne que la masse des particules et pas le nombre (Contini and Merico, 2021; Gregoris et al., 2016; Merico et al., 2020). Néanmoins, la composition chimique des particules et notamment celle des particules submicroniques (particules de diamètre inférieur à 1 µm), fraction granulométrique qui influence le nombre de particules, est

aujourd'hui peu documentée (Agrawal et al., 2008b; Celo et al., 2015; Chu Van et al., 2020), bien que cette donnée soit fondamentale pour évaluer les impacts sanitaires des émissions maritimes (Ledoux et al., 2018; Viana et al., 2020). Ces lacunes s'observent également pour les Composés Organiques Volatiles (COV) qui jouent un rôle prépondérant dans la photochimie atmosphérique et agissent comme précurseurs dans le processus de formation des particules secondaires (Dufresne, 2022),

Face à ces constats, le présent projet de recherche vise à élargir le spectre des connaissances scientifiques relatives aux émissions issues du trafic maritime en portant une attention particulière à la caractérisation de la composition physique et chimique des particules submicroniques, ainsi qu'à celle de leurs précurseurs en se focalisant sur la commune de Marseille.

Classée comme la seconde ville la plus peuplée de France selon l'INSEE (2020), Marseille héberge le Grand Port Maritime de Marseille (GPMM) en plein cœur de son tissu urbain. S'étendant sur près de 70 km, ce port se distingue comme l'un des principaux pôles français de fret maritime, avec un volume de marchandises géré s'élevant à 77 millions de tonnes en 2022 (Marseille Fos Port, 2023). Il est également reconnu comme un port d'escale majeur pour les liaisons de ferries et de croisières en méditerranée, enregistrant près de 3 millions de passagers en 2022 (Marseille Fos Port, 2023). Au-delà de la présence notable du port, Marseille présente une configuration géographique et environnementale singulière. Encerclée par la mer Méditerranée et diverses formations montagneuses, la ville subit l'influence de régimes de vent spécifiques qui jouent un rôle crucial dans la dynamique de transport et de dispersion des particules atmosphériques. De plus, Marseille est le point de convergence d'une multitude de sources d'émissions complexes telles que le trafic routier, la combustion de biomasse ou des activités industrielles variées. Elle est aussi le siège d'une activité photochimique intense, propice à la transformation de ces émissions (Chazeau, 2021a), positionnant ainsi Marseille comme un site d'étude privilégié pour explorer les répercussions environnementales et sanitaires des émissions maritimes.

De précédents travaux réalisés sur les particules fines à Marseille (Chazeau et al., 2021, 2022; El Haddad, 2011; Salameh, 2015) ont permis de mettre en évidence la difficulté de faire la distinction entre les sources d'émissions maritimes et les sources d'émissions industrielles. L'étude de la composition physique et chimique des particules submicroniques produites par le trafic maritime pourrait ainsi permettre, par la suite, d'identifier des profils d'émissions spécifiques aux « navires » et ainsi faciliter la déconvolution des sources « navires » et « industries » afin d'évaluer leurs impacts respectifs sur la qualité de l'air de Marseille.

Ce document, dédié à la présentation de l'ensemble du projet de recherche, est structuré en cinq chapitres distincts :

- Le premier introduit les objectifs et la démarche méthodologique adoptés définis à partir de l'état des connaissances scientifiques disponibles au début du projet et enrichis progressivement au fur et à mesure de son avancement.
- Le second détaille les instruments et les méthodes employés pour répondre à ces objectifs.
- Les troisième, quatrième et cinquième sont consacrés à la présentation des résultats, avec un chapitre dédié à chacun des trois objectifs.

Enfin, une synthèse des principaux résultats obtenus ainsi qu'une réflexion sur les perspectives de recherche dans ce domaine viennent conclure ce manuscrit.

CHAPITRE I.

État de l’art et objectifs de l’étude

Ce chapitre expose les connaissances scientifiques actuelles relatives à la pollution atmosphérique, en se focalisant sur la région méditerranéenne et la ville de Marseille. Il décrit les principales sources de pollution et présente la caractérisation des polluants qu’elles émettent, en termes de propriétés physiques et chimiques, de mécanismes de formation, et d’impacts sur l’environnement, le climat et la santé des populations. Il se concentre ensuite sur les émissions polluantes générées par le trafic maritime, et détaille les méthodes utilisées pour les quantifier et évaluer leur contribution à la dégradation de la qualité de l’air. L’ensemble de ces éléments permet de définir le cadre contextuel dans lequel les objectifs et la stratégie de la thèse, présentés à la fin de ce chapitre, ont été élaborés.

TABLE DES MATIERES

1 GENERALITE SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE 19

2 LES METHODES DE DETERMINATIONS DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES 23

2.1 Modèles orientés sources (SM) 23
2.1.1 Cadastre des émissions 23
2.1.2 Les modèles de chimie-transport 24
2.1.3 Méthodes d'attribution des sources 24
2.1.4 Incertitudes associées aux modèles SM 25
2.2 Modèles récepteurs (RM) 26
2.2.1 Chemical mass balance - CMB 27
2.2.2 Positive Matrix Factor - PMF 27
2.3 Sélection du modèle en fonction des objectifs de l'étude 28

3 LA REGION MEDITERRANEENNE : HOTSPOT DE CHIMIE ATMOSPHERIQUE ET DE RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE 29

3.1 Dynamiques et chimie atmosphériques en Méditerranée 29
3.1.1 Des dynamiques atmosphériques complexes 29
3.1.2 Sources d'émissions et processus chimiques 32
3.1.3 Impacts de la pollution sur le climat 33
3.1.4 Impacts de la pollution sur la santé des populations 35
3.2 Marseille : observatoire de la pollution du bassin ouest Méditerranéen 37
3.2.1 Les sources d'émissions locales 37
3.2.2 Les dynamiques atmosphériques 39
3.2.3 Synthèse croisée des études antérieures 40

4 FOCUS SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE GENEREE PAR LE TRAFIC MARITIME 44

4.1 Réglementations et solutions de réduction des émissions 45
4.1.1 Réglementations 45
4.1.2 Solution de réduction des émissions 47
4.2 Caractérisation physique et chimique des émissions des navires 50
4.2.1 Méthodes d'identification des profils d'émissions 50
4.2.2 Facteurs d'émission 51
4.2.3 Analyse multivariée à l'aide d'un Modèle Récepteur - PMF 55
4.3 Impacts du transport maritime 56
4.3.1 Contribution aux concentrations environnementales 56
4.3.2 Impacts sanitaires 59
4.3.3 Impacts climatiques 60

5 OBJECTIFS ET STRATEGIE DE CETTE ETUDE 62

1 Généralité sur la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique est définie par l'OMS (ou *World Health Organisation WHO*) comme la contamination de l'air, intérieur ou extérieur, par une multitude de gaz et de solides (polluants) modifiant ses caractéristiques naturelles (WHO, 2019). En France, la loi sur l'air complète cette définition en insistant sur leurs effets néfastes et considère comme pollution toute introduction par l'homme, de substances dans l'atmosphère susceptibles de nuire à la santé, aux écosystèmes, aux biens matériels, ou de contribuer aux changements climatiques et aux nuisances olfactives (RF, 1996).

Les polluants atmosphériques, en raison de leur diversité, sont classés selon plusieurs critères permettant d'analyser plus efficacement leurs impacts sur la qualité de l'air, le climat et la santé humaine. Parmi ces critères, figurent notamment :

- Leur origine :
  - Naturelle : sel marin, érosion, éruption volcanique…
  - Anthropique : transport routier, activités industrielles et agricoles…
- Leur mode de formation :
  - Primaire : émis directement dans l'atmosphère.
  - Secondaire : formés lors de processus chimiques homogènes (en phase aqueuse, gazeuse ou particulaire) ou hétérogènes (à la surface des particules ou des gouttelettes).
- Leur état physique :
  - Gazeux : à l'état de gaz à température et pression ambiantes.
  - Particulaire : constitués d'un mélange de composés solides et/ou liquides en suspension dans un milieu gazeux et aussi appelé « particules » ou « *particulate matter* » (PM). En science de l'atmosphère, ces particules sont souvent désignées sous les termes de « particules d'aérosol » ou d'« aérosols ». Le terme « PM » se focalise principalement sur les particules solides et liquides, tandis que le terme « aérosols » englobe l'ensemble du système et inclut le milieu gazeux.
- Leur structure moléculaire ou de leurs espèces constitutives.

Pour les particules, la taille, qui peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres, est également un critère de classification important. Les particules sont alors désignées par PM_X où x représente le diamètre aérodynamique maximal des particules considérées, exprimé en micromètre. On distingue ainsi les PM_{10} (particules inhalables), les $PM_{2.5}$ (particules fines), les PM_1 (particules submicroniques) et les $PM_{0.1}$ (particules ultrafines (PUF)).

Le Tableau I.1 présente les principaux polluants ou familles de polluants atmosphériques, classés selon les critères exposés précédemment. Cette liste, bien que non exhaustive, inclut également les principales sources associées en fonction de leur origine et de leur mode de formation. Il convient de noter que cette classification n'est pas toujours bien distincte. Par exemple, les composés semi-volatils, tels que les HAP, peuvent être présents à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire. De même, les espèces ioniques comme les sulfates (SO_4^{2-}) et les nitrates (NO_3^-) sont classées dans la fraction inorganique des PM, car elles sont le plus souvent sous forme de sels d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$ ou NH_4NO_3). Cependant, ces espèces peuvent aussi se retrouver dans la fraction organique de l'aérosol (OA) lorsqu'elles sont sous forme d'organosulfates et d'organonitrates (Fan et al., 2022; Schueneman et al., 2021). Sur le continent américain, les organosulfates peuvent représenter 5 à 30 % de l'OA des PM_{10} et 5 à 10 % des $PM_{2.5}$ (Schueneman et al., 2021).

La connaissance des quantités de polluants ou la mesure de leurs concentrations dans l'environnement constitue la base pour déterminer la contribution de chaque source aux niveaux observés.

Tableau I.1 Principaux polluants atmosphériques et espèces constitutives associés à leur état physique et leurs principales sources. Les sources anthropiques majoritaires sont signalées en bleu et en gras.

Polluants ou Famille de polluants	**Distinction selon la structure moléculaire ou les espèces constitutives**	**État** (1)	**Origines/modes de formation/sources**
Oxydes d'azote (NO_X)	Monoxyde d'azote (NO)	G	Primaires anthropiques : Toute combustion à haute température : agriculture (combustion de biomasse), **transport** (navires, avions, véhicules terrestres), **centrales de production d'énergie** (combustion), **industries** (disposant de processus de combustion), secteur résidentiel (chaudière et feux domestiques), incendies. Primaires naturelles : Foudre et éruptions volcaniques.
	Dioxyde d'azote (NO_2)		Processus de formation secondaire : Oxydation du NO sous l'action de composés oxydants comme l'ozone et les radicaux hydroxyles (OH•) et nitrates (NO_3•).
Oxydes de carbone	Monoxyde de carbone (CO)	G	Primaires anthropiques : Toute combustion incomplète : agriculture (combustion de biomasse), **transport** (navires, avions, véhicules terrestres), centrales de production d'énergie (combustion), **industries** (disposant de processus de combustion), **secteur résidentiel** (chaudière et feux domestiques), incendies. Primaires naturelles : Végétation. Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation des COVs dont le CH_4 sous l'action de composés oxydants comme l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3•.
	Dioxyde de carbone (CO_2)	G	Primaires anthropiques : Toute combustion : agriculture (combustion de biomasse), **transport** (navires, avions, véhicules terrestres), **centrales de production d'énergie** (combustion), **industries** (disposant de processus de combustion), secteur résidentiel (chaudière et feux domestiques), incendies. Primaires naturelles : Respiration des êtres vivants, décomposition de la matière organique, volcans. Processus de formation secondaire : Produit de réaction acide sur des particules minérales.
Oxydes de soufre (SO_X)	Dioxyde de soufre (SO_2)	G	Primaires anthropiques : Transport (utilisant des carburants contenant du soufre (**navires** – avion)), **centrales de production d'énergie** (combustion au charbon), **industries** (raffineries, cimenterie, fabrication de pâte à papier…), secteur résidentiel (chaudière au fioul, emploi de charbon). Primaires naturelles : Volcans et océans. Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation du sulfure d'hydrogène (H_2S) en présence de composés oxydants comme l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3•.
	Trioxyde de soufre (SO_3)	G	Processus de formation secondaire : Oxydation du SO_2 sous l'action des radicaux OH• et NO_3•.
Ammoniac (NH_3)	-	G	Primaires anthropiques : **Agriculture** (utilisation d'engrais azoté, épandage de fumier, combustion de biomasse), **transport** (moteurs équipés de dispositifs de réduction catalytique utilisant de l'urée (moteurs de navires et de véhicules terrestres)), industries (production d'engrais, pétrochimie ou fabrication de plastique), stations de traitement de l'eau, secteur résidentiel (combustion de biomasse, compostage), incendies. Primaires naturelles : Volcans et océans.
Ozone (O_3)	-	G	Processus de formation secondaire : Produit de réactions photochimiques impliquant des précurseurs tels les NO_X et les COVs, dont le CH_4.

Polluants ou Famille de polluants	Distinction selon la structure moléculaire ou les espèces constitutives		État (1)	Origines/modes de formation/sources
Acides gazeux	Chlorure d'hydrogène (HCl)		G	Primaires anthropiques : **Agriculture** (combustion de biomasse), **centrales de production d'énergie** (combustion du charbon), industries (production de PVC, incinération de déchets, raffineries), secteur résidentiel (incinération de déchets, combustion de biomasse, emploi du charbon), incendies, **combustion de déchets sauvage**. Primaires naturelles : Volcans. Processus de formation secondaire : Produit de réactions de déplacement acide entre les aérosols de sel marin (NaCl) et les acides atmosphériques tels que HNO_3, H_2SO_4 et l'acide méthane sulfonique.
	Acide sulfurique (H_2SO_4)		G	Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation du SO_2/SO_3 sous l'action de l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3•.
	Acide nitrique (HNO_3)		G	Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation des NO_X sous l'action de composés oxydants comme l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3•.
Composés Organiques Volatils (COV)	Méthane (CH_4)		G	Primaires anthropiques : **Agriculture** (élevage et agriculture intensive, fumier), transport (utilisant des biocarburants (navires – avion – véhicules terrestres)), **centrales de production d'énergie** (combustion du charbon), industries (traitement de déchets, **pétrolières et gazières**, exploitation des mines de charbon), secteur résidentiel (combustion de biomasse, de biocarburant ou de charbon), incendies. Primaires naturelles : Zones humides, océans, eaux intérieures, termites.
	Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM)	En général	G	Primaires anthropiques : **Transport** (combustion et évaporation des carburants (véhicules terrestres, navires, avions)), **industries** (toute combustion, raffinage du pétrole, production de produits chimiques, utilisation de solvants), **secteur résidentiel** (toute combustion, utilisation de solvants), agriculture (utilisation de pesticides, combustion de biomasse), incinération des déchets. Primaires naturelles : Végétaux, océans, zones humides, volcans.
		HCNM(2) spécifiques (terpènes et isoprène)	G	Primaires anthropiques : Aucune des sources mentionnées pour les COVNMs n'émet ces composés en quantité importante à l'exception de celles liées à la combustion de végétaux ou à l'utilisation de biocarburants d'origine végétale. En outre, certaines activités humaines peuvent indirectement accroître les émissions biogéniques (urbanisation, stress environnementaux, plantations spécifiques). Primaires naturelles : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général, mais principalement par les végétaux.
		HCNM(2) hors terpènes et isoprène et HAM	G	Primaires anthropiques : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général à l'exception des secteurs liés à l'utilisation de solvants et à l'agriculture (en dehors de la combustion de biomasse). Primaires naturelles : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général, mais principalement par les océans et les zones humides, les végétaux et les éruptions volcaniques n'en émettent que très peu.
		COVO(3)	G	Primaires anthropiques : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général à l'exception du secteur agricole sauf en cas de combustion de biomasse. Primaires naturelles : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général, mais principalement par les océans et les végétaux. Les zones humides et les éruptions volcaniques n'en émettent que très peu, voire pas du tout. Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation des COVs en présence de composés oxydants comme O_3, OH• et NO_3•.
		HAM(4)	G	Primaires anthropiques : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général à l'exception du secteur agricole et de l'incinération de déchets qui n'en émettent que très peu. Primaires naturelles : Aucune des sources mentionnées pour les COVNMs en général : ces sources sont négligeables.
HAP(5)	-	-	G/P	Primaires anthropiques : Toutes les sources mentionnées pour les COVNMs en général à l'exception du secteur agricole sauf en cas de combustion de biomasse. Primaires naturelles : Parmi les sources mentionnées pour les COVNMs en général, seules les éruptions volcaniques sont susceptibles d'en émettre en quantité significatives.

Polluants ou Famille de polluants	Distinction selon la structure moléculaire ou les espèces constitutives		État (1)	Origines/modes de formation/sources
Particules (PM)	PM en général		P	Primaires anthropiques : Agriculture (combustion de biomasse, travail du sol), **transport** (navires, avions, véhicules terrestres), centrales de production d'énergie (combustion), **industries** (BTP, fabrication de ciment, industrie métallurgiques…), **secteur résidentiel** (chaudière et feux domestiques), incendies, feux d'artifice. Primaires naturelles : Poussières désertiques, érosion du sol, sels marins, éruptions volcaniques, végétation, océans.
	Fraction carbonée élémentaire	BC ou EC(6)	P	Primaires anthropiques et naturelles : Toutes les sources de combustion listées comme sources pour les PM.
	Fraction carbonée organique (OA)	POA(7)	P	Primaires anthropiques et naturelles : Toutes les sources mentionnées pour les PM à l'exception des sources de remise en suspension de poussières minérales, des émissions de sels et des feux d'artifice.
		SOA(8)	P	Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation des COVs biogéniques et anthropiques sous l'action de composés oxydants comme l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3• suivie de la condensation des produits de faible volatilité et/ou de la formation d'organosulfates et d'organonitrates en présence de NO_X et de SO_2.
	Fraction inorganique ou minérale	Sulfates (SO_4^{2-})	P	Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation du SO_2/SO_3 sous l'action de composés oxydants comme l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3• suivie d'une condensation ; et produit de réactions de déplacement acide entre les aérosols de sel marin (NaCl) ou les particules minérales ($CaCO_3$) et H_2SO_4.
		Nitrates (NO_3^-)	P	Processus de formation secondaire : Produit de l'oxydation des NO_X en présence de composés oxydants comme l'O_3 et les radicaux OH• et NO_3• suivie d'une condensation du produit ; et produit de réactions de déplacement acide entre NaCl ou $CaCO_3$ et HNO_3.
		Chlorures (Cl^-)	P	Primaires anthropiques et naturelles : Toutes les sources mentionnées pour les PM à l'exception des sources de remise en suspension de poussières minérales, des émissions biogéniques marines, de la végétation, et des centrales de production d'énergie. Processus de formation secondaire : Produit de réactions hétérogènes du HCl gazeux sur des particules présentes dans l'atmosphère.
		Ammonium (NH_4^+)	P	Processus de formation secondaire : Produit de réactions hétérogènes de neutralisation entre le NH_3 gazeux et des acides atmosphériques inorganiques, tels que H_2SO_4 et HNO_3, conduisant à la formation de sulfate et de nitrate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$ – NH_4NO_3).
		Éléments Traces Métalliques (ETM) ou métaux	P	Primaires anthropiques et naturelles : Toutes les sources mentionnées pour les PM à l'exception des émissions biogéniques marines et de la végétation, qui n'émettent généralement que des traces de métaux en quantités négligeables. Toutefois, chaque source émet des métaux spécifiques. Parmi ceux-ci, le potassium (K) est par exemple reconnu comme un traceur des sources de combustion de déchets et de biomasse ; le vanadium (V) et le nickel (Ni) sont des traceurs de la combustion de fioul lourd ; tandis que le silicium (Si), le titane (Ti), l'aluminium (Al) et le fer (Fe) sont caractéristiques des émissions liées aux poussières minérales.

(1) G pour les composés gazeux et P pour les composés particulaires
(2) HCNM : Hydrocarbures Non Méthaniques tels que l'hexane ou cyclohexane
(3) COVO : Composés Organiques Volatils Oxygénés tels que les aldéhydes et cétones
(4) HAM : Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques tels que le benzène ou le toluène
(5) HAP pour les composés gazeux et P pour les composés particulaires tels que le benzo(a)pyrène ou l'anthracène
(6) Le Black Carbon (BC) et le Carbone Elementaire (EC) sont deux sous-espèces du carbone suie qui constitue la principale espèce particulaire absorbant le rayonnement lumineux dans l'atmosphère et qui se distingue de la matière organique grâce à sa résistance thermique. Cette double caractéristique physique du carbone suie lui confère une dualité conceptuelle de mesure inextricable. L'EC représente la partie réfractaire (jusqu'à 600-800 °C selon le taux d'oxygène) de l'aérosol carboné alors que le BC représente la fraction (la plus) absorbante de ces émissions (Favez et al., 2013).
(7) POA : aérosol organique primaire (*Primary Organic Aerosol*)
(8) SOA : aérosol organique secondaire (*Secondary Organic Aerosol*)

Sources : (Borbon et al., 2022; Crippa et al., 2023; Doussin, 2023; EEA, 2023; Gros et al., 2022; IPCC, 2021, 2023; Junkermann, 2022; Laurent and Bergametti, 2022; Sellegri and Mallet, 2022; WHO, 2021; Zhang et al., 2022; Carpenter and Nightingale, 2015)

2 Les méthodes de déterminations des contributions des sources

La mesure des différents polluants dans l'environnement permet de définir une exposition globale à la pollution, mais ne permet pas directement d'en connaitre la ou les sources responsables. Cette information est pourtant essentielle pour définir des mesures appropriées de réduction de la pollution atmosphérique. Pour ce faire, deux grandes familles de modèles de contribution des sources (SA *Source Apportionment*) peuvent être utilisées :

- Les modèles orientés sources (SM *Source-oriented Model*),
- Les modèles récepteurs (RM *Receptor Model*).

Dans le cadre de FAIRMODE (« *Forum for Air Quality Modelling in Europe* ») et à l'initiative du JRC (« *Joint Research Centre* »), deux guides méthodologiques ont été conçus pour harmoniser l'utilisation de ces deux familles de modèles (SM : (Mircea et al., 2020) et RM : (Belis et al., 2019)). Cette section, qui s'appuie principalement sur ces deux guides, présente les caractéristiques de ces deux grandes familles de modèles de SA ainsi que les avantages et inconvénients à considérer lors du choix du modèle à employer.

2.1 Modèles orientés sources (SM)

Les modèles orientés sources sont fondés sur notre connaissance des émissions ainsi que sur la simulation de la dispersion des polluants et de leurs transformations physico-chimiques depuis les sources jusqu'au lieu d'étude. Ils reposent généralement sur l'intégration d'un cadastre des émissions dans un modèle de chimie-transport (CTM *Chemical Transport Model*) couplé à un modèle météorologique, suivie de l'application d'une méthode d'attribution des sources.

2.1.1 Cadastre des émissions

Un cadastre d'émission est un inventaire des émissions temporalisé et spatialisé. Il consiste à recenser sur une région définie, l'ensemble des émissions de polluants atmosphériques, ce qui nécessite l'identification, la localisation et la quantification de toutes les sources émettrices pour chaque espèce chimique que l'on souhaite étudier. Les méthodologies employées pour construire les inventaires d'émissions sont aujourd'hui bien encadrées et standardisées par des guides méthodologiques. L'Agence Européenne de l'Environnement (EEA *European Environment Agency*) a défini son guide dans le cadre du programme *European Monitoring and Evaluation Program* (EMEP) (EEA, 2023). L'agence de protection de l'environnement américaine (US EPA *United States Environmental Protection Agency*) dispose également de son propre guide, l'AP-42 (AP-42: Compilation of Air Emissions Factors from Stationary Sources, 2024). Ces guides définissent les méthodes à employer selon le secteur d'activité de la source considérée, en utilisant une nomenclature qui classe les sources d'émissions en différentes catégories et sous-catégories raffinant la classification (en Europe : SNAP *Selected Nomenclature for Air Pollution* et aux États-Unis : SCC *Source Classification Code*). En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) a également développé un système d'inventaires des émissions appelé Ominea, qui suit les méthodologies internationales et européennes tout en étant adapté aux spécificités françaises.

En général, les émissions polluantes d'une source sont estimées à partir des données d'activité (trafic maritime, trafic routier, production industrielle, consommation d'énergie des bâtiments, etc.) et des

facteurs d'émission spécifiques à chaque polluant et secteur. Les polluants les plus couramment pris en compte sont l'O_3, le SO_2, les NO_X, le NH_3, les PM_{10}, les $PM_{2.5}$, le BC et les COVs. Pour chaque secteur d'activité, les facteurs peuvent être définis en fonction de modes de fonctionnement bien spécifiques. À titre d'exemple, le chapitre, du guide méthodologique européen, dédié au trafic maritime (catégorie SNAP 0804) (European Environment Agency, 2023), définit des facteurs d'émission (EF *Emission Factor*) pour les navires en fonction du type de moteur, du carburant employé et de la phase opérationnelle du navire (à quai, en manœuvres, en navigation lente ou en croisière), ou uniquement en fonction du type de carburant. Le choix des facteurs d'émission utilisés dépend du niveau de détail disponible dans les données d'activité des navires.

2.1.2 Les modèles de chimie-transport

Une fois le cadastre des émissions établi, il est possible d'employer des modèles qui combinent généralement un modèle de dispersion avec un modèle physico-chimique pour simuler l'évolution des composés gazeux et particulaires qui intègre des processus tels les dépôts et les interactions physico-chimiques des polluants.

Dans le cadre d'un modèle global orienté-sources, les modèles de dispersion les plus utilisés sont les modèles eulériens de chimie-transport. Ces modèles simulent la dispersion des polluants dans un cadre tridimensionnel à grille fixe en résolvant les équations fondamentales de la physique atmosphérique (Navier-Stokes, conservation de la masse, conservation de l'énergie thermodynamique, hydrostatique) pour chaque cellule de la grille. Ils sont particulièrement puissants pour intégrer les interactions physico-chimiques complexes des polluants, y compris la formation de polluants secondaires, tels que l'ozone ou les aérosols secondaires. D'autres types de modèles de dispersion existent, tels que les modèles gaussiens qui simulent la distribution des polluants en fonction de la distance à la source, en supposant que la concentration des polluants suit une distribution gaussienne autour de l'axe du panache ou encore les modèles lagrangiens qui simulent la trajectoire de « bouffées » de polluants à travers un champ de vent, en modélisant le transport et la diffusion de manière stochastique. Cependant, ces deux catégories de modèles négligent ou simplifient largement les processus de transformations chimiques, ce qui limite leur application aux études de polluants primaires ou aux petites échelles spatiales, où les processus de transformation chimique peuvent être négligés.

Dans les modèles eulériens, une grande diversité d'outils existe pour répondre aux besoins spécifiques des différentes applications. Cette variété s'explique par la nécessité d'adapter les modèles à l'échelle spatiale et temporelle, à la complexité des phénomènes atmosphériques à simuler, aux conditions météorologiques spécifiques des vents côtiers ou des zones urbaines, ainsi qu'aux capacités de calculs disponibles. Parmi les plus utilisés figurent CMAQ (US EPA Office Of Research And Development, 2022), CAMx (Huang et al., 2024), CHIMERE (Menut et al., 2024) et LOTOS-EUROS (Manders et al., 2017).

2.1.3 Méthodes d'attribution des sources

À partir des résultats de modélisation, il est possible d'utiliser deux grandes familles de méthodes d'attribution des sources :

- **Analyse de sensibilité**
  Aussi appelée méthode de force brute (BFM *Brute Force Method*), cette méthode consiste à réaliser une simulation de référence avec toutes les sources d'émissions en place, suivie de plusieurs simulations dites de sensibilité, dans lesquelles certaines sources d'émission

spécifiques sont modifiées ou supprimées. En comparant les résultats des simulations de sensibilité à la simulation de référence, il devient possible d'estimer la contribution des sources d'émissions à la concentration des polluants dans l'atmosphère.

- **Méthode des espèces étiquetées**
  Cette méthode consiste à garder en mémoire la provenance de chacune des espèces chimiques lors des schémas réactionnels (source et provenance géographique), en les « étiquetant » dès leur émission. Chaque source d'émission est associée à un « tag », ce qui permet de suivre son évolution et de retracer ses contributions spécifiques aux concentrations ambiantes de polluants, y compris les polluants primaires et secondaires.

Les deux méthodes ont des avantages et des inconvénients. L'analyse de sensibilité est simple à mettre en œuvre et largement utilisée, mais elle peut conduire à des erreurs dans les cas où des processus physico-chimiques non linéaires sont en jeu. En revanche, la méthode des espèces étiquetées fournit une représentation plus fidèle des contributions des sources, mais au prix d'une plus grande complexité exigeant une grande précision d'importantes ressources informatiques et données nécessaires pour étiqueter correctement les émissions.

2.1.4 Incertitudes associées aux modèles SM

Comme pour toute démarche de modélisation, les résultats sont intrinsèquement associés à des incertitudes.

Ces incertitudes peuvent d'abord découler de la non-exhaustivité potentielle des inventaires d'émissions, ainsi que de la qualité des données d'activité et des EF employés, souvent fondés sur des conditions standards qui ne reflètent pas toujours la variabilité réelle des émissions. En effet, à titre d'exemple, dans le cas du trafic maritime, les données d'activité des navires proviennent du système AIS (*Automatic Identification System*), qui fournit la position exacte de chaque navire à chaque instant, permettant de localiser précisément les émissions. Cette base de données inclut aussi des informations techniques sur les navires, telles que la puissance des moteurs, utilisée pour estimer la consommation de carburant et calculer les émissions via les EF. Cependant, les données AIS ne précisent ni le type de carburant employé ni la présence de systèmes d'épuration (Svanberg et al., 2019), ce qui nécessite l'application de facteurs d'émission standardisés, ne reflétant pas toute la diversité des valeurs rapportées dans la littérature scientifique pourtant influencées par ces paramètres (voir CHAPITRE I.4.2).

Les modèles de chimie-transport (CTM), malgré leur capacité à simuler des processus complexes, présentent également des incertitudes en raison de leur complexité. Il semble en effet peu réaliste d'intégrer toutes les réactions chimiques possibles dans ces modèles déterministes. Certaines interactions, comme celles entre les aérosols et les nuages, ainsi que la chimie aqueuse qui s'y produit, sont encore mal comprises et donc mal représentées dans les modèles actuels. De plus, les modèles météorologiques, sur lesquels les CTMs s'appuient, sont eux-mêmes soumis à des limitations physiques. Par exemple, il est difficile d'envisager une simulation à haute résolution (inférieure à 100 mètres) en raison du coût de calcul et de stockage qu'une telle modélisation impliquerait, bien que ce niveau de détail soit nécessaire pour capturer certains phénomènes très localisés. Cela est particulièrement vrai dans les environnements où la topographie est complexe telles que les zones côtières ou les vallées, même si de récentes études tendent à réduire cette incertitude en combinant des modèles CTMs régionaux avec des modèles eulériens ou gaussiens à plus fines échelles (Fink et al., 2023; Karl et al., 2023).

2.2 Modèles récepteurs (RM)

À l'inverse des modèles SM, les modèles récepteurs (RM) utilisent uniquement un modèle statistique pour estimer la contribution des sources aux concentrations ambiantes en un lieu donné, sans recourir à des simulations de dispersion. Il existe plusieurs types de modèles récepteurs qui se distinguent les uns des autres principalement par deux aspects : le degré de connaissance requise sur les sources d'émission (Figure I.1) et la nature et la taille de la base de données d'entrées (Belis et al., 2019). Cependant tous ces modèles reposent sur le même principe : la conservation de la masse, représentée par l'Eq. (I-1).

$$X = F \times G + E \qquad \text{Eq. (I-1)}$$

Où X est la matrice des concentrations observées en fonction du temps, F la matrice des profils chimiques des sources qui indique les composés que chaque source émet, G la matrice des contributions temporelles des sources qui indique quand chaque source émet, et E la matrice des résidus qui représente la part non expliquée par le modèle.

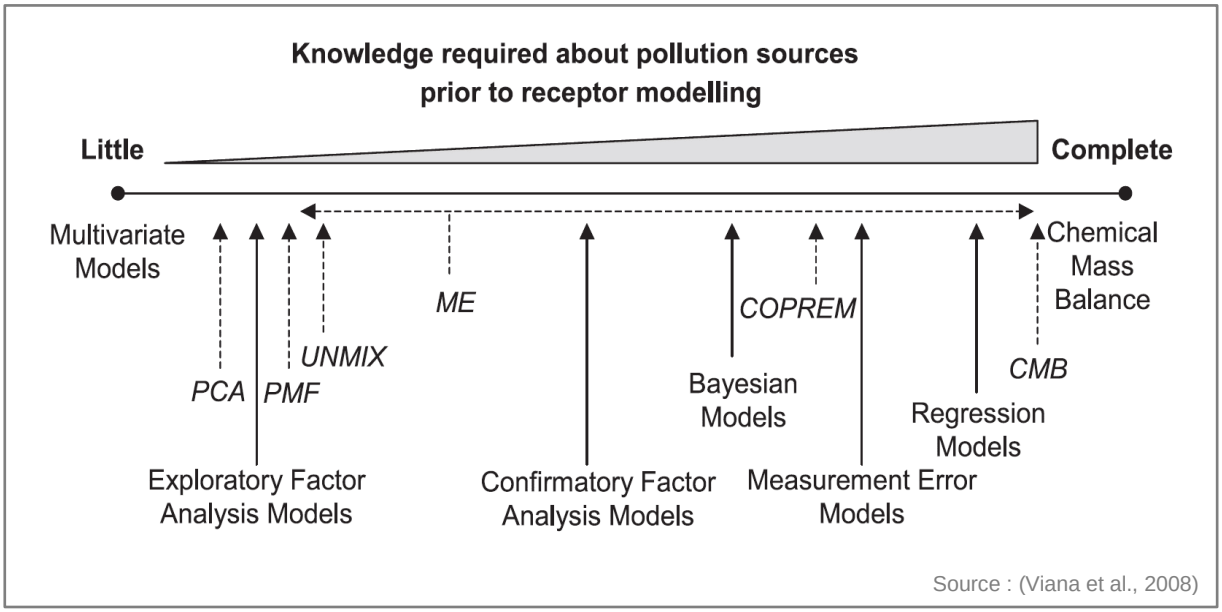


Figure I.1 Approches pour l'estimation des contributions des sources de pollution à l'aide de modèles récepteurs classées de gauche à droite selon le degré de connaissance requis préalablement à leur utilisation (de « faible » pour les modèles multivariés à « complet » pour les modèles de bilan chimique de masse). Les modèles spécifiques sont indiqués en italique et avec des flèches en pointillé.

Ces dernières années, deux modèles récepteurs se sont imposés dans les études visant à quantifier la contribution des sources de pollution atmosphérique : le modèle CMB (*Chemical Mass Balance*) et le modèle PMF (*Positive Matrix Factorisation*) (Galvão et al., 2021). La suite de ce paragraphe se concentre donc sur ces deux modèles particulièrement intéressants, car ils représentent les deux extrêmes du point de vue des besoins en informations préalables : le CMB exige, en plus des données de concentrations, une connaissance détaillée des profils d'émission des sources, tandis que le PMF est capable d'estimer leur contribution à partir des seules données de concentration, en identifiant lui-même les profils d'émission.

2.2.1 Chemical mass balance - CMB

Le modèle CMB repose sur une connaissance préalable des concentrations ambiantes de polluants (X dans l'Eq. (I-1)) et des profils chimiques d'émission des sources possibles (F). Le modèle détermine ensuite la contribution des différentes sources (G) par une approche des moindres carrés pondérés, c'est-à-dire qu'il ajuste G de manière à minimiser la différence entre les concentrations mesurées (X) et celles calculées à partir du produit entre F et G. Cette méthode permet d'estimer la part de chaque source dans la pollution observée.

Pour appliquer le CMB, il est donc crucial de disposer de profils chimiques précis et bien caractérisés des différentes sources d'émission. Ces profils doivent être connus à l'avance et sont souvent extraits de bases de données comme SPECIATE (Simon et al., 2010) représentative des sources présentes aux États-Unis ou SPECIEUROPE (Pernigotti et al., 2016) pour l'Europe. Ces bases regroupent plusieurs centaines de profils d'émission spécifiques à divers types de sources (véhicules, industries, combustion de biomasse…). Toutefois, l'utilisation simultanée de tous ces profils n'est pas recommandée. Il est généralement préférable de restreindre l'analyse à un ensemble réaliste de profils (souvent une dizaine) correspondant aux principales sources présentes sur la zone étudiée. En effet, prendre en compte trop de profils peut complexifier l'analyse et en diminuer la robustesse, tandis qu'un nombre insuffisant risque de négliger des sources ayant des contributions significatives.

2.2.2 Positive Matrix Factor - PMF

Le modèle PMF décompose la matrice des concentrations mesurées (X) en deux matrices inconnues :

- G, représentant les contributions des sources,
- F, représentant les profils chimiques des sources identifiées.

Cette décomposition est réalisée de manière itérative grâce à une méthode d'optimisation qui minimise la somme des carrés des écarts résiduels pondérés par les incertitudes des mesures. Un des avantages du PMF est que les éléments des matrices G et F sont contraints d'être positifs, d'où le terme « factorisation matricielle positive » ce qui garantit des résultats physiquement réalistes contrairement à l'Analyse en Composante Principale (ACP).

L'un des défis majeurs du PMF réside dans l'absence de solution unique pour cette décomposition des données. Le modèle peut générer différentes combinaisons de profils et de contributions des sources qui concordent avec les observations. Cependant, l'introduction du solveur ME-2 par Paatero (1999) a permis de réduire les divergences entre les différentes solutions, en offrant la possibilité de contraindre, partiellement ou totalement, certains facteurs à correspondre à des caractéristiques connues des sources. Ces contraintes peuvent porter sur la composition de la source ou ses variations temporelles.

L'intégration d'espèces traceuses spécifiques aux sources est essentielle pour identifier avec précision les différentes sources d'émission. Par exemple, le bismuth (Bi), un métal caractéristique des émissions de feux d'artifice crépitants (Camman, 2023), permet de relier directement les concentrations mesurées à cette source. Toutefois, il est également crucial que les espèces intégrées présentent une certaine variabilité dans les concentrations mesurées. Si le bismuth est inclus dans le modèle sans montrer de variabilité, sa présence peut perturber l'analyse et rendre l'attribution des sources moins pertinente.

2.3 Sélection du modèle en fonction des objectifs de l'étude

La sélection du modèle le plus approprié dans une étude d'évaluation de la contribution des sources repose avant tout sur ses objectifs, les données disponibles, et les contraintes des différents modèles. Les avantages et inconvénients de chaque approche doivent être soigneusement pris en compte pour faire un choix adapté. Le Tableau I.2 résume les avantages et inconvénients des trois principaux types de modèles décrits au préalable (CTM, CMB et PMF). Bien qu'ils ne soient pas les seuls disponibles, ces modèles représentent la grande majorité de ceux utilisés dans les études d'évaluation de la contribution des sources, notamment pour les PM.

Tableau I.2 Forces et limites des trois principaux modèles d'attribution des sources

Famille de modèles	Types	Forces	Limites
SM	Eulérien CTM	• Couverture spatiale et temporelle étendue • Possibilité de faire varier les émissions des sources	• Nécessite des cadastres d'émissions qui ne sont pas toujours exhaustifs, basés sur des facteurs d'émission pas souvent mis à jour et avec une variabilité peu robuste • Emploie des modèles météorologiques souvent à une grande échelle spatiale • Temps de calcul important • Difficulté de prendre en compte des environnements à topographie complexe • Subjectivité de l'expérimentateur dans la paramétrisation des modèles
RM	CMB	• Prise en compte des spécificités du site • Utilisation possible d'un grand nombre d'espèces chimiques • Fiable et robuste pour les sources dont les signatures chimiques sont bien définies et dont les profils sont stables	• Faible représentativité spatiale (spécifique au site d'étude) • Nécessite des mesures qui peuvent s'avérer coûteuses • Nécessite une connaissance précise des profils chimiques • Subjectivité de l'expérimentateur dans la sélection ou l'agrégation des profils chimiques • Difficulté à représenter les processus secondaires qui peut conduire à une estimation incorrecte des contributions
	PMF	• Prise en compte des spécificités du site • Identification autonome des sources • Intégration possible de profils de source partiels ou complets pour améliorer la robustesse du modèle • Prend en compte les incertitudes de mesures	• Faible représentativité spatiale (spécifique au site d'étude) • Requiert un grand nombre de mesures qui peuvent s'avérer coûteuses • Nécessite la prise en compte d'espèces traceuses • Difficulté à dissocier les sources dans les processus secondaires • Subjectivité de l'expérimentateur dans l'interprétation des facteurs

Sources : (Belis et al., 2019; Mircea et al., 2020; Weber, 2020)

Les modèles orientés-sources CTM sont préférés pour des d'études couvrant l'ensemble d'un territoire ou visant à tester des hypothèses de réduction d'émission, alors que les modèles récepteurs PMF et CMB s'avèrent plus adaptés à comprendre les contributions de sources locales. Le PMF ; modèle théoriquement le moins biaisé par des informations préalables ; est idéal pour identifier des sources inconnues ou non spécifiées à l'avance, tandis que le CMB, qui repose sur des profils d'émission prédéfinis, offre une meilleure précision lorsque ces profils sont bien caractérisés.

3 La région méditerranéenne : hotspot de chimie atmosphérique et de réchauffement climatique

La problématique de la chimie atmosphérique en Méditerranée est extrêmement complexe, comme l'illustrent les deux volumes de *Atmospheric Chemistry in the Mediterranean* (Dulac et al., 2022, 2023), chacun comportant plus de 600 pages. Ces ouvrages concluent le projet ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment), la plus grande initiative de recherche dédiée à ce sujet dans cette région. Ce projet, lancé en 2010, a abouti à plus de 140 publications scientifiques, abordant notamment la dynamique atmosphérique, les propriétés des aérosols, la chimie des gaz, ainsi que l'impact des polluants sur le climat, la santé des populations et la biogéochimie marine. Les deux volumes offrent une revue détaillée de cette littérature, tout en présentant des résultats inédits issus de la revue bibliographique élaborée au lancement du projet et de données non publiées.

Ainsi, cette section n'a pas pour objectif d'être exhaustive, mais vise à fournir une vue d'ensemble de cette problématique complexe à partir des principales conclusions qui se dégagent de ces ouvrages tout en consacrant une partie spécifique à Marseille, ville illustrant les enjeux de la pollution en Méditerranée.

3.1 Dynamiques et chimie atmosphériques en Méditerranée

3.1.1 Des dynamiques atmosphériques complexes

Située au carrefour de 3 continents (l'Europe, l'Afrique et l'Asie), les bassins méditerranéens (Figure I.2) se distinguent par des dynamiques atmosphériques complexes qui s'opèrent à différentes échelles et influencent les niveaux de pollution.

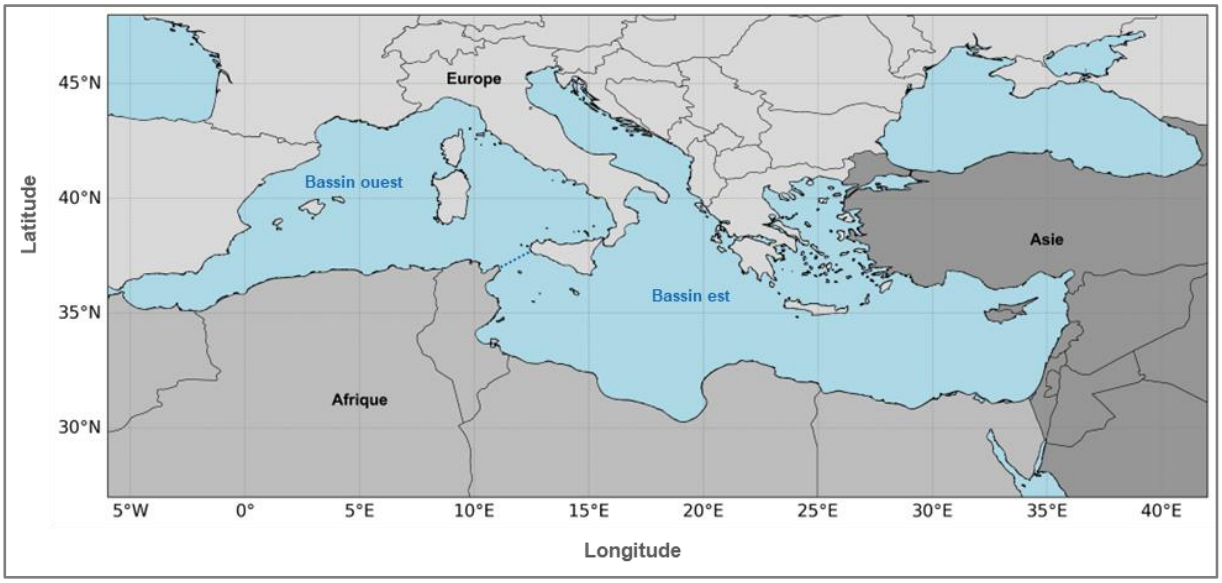


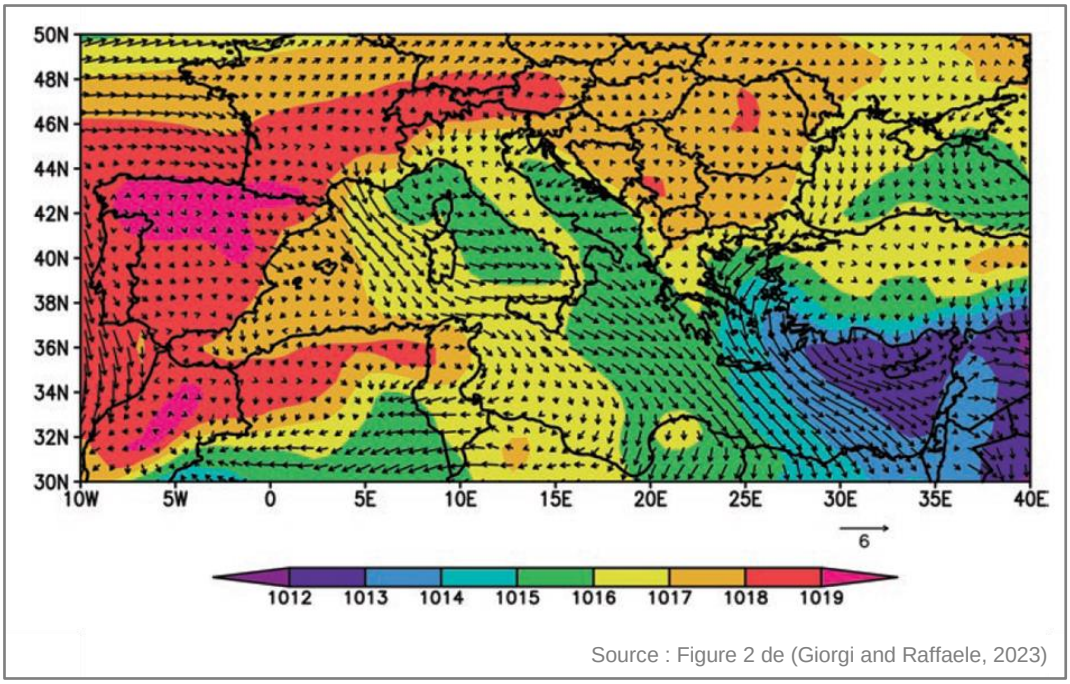
Figure I.2 Localisation de la mer Méditerranée et de ses deux bassins

À grande échelle (ou macro-échelle), la dynamique atmosphérique en Méditerranée est principalement régie par la subsidence, mouvement atmosphérique descendant qui crée une couche d'air stable, limitant le mélange vertical et réduisant la hauteur de la couche limite, ce qui favorise l'accumulation des polluants dans les couches inférieures de l'atmosphère. Cette subsidence est gouvernée par des phénomènes climatiques, qui influencent les régimes de vent en basse et en haute altitude, tels que l'anticyclone des Açores ou le courant-jet subtropical dans le bassin ouest de la méditerranée et la mousson africaine ou asiatique dans le bassin est.

À méso-échelle, la dynamique atmosphérique en Méditerranée est influencée par la combinaison des vents synoptiques, des effets de topographie, et de la hauteur de la couche limite :

- Vents synoptiques
  Les vents synoptiques résultent de la circulation atmosphérique à grande échelle et influencent de vastes régions de la Méditerranée. Ils sont générés par la différence de pression entre des systèmes de haute et basse pression.
  - Vents d'Étésien : Ces vents, venant du nord, traversent la Grèce et la mer Égée pendant l'été, apportant des masses d'air plus sèches sur le bassin est méditerranéen.
  - Sirocco : Ce vent chaud et sec souffle depuis le Sahara vers le nord. Il est généré par des systèmes de basse pression et transporte souvent des particules désertiques vers le bassin méditerranéen.
- Effets de topographie
  La topographie de la région méditerranéenne modifie la circulation des vents synoptiques et influence la dynamique à méso-échelle. Les montagnes telles que les Alpes, les Pyrénées, et les Balkans créent des effets de canalisation et de blocage, générant des vents régionaux spécifiques qui influencent la dispersion des polluants :
  - Le Mistral : Vent de nord-ouest canalisé par la vallée du Rhône qui se renforce en se dirigeant vers le golfe de Lyon.
  - La Bora : Vent d'est à nord-est soufflant au-dessus de la mer Adriatique, surtout en hiver, renforcé par la topographie des Alpes dinariques (Croatie).
- Hauteur de la couche limite (MLD *Mixed Layer Depth*)
  La MLD est un paramètre clé qui détermine la capacité de l'atmosphère à disperser les polluants dans la région méditerranéenne. Elle est influencée par la subsidence à grande échelle et les conditions locales, comme les variations de température entre la mer et l'intérieur des terres. En cas de subsidence intense, la MLD est réduite, limitant le mélange vertical des polluants et augmentant leur concentration dans les couches inférieures. En revanche, lorsqu'il y a moins de subsidence et davantage de mouvements ascendants, la MLD est plus profonde, permettant un meilleur mélange des masses d'air et une dispersion accrue des polluants.

Ces dynamiques à méso-échelle — vents horizontaux (résultant des vents synoptiques et de l'influence de la topographie) et MLD (régulant la dynamique verticale) — interagissent pour influencer la dispersion des polluants et la qualité de l'air en Méditerranée. La Figure I.3 illustre les principaux schémas de circulation des vents horizontaux.



Source : Figure 2 de (Giorgi and Raffaele, 2023)

Figure I.3 Pression moyenne annuelle au niveau de la mer (unité de couleur : hPa) et vitesse/direction du vent près de la surface (10 m) (unité : $m.s^{-1}$) pour la période 1979-2017.

À l'échelle locale, des phénomènes thermiques influencent les processus atmosphériques en Méditerranée, notamment en été :

- Inversions marines
  La subsidence favorise la formation d'inversions marines dans la basse atmosphère, en particulier au-dessus de la Méditerranée orientale. Ces inversions, qui se produisent généralement entre 700 et 900 mètres d'altitude, limitent le mélange vertical de l'air et favorisent la concentration des polluants près de la surface, surtout dans les zones côtières.

- Brises de mer et de terre
  Les brises de mer et de terre résultent du contraste thermique entre la mer et la terre. Pendant la journée, la brise de mer transporte l'air vers l'intérieur des terres, tandis que la nuit, la brise de terre repousse l'air vers la mer. Ces oscillations influencent le transport des polluants côtiers, qui peuvent recirculer, augmentant ainsi les niveaux de pollution lorsque le mélange vertical est limité. Le fort ensoleillement de la région favorise et amplifie ces effets thermiques dans les deux bassins (ouest et est).

L'interaction de ces processus à grande échelle, méso-échelle et échelle locale, crée un système complexe de transport des polluants à travers toute la région. Dans l'ensemble, la combinaison de ces processus crée des dynamiques atmosphériques distinctes qui varient entre les deux bassins. Le bassin « ouest » a tendance à présenter des vents plus forts et une couche de mélange plus profonde, qui favorisent la dispersion des polluants, tandis que le bassin « est » subit plus souvent des conditions favorisant l'accumulation des polluants près de la surface.

3.1.2 Sources d'émissions et processus chimiques

Les émissions naturelles constituent une composante essentielle du bilan de pollution atmosphérique en Méditerranée, tant par leur importance en quantité que par leurs interactions complexes avec les émissions anthropiques (Kanakidou et al., 2022). Les embruns marins sont parmi les principales sources naturelles, générés par l'action du vent sur la surface de la mer qui produit des bulles, éclatant à l'interface air-eau. En Méditerranée, cette source est influencée par des conditions spécifiques : les températures élevées et les propriétés oligotrophes de la mer produisent des aérosols riches en sel de mer, mais aussi en matière organique issue de processus biochimiques particuliers (Sellegri and Mallet, 2022). Les propriétés chimiques et physiques de ces aérosols sont aussi un point d'interaction avec les polluants d'origine anthropique, notamment en favorisant l'adsorption de composés issus des émissions humaines tels que les sulfates ou les nitrates (voir CHAPITRE I.1). Par ailleurs, la région méditerranéenne est souvent exposée aux poussières désertiques provenant du Sahara et des déserts du Moyen-Orient. Ces poussières, transportées sur de longues distances par des vents puissants, apportent une contribution significative aux particules en suspension. Leur composition en minéraux est souvent modifiée au cours de leur transport, par l'adsorption d'acides ou de métaux lourds provenant de la pollution industrielle et urbaine. Ces interactions amplifient les effets nocifs des poussières sur la santé humaine et augmentent également leur potentiel en tant que noyaux de condensation des nuages (Laurent and Bergametti, 2022).
Les émissions biogéniques, principalement des composés organiques volatils (COV) tels que l'isoprène et les terpènes, sont également cruciales dans la chimie atmosphérique méditerranéenne. Ces composés sont émis par la végétation endémique, en particulier en été, lorsque la végétation est soumise à des températures élevées et un fort ensoleillement.

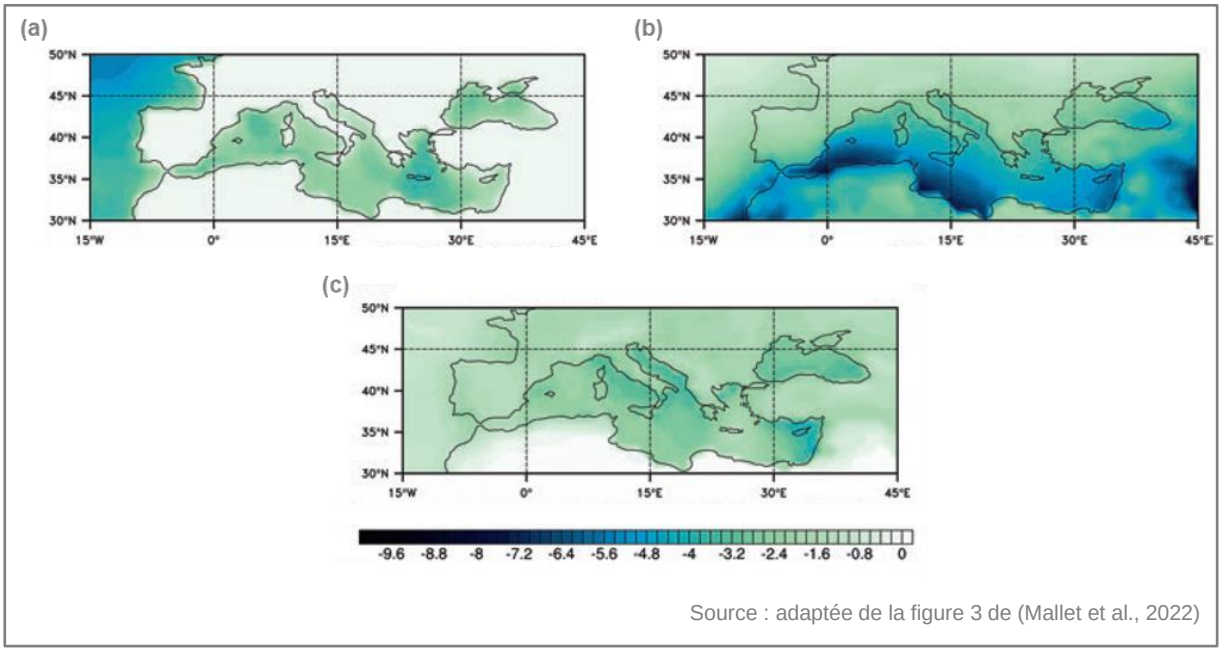
Cependant, la compréhension de l'ensemble des processus chimiques ne peut se faire sans tenir compte de la pression anthropique que subit la région méditerranéenne. Cette région est soumise à une densité de population très élevée le long des côtes qui entraîne des besoins énergétiques accrus, des émissions massives de polluants réactifs provenant du trafic routier, du transport maritime, des activités industrielles, et de l'agriculture, mais également la combustion de biomasse (Borbon et al., 2022; Doussin, 2023). Le tourisme de masse exacerbe ces effets, notamment en été, période durant laquelle les émissions anthropiques atteignent leur maximum, en particulier autour des ports méditerranéens, qui figurent parmi les plus fréquentés au monde.

En Méditerranée, les interactions croisées entre les sources naturelles et anthropiques conduisent à la formation d'ozone troposphérique et d'aérosols organiques secondaires (SOA) via les processus de formation décrits au CHAPITRE I.1. Ces processus sont particulièrement favorisés par les caractéristiques spécifiques de cette région. En effet, les dynamiques atmosphériques détaillées au CHAPITRE I.3.1.1, telles que les phénomènes de brises et de subsidence, tendent à faire recirculer ou à accumuler les polluants dans la basse atmosphère, ce qui limite leur dispersion et facilite ainsi les réactions chimiques. Par ailleurs, les conditions climatiques, notamment le fort ensoleillement, amplifient les processus photochimiques contribuant à la formation de composés secondaires. De surcroît, les températures élevées viennent amplifier ces mécanismes en favorisant une émission accrue de COV par la végétation et en augmentant l'évaporation de l'eau de mer, générant ainsi davantage d'embruns marins.

L'ensemble de ces facteurs agit en synergie, créant un environnement propice à la multiplication et à l'intensification des processus de pollution atmosphérique.

3.1.3 Impacts de la pollution sur le climat

La pollution atmosphérique exerce des impacts variés et significatifs sur le climat de la région méditerranéenne, avec des effets complexes découlant des interactions entre les aérosols, les nuages, et les gaz atmosphériques. Les aérosols naturels et anthropiques influencent directement le forçage radiatif dans la région, créant un effet de refroidissement au niveau de la surface et au sommet de l'atmosphère terrestre au niveau de la tropopause (TOA) qui peut être plus important en valeur absolue que le réchauffement dû aux gaz à effet de serre dont l'ozone (Mallet et al., 2022). La Figure I.4 illustre le forçage radiatif direct (DRF *Direct Radiative Forcing*) négatif des embruns marins, des poussières minérales et des aérosols anthropiques dont les sulfates qui réfléchissent une partie du rayonnement solaire.

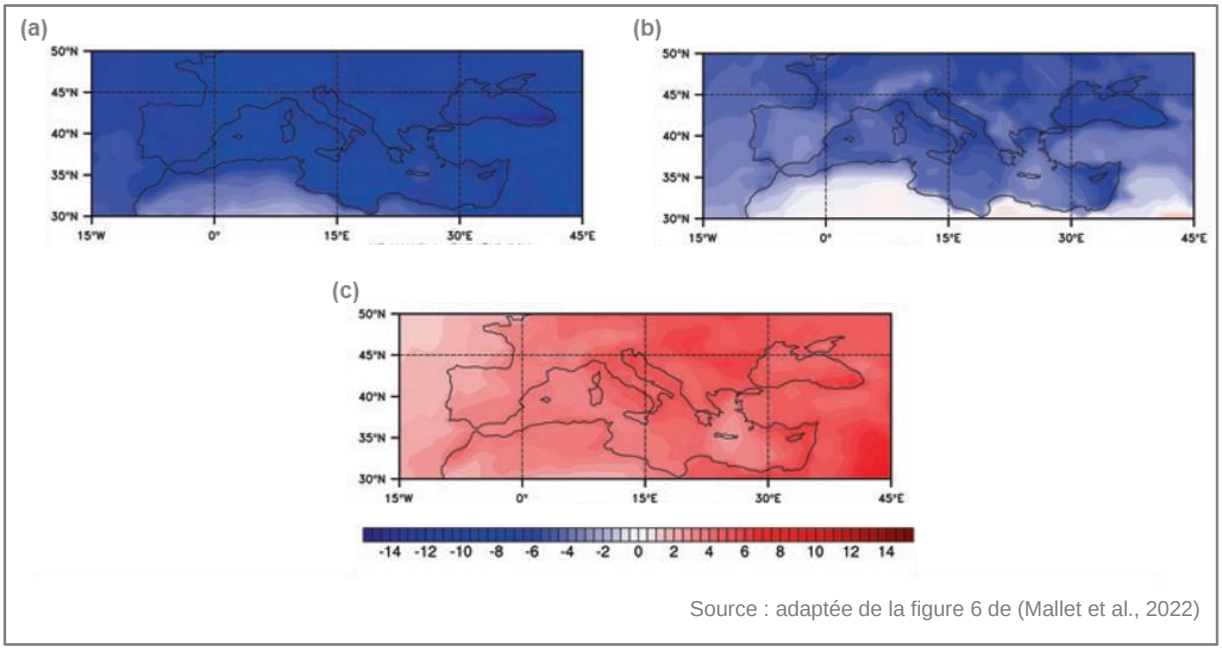


Source : adaptée de la figure 3 de (Mallet et al., 2022)

Figure I.4 DRF moyen annuel (2006) à TOA (W.m^{-2}) dû (a) aux embruns marins, (b) aux poussières sahariennes et (c) aux aérosols anthropiques.

Cependant, des différences importantes sont observées entre le DRF à la surface et au sommet de l'atmosphère (TOA), indiquant qu'une partie significative du rayonnement solaire est absorbée par des aérosols absorbants, tels que le black carbon (BC) ou certaines poussières minérales, ce qui entraîne un réchauffement notable de l'atmosphère (Figure I.5) (Mallet et al., 2022). En Méditerranée, les températures atmosphériques ont déjà augmenté plus rapidement que la moyenne mondiale, atteignant +1.5 °C par rapport aux niveaux préindustriels, et cette tendance devrait se poursuivre (IPCC, 2022).

Ce réchauffement est exacerbé par les effets semi-directs des aérosols absorbants, qui modifient la dynamique atmosphérique et la formation des nuages, amplifiant ainsi la chaleur ressentie (Nabat et al., 2022).



Source : adaptée de la figure 6 de (Mallet et al., 2022)

Figure I.5 DRF moyen annuel (2006) en $W.m^{-2}$ dû aux aérosols anthropiques (a) au niveau de la surface, (b) au niveau TOA et (c) dans l'atmosphère.

Les interactions entre les aérosols et les nuages modifient également le bilan radiatif régional. Certains aérosols agissent comme noyaux de condensation (CCN) et/ou noyaux de glace (INP), ce qui influence la couverture nuageuse, la durée de vie des nuages, et les précipitations. Ces interactions affectent le cycle hydrologique, en particulier dans une région comme la Méditerranée, où la forte concentration de poussières et d'aérosols issus de la pollution anthropique favorise une variabilité importante de la formation des nuages et des précipitations (Nabat et al., 2022). Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) prévoit même que, d'ici la fin du siècle, les précipitations annuelles dans le bassin méditerranéen diminuent de 4 % à 22 % selon les scénarios envisagés, exacerbant ainsi la fréquence des sécheresses, en particulier dans le sud et le centre du bassin (IPCC, 2022). Malgré les avancées, de nombreuses incertitudes subsistent quant aux processus de formation des nuages et à leurs interactions avec les aérosols, soulignant la nécessité de poursuivre les études pour comprendre ces processus complexes.

Les réactions chimiques hétérogènes à la surface des particules d'aérosols influencent aussi l'acidité atmosphérique. Les aérosols méditerranéens présentent une forte variabilité de l'acidité, avec un pH qui peut varier de 4 unités en fonction de la taille des particules et de la composition, influençant les processus sensibles au pH, tels que la solubilisation des éléments nutritifs ou des métaux toxiques dans les écosystèmes lors des dépôts atmosphériques (Kanakidou et al., 2022).

La pollution atmosphérique en Méditerranée a des effets complexes et variés sur le climat régional. Le forçage radiatif des aérosols, qu'il soit positif ou négatif, modifie la dynamique de l'atmosphère et le cycle hydrologique, influençant la formation des nuages et les précipitations.

3.1.4 Impacts de la pollution sur la santé des populations

La région méditerranéenne est fortement impactée par la pollution de l'air, avec des sources diverses telles que les polluants anthropiques provenant de l'Europe continentale, les poussières désertiques du nord de l'Afrique, et les produits de combustion issus des feux de biomasse. Cette pollution atmosphérique est responsable de nombreuses morts prématurées, notamment dans des villes telles qu'Athènes, Barcelone et Rome. En 2012, il est estimé que près de 200 000 personnes ont perdu la vie en raison de la pollution de l'air dans la région de l'est de la Méditerranée (WHO, 2024). Les niveaux de pollution dépassent régulièrement les limites fixées par l'Union européenne (UE) et l'OMS, en particulier pour les $PM_{2.5}$ et l'O_3, avec jusqu'à 85 % de la population urbaine exposée à des concentrations supérieures aux recommandations de l'OMS (González Ortiz, 2019).

Effets à court terme

Les effets de la pollution de l'air sur la santé à court terme sont nombreux. Les particules fines (PM_{10} et $PM_{2.5}$) ont été associées à une augmentation de la mortalité quotidienne et des admissions hospitalières, en particulier pour des maladies cardiovasculaires et respiratoires. Par exemple, une augmentation de 10 $\mu g.m^{-3}$ de PM_{10} entraîne une hausse de 0.76 % du risque de décès lié aux maladies cardiovasculaires dans les villes méditerranéennes (Analitis et al., 2006). Les épisodes de transport de poussières sahariennes dans la région méditerranéenne contribuent également à l'augmentation de la mortalité. À Rome, le risque de mortalité cardiovasculaire a augmenté de 9.6 % pendant les jours de poussières sahariennes par rapport aux jours sans poussières (Mallone et al., 2011). À Madrid, une augmentation de 2.8 % du risque de décès dû à des causes respiratoires a été observée pendant les jours avec poussières (Tobías et al., 2011).

Les polluants gazeux ont également des effets à court terme. L'ozone troposphérique (O_3), formé par des réactions photochimiques entre les oxydes d'azote (NO_X) et les composés organiques volatils (COV), est également un polluant préoccupant, surtout pendant les mois d'été. Des augmentations de 50 $\mu g.m^{-3}$ d'O_3 et de NO_2 sont associées à une augmentation respective de 2.9 % et 1.3 % du nombre de décès quotidiens (Touloumi et al., 1997). Le dioxyde de soufre (SO_2), bien que moins présent en Méditerranée qu'auparavant, reste un problème à proximité des sources (Adame et al., 2020; Borbon et al., 2022; Doussin, 2023). L'augmentation des niveaux de SO_2 a été associée à une augmentation des admissions à l'hôpital pour l'asthme, en particulier chez les enfants à partir d'une étude menée dans 6 villes européennes (Sunyer et al., 2003). De plus, une augmentation de 1 mg/m^3 de monoxyde de carbone (CO) a été liée à une hausse de 1.0 % de la mortalité à Athènes (Samoli et al., 2007).

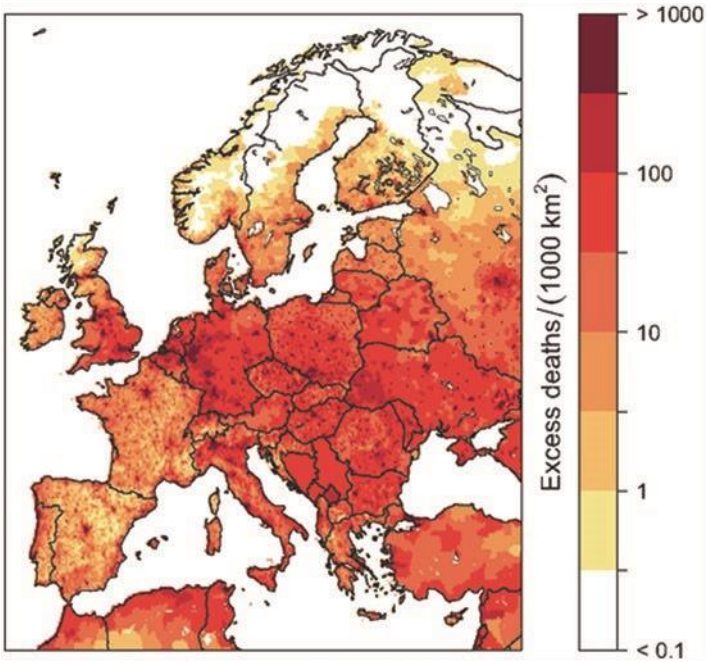
Effets à long terme

À long terme, l'exposition chronique aux polluants atmosphériques a des conséquences graves sur la santé. Elle est liée à une augmentation de la mortalité naturelle et des maladies chroniques, même à des concentrations inférieures aux valeurs réglementaires actuelles. Une étude européenne a révélé qu'une augmentation de 10 $\mu g.m^{-3}$ de $PM_{2.5}$ est associée à une hausse de 14 % du risque de mortalité toutes causes confondues (Beelen et al., 2014).

Une étude à Marseille a montré que l'exposition chronique aux $PM_{2.5}$, même à des niveaux inférieurs aux valeurs réglementaires, a contribué à 313 décès prématurés non accidentels en 2015, dont 45-55 % étaient liés à des maladies cardiovasculaires (Sicard et al., 2019).

Les polluants gazeux ont également des effets à long terme sur la santé. Par exemple, une étude a montré qu'une exposition chronique au NO_2 et à l'O_3 a été associée à une augmentation significative de la mortalité et de la morbidité dans la région méditerranéenne (Sanyal et al., 2018).

Malgré les politiques de réduction des émissions menées ces dernières années qui ont permis de diminuer de 42 % le nombre de décès prématurés attribués à la pollution par les $PM_{2.5}$ entre 1990 et 2015 en Europe (Ciarelli et al., 2019), la pollution atmosphérique reste un problème majeur en Méditerranée comme l'illustre la Figure I.6.



Source : Figure 2 de (Lelieveld et al., 2019)

Figure I.6 Répartition régionale des excès de mortalité dus aux maladies cardiovasculaires et attribués à la pollution atmosphérique exprimés en excès de décès pour mille kilomètres carrés.

La région méditerranéenne est fortement polluée par des particules et des gaz réactifs émis par une grande variété de sources naturelles (poussières désertiques, remise en suspension, embruns marins, feux de forêt, végétation) et anthropiques (secteur des transports, processus industriels, production d'énergie, combustion de la biomasse, entre autres), provenant du bassin lui-même ainsi que des trois continents qui le bordent : l'Europe, l'Afrique et l'Asie (Dulac et al., 2023). Ces émissions, couplées aux facteurs orographiques et climatiques, font de la Méditerranée un hotspot de la chimie atmosphérique, caractérisé par des concentrations atmosphériques de polluants élevées, ayant des répercussions préoccupantes sur le climat et la santé des populations, lesquelles pourraient encore s'accroître sous l'effet des pressions anthropiques et climatiques croissantes, remettant ainsi en question son habitabilité future (Dulac et al., 2022).

3.2 Marseille : observatoire de la pollution du bassin ouest Méditerranéen

La ville de Marseille, située sur la côte méditerranéenne (Figure I.6), est la deuxième ville de France en termes de population avec 863 310 habitants en 2017 (INSEE, 2020) et son aire urbaine est la troisième de France derrière Paris et Lyon avec 1 760 653 habitants en 2017 (INSEE, 2020). Comme beaucoup de grandes villes, Marseille subit une pression anthropique importante.



Figure I.7 Localisation de la ville de Marseille

3.2.1 Les sources d'émissions locales

Marseille présente les sources de pollution typiques d'une grande agglomération, incluant le transport routier, ferroviaire, ainsi que les émissions du secteur tertiaire et résidentiel (AtmoSud, 2024), principalement liées au chauffage. Sa situation géographique en bord de mer expose également la ville aux embruns marins (Figure I.8). Par ailleurs, Marseille et ses environs disposent de nombreux espaces végétalisés, tels que le parc national des Calanques et le massif de l'Étoile, qui sont des sources de COVs biogéniques, précurseurs des aérosols organiques secondaires (Figure I.8).

La ville est également entourée d'importantes sources industrielles, dont le complexe de Fos/Lavéra/Berre-l'Étang, l'un des plus grands pôles industriels de France et d'Europe, situé à environ 25 km au nord-ouest de Marseille. Ce complexe abrite de nombreuses installations industrielles parmi lesquelles figurent des activités pétrochimiques (raffineries, terminaux méthaniers), sidérurgiques, ainsi que des incinérateurs et des centrales thermiques, toutes classées SEVESO en raison des risques qu'elles présentent (Figure I.9) (Lees et al., 2022).

Enfin, en plein cœur de la ville, se trouve le bassin Est du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM), l'un des principaux ports de passagers de la Méditerranée (Figure I.9). Il accueille environ 3 millions de passagers, transitant par des navires de croisière (500 escales) et des ferries (2 200 escales) (Marseille

Fos Port, 2022, 2023). Le port reçoit également près de 1000 escales de cargos, traitant 77 millions de tonnes de marchandises (Marseille Fos Port, 2023). Le trafic des cargos reste relativement constant tout au long de l'année, avec une moyenne de 80 escales par mois, tandis que le trafic des croisières et des ferries s'intensifie entre avril et octobre, avec une moyenne de 55 et 200 escales par mois respectivement, contre 25 et 150 le reste de l'année.

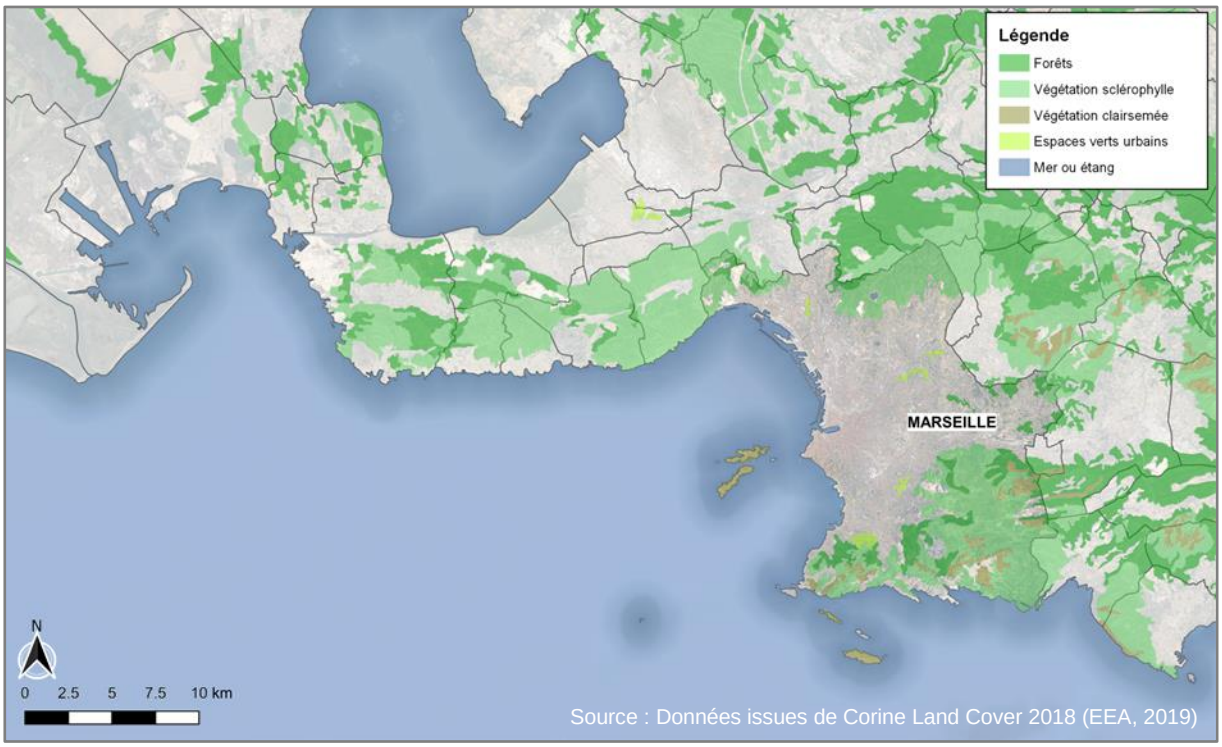


Figure I.8 Localisation des sources d'émissions des embruns marins et des COVs biogéniques.

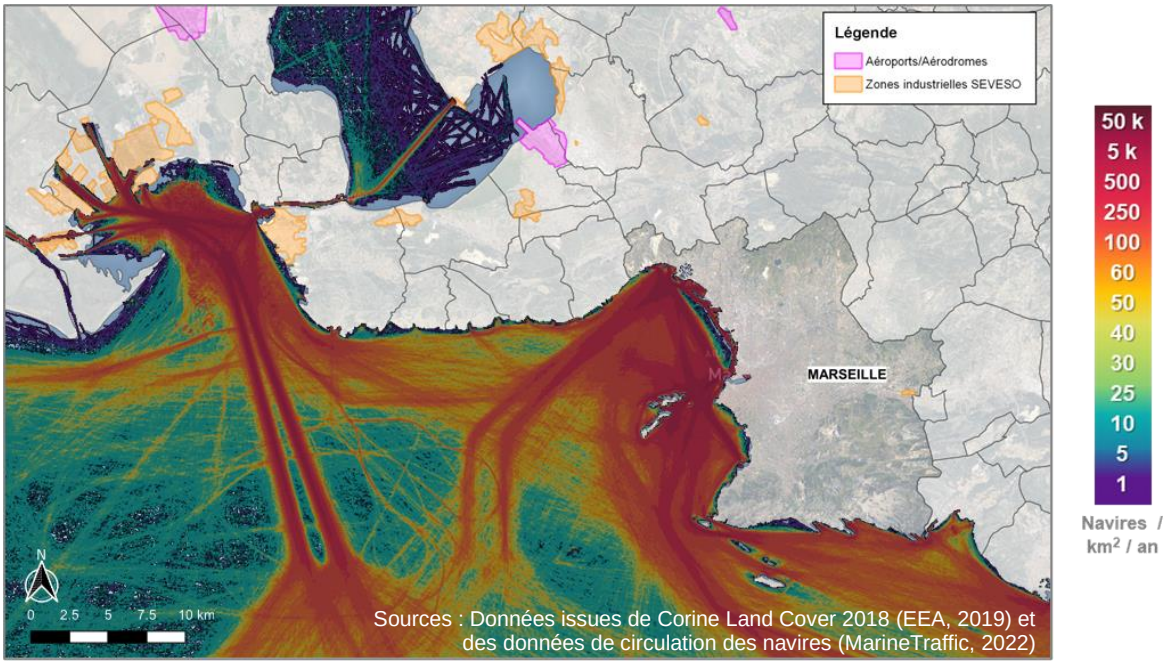


Figure I.9 Localisation des sources industrielles SEVESO et des aéroports et densité du trafic maritime. La barre de couleur indique le nombre de navires passant par an et par kilomètre carré.

3.2.2 Les dynamiques atmosphériques

Les dynamiques atmosphériques spécifiques au bassin ouest de la Méditerranée, décrites au CHAPITRE I.3.1.1, se manifestent pleinement à Marseille.

Parmi les plus influentes, le Mistral, un vent fort et sec soufflant du nord-ouest, contribue à une dispersion rapide des polluants, mais peut aussi favoriser l'apport des masses d'air provenant du complexe industriel de Fos/Lavéra/Berre l'Etang. En revanche, les vents de sud, qu'ils soient chauds et secs comme le Sirocco, ou humides et doux comme les vents marins, apportent des masses d'air qui modifient sensiblement la composition atmosphérique. Le Sirocco peut transporter des poussières désertiques en provenance du Sahara, augmentant temporairement la concentration de particules en suspension. Quant aux vents marins, chargés en humidité en raison de leur passage au-dessus de la Méditerranée, ils sont susceptibles de provoquer des précipitations, participant au lessivage atmosphérique.

En outre, Marseille est régulièrement soumise à des phénomènes de brises de mer et de terre. Ces brises jouent un rôle important dans la recirculation des masses d'air et la distribution des polluants, en particulier durant les périodes de stabilité atmosphérique. La forme particulière de la côte Marseillaise entraine un établissement classique de la brise de mer (Bastin et al., 2005), mais localement elle se forme perpendiculairement à la côte (Banta, 1995). À Marseille, cette brise varie progressivement au cours de la journée en fonction de la topographie environnante, qui prévaut sur l'inertie habituelle due à la force de Coriolis. En soirée, la circulation bascule d'environ 180° pour laisser place à la brise de terre. Les interactions avec les vents de pente et les écoulements synoptiques forment une stratification verticale complexe sur la zone (Delbarre et al., 2005; Puygrenier et al., 2005).

Une analyse détaillée des conditions météorologiques locales a été réalisée pendant les périodes estivales afin de dimensionner la campagne de mesures de cette étude. Cette analyse a confirmé la complexité des dynamiques atmosphériques à Marseille, en mettant en évidence une grande disparité des directions de vent selon les différentes zones de la ville (voir ANNEXE 2).

Enfin, le fort ensoleillement caractéristique de la région méditerranéenne intensifie la chimie atmosphérique, favorisant des réactions photochimiques qui contribuent à la formation d'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires. Cet ensoleillement, couplé à la présence de diverses sources d'émissions, crée des conditions propices à l'accumulation de polluants, notamment lors des périodes anticycloniques.

Enfin, le fort ensoleillement, typique de la région méditerranéenne, favorise une chimie atmosphérique intense.

Les dynamiques atmosphériques liées à la position de Marseille, ainsi que la diversité des sources de pollution caractéristiques de la région méditerranéenne, font de cette ville un site unique pour l'étude de la pollution atmosphérique et des processus chimiques du bassin ouest méditerranéen.

3.2.3 Synthèse croisée des études antérieures

De nombreuses études ont été menées à Marseille afin de mieux comprendre les sources de pollution atmosphérique et les phénomènes qui y sont associés. Ces recherches se sont basées soit sur des modélisations de dispersion des polluants à l'aide de modèles orientés sources, soit sur des campagnes de mesures conçues pour répondre à des problématiques spécifiques, ou encore sur les données issues des stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air géré par AtmoSud, notamment le supersite de Marseille-Longchamp (Figure I.10). Ce site, en service depuis 1995, est équipé d'instruments de surveillance réglementaire, ainsi que d'équipements de pointe permettant de caractériser les fractions carbonées et inorganiques des particules. Grâce à cette technologie avancée et à la longue série de données collectées, le supersite représente un atout majeur pour la recherche scientifique. Il est d'ailleurs intégré à plusieurs programmes de recherche nationaux et européens, tels que CARA et COLOSSAL et à plusieurs projets de l'infrastructure de recherche européenne sur les aérosols, les nuages et les gaz à l'état de traces (ACTRIS).

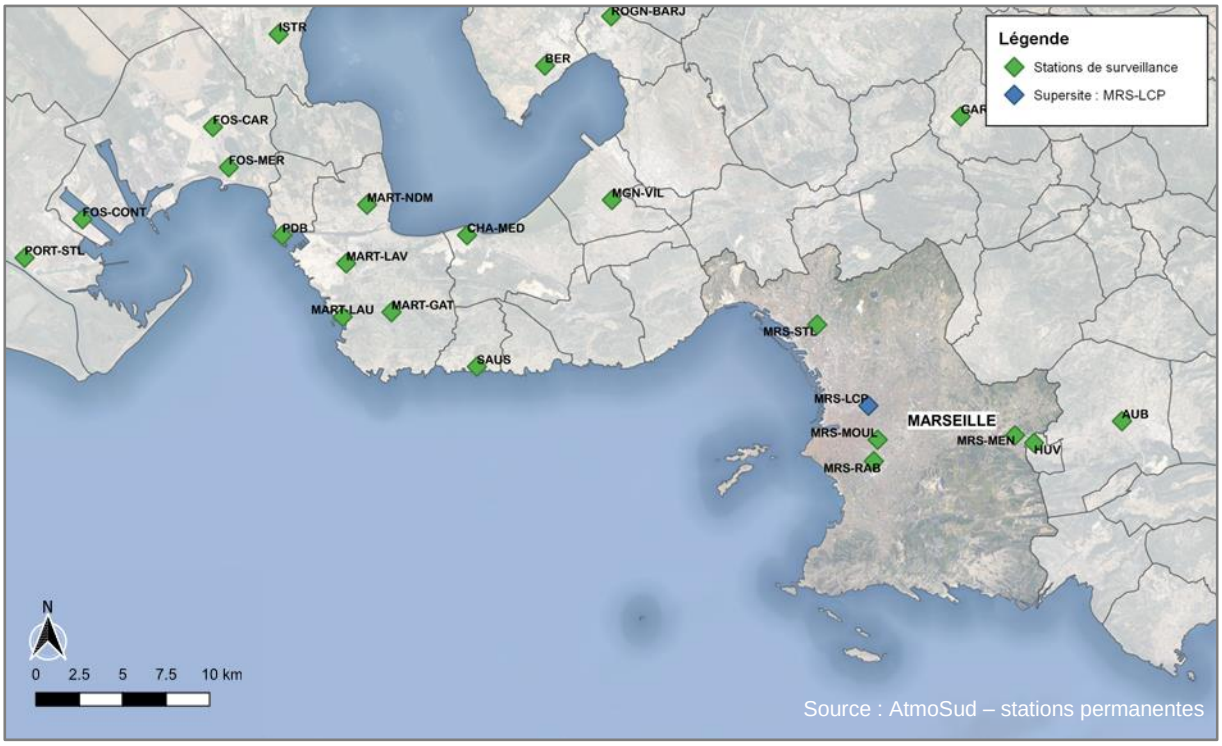


Figure I.10 Localisation des stations permanentes du réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur.

Certaines de ces études avaient pour objectif de mieux comprendre ou quantifier les profils d'émission d'une source de pollution spécifique, tandis que d'autres visaient à évaluer la contribution des différentes sources aux concentrations environnementales. Cependant, l'objectif ici n'est pas de détailler chaque étude individuellement, car ces travaux sont souvent interconnectés et interdépendants. Il s'agit plutôt de fournir une synthèse des connaissances actuelles sur la pollution atmosphérique à Marseille, tout en identifiant les lacunes qui subsistent.

La plupart des études se sont focalisées sur la détermination de la contribution des sources à partir de la composition chimique des particules à l'aide de modèles récepteurs PMF. Cependant, les matrices d'entrée dans ces modèles n'étaient pas toujours pas identiques. Deux catégories de matrices d'entrée se distinguent :

- Les matrices de la fraction organique de l'aérosol (Bozzetti et al., 2017; Chazeau et al., 2022; El Haddad, 2011; El Haddad et al., 2011b, a) issues de mesures sur filtres ou à l'aide d'analyseurs en continu,
- Les matrices intégrant à la fois les fractions organique et inorganique (APICE, 2012; AtmoSud et al., 2017; Bonvalot et al., 2019; Salameh et al., 2018; Sylvestre, 2016; Sylvestre et al., 2017) issues uniquement de mesures sur filtres.

Malgré ces différences méthodologiques, ces études convergent sur un certain nombre de points et divergent sur d'autres :

- Aérosol organique secondaire (SOA) : toutes ces études montrent l'importance de la contribution du SOA aux PM, indépendamment de la fraction étudiée (PM_1, $PM_{2.5}$ ou PM_{10}). Par exemple, l'étude de Chazeau et al. (2022) menée sur le supersite MRS-LCP montre que le SOA représente 70 % de l'aérosol organique en été, soit 35 % des PM_1, une observation confirmée par des travaux antérieurs comme ceux de FORMES (2008), où le SOA représentait près de 40 % des $PM_{2.5}$ en été (El Haddad et al., 2011b). D'autres études, comme celles de Bozzetti et al. (2017) et Salameh et al. (2018), confirment aussi la prévalence du SOA en été, avant tout d'origine biogénique, à travers l'oxydation des monoterpènes (El Haddad et al., 2013).
- Trafic routier : La contribution du trafic routier aux concentrations de particules est relativement stable à la fois à travers les différentes études et tout au long de l'année, variant de 15 % à 20 % (AtmoSud et al., 2017; Chazeau et al., 2022; Salameh, 2015; Salameh et al., 2018).
- Combustion de biomasse : La combustion de biomasse est reconnue comme une source importante en hiver dans la majeure partie des études (AtmoSud et al., 2017; Bonvalot et al., 2019; Bozzetti et al., 2017; Chazeau et al., 2022; El Haddad et al., 2011b; Salameh, 2015; Salameh et al., 2018). Cette estimation de la contribution a été rendue possible, notamment dans les études sur filtres, grâce à l'intégration du lévoglucosan, un traceur spécifique de la combustion du bois, dans la matrice de données. Cependant, les niveaux de contribution varient d'une étude à l'autre, atteignant 46 % en hiver selon Salameh (2015) et seulement 18 % selon Chazeau et al. (2022).
- Aérosol organique lié aux émissions de cuisine : seule l'étude basée sur des mesures en ligne de l'aérosol organique (OA) a permis de mettre en évidence cette source peu identifiable avec les mesures sur filtres. À Marseille, cette source contribue au même niveau que le trafic routier, avec un profil journalier distinct, marqué par un pic d'émissions à l'heure du déjeuner (11 h UTC) et un autre au moment du dîner (19 h UTC) (Chazeau et al., 2022).
- Aérosols biogéniques marins : seules les études basées sur des analyses de filtres contenant des traceurs inorganiques comme le MSA (acide méthanesulfonique) ont pu mettre en évidence la présence d'aérosols biogéniques marins (AtmoSud et al., 2017; Salameh et al., 2018; Sylvestre, 2016). Cependant, cette source peut parfois être difficile à séparer du trafic maritime. En effet, les analyses sur filtres étant réalisées à un pas de temps journalier, lorsque le site de mesures est sous les vents des émissions maritimes, il est également sous les vents des émissions biogéniques marines (AtmoSud et al., 2017).

- Industries et trafic maritime : Les résultats sont plus variables et dépendent grandement de la zone étudiée (du site de mesures). Les études menées dans la zone industrielle de Fos-sur-Mer (Austruy et al., 2019; Sylvestre, 2016) ont permis d'identifier plusieurs sources industrielles, ainsi que des métaux traceurs spécifiques de ces activités, tels que le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), l'antimoine (Sb), le zinc (Zn), et l'aluminium (Al). En revanche, elles n'ont pas permis d'identifier de source liée au trafic maritime. La Figure I.11 présente les profils d'émissions industrielles identifiés par Sylvestre (2016), révélant une grande diversité des activités industrielles. Dans la zone résidentielle des Carabins, située sur la commune de Fos-sur-Mer, les sources industrielles contribuent à hauteur de 36 et 43 % des concentrations de $PM_{2.5}$ mesurées au printemps et en été. Leur contribution chute à 9 et 12 %, en hiver et en automne, en raison de l'augmentation des émissions liées à la combustion de biomasse, qui devient alors la source prédominante. Bien que les émissions industrielles représentent, en proportion, moins de particules en automne et en hiver, leur composition (riche en métaux lourds et en sulfates) les rend particulièrement préoccupantes en termes d'impact sanitaire.

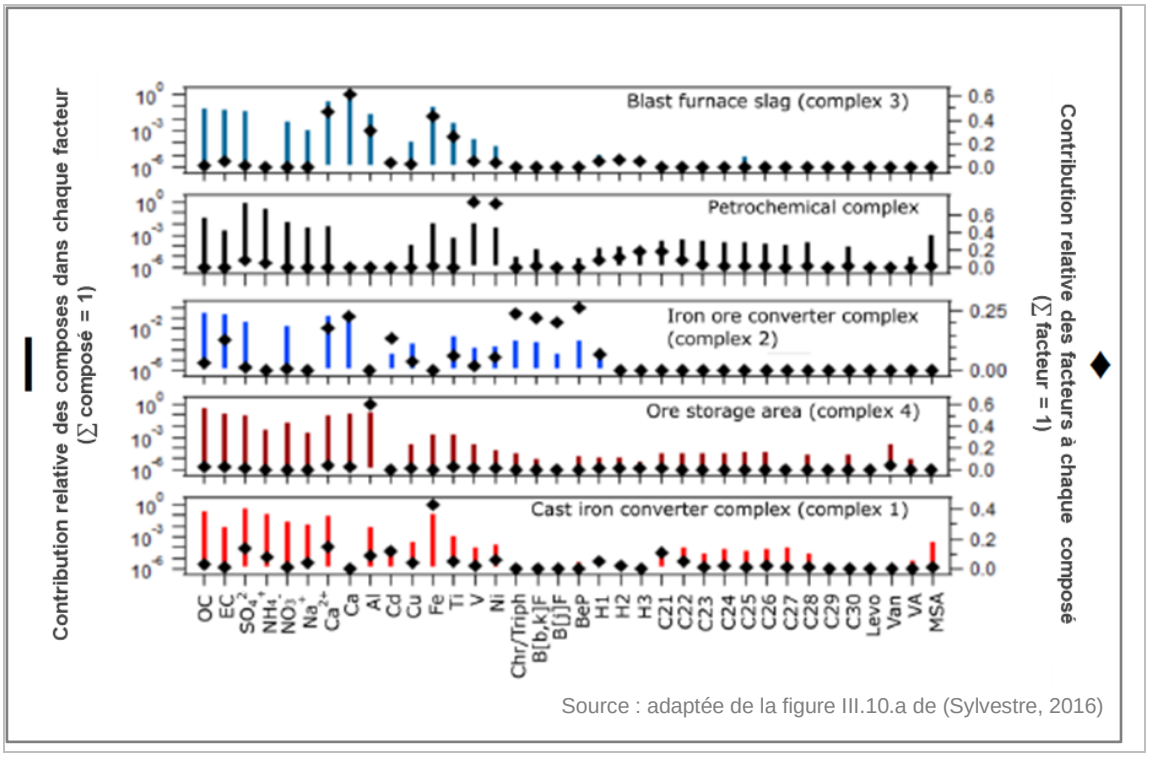


Figure I.11 Profils chimiques des sources industrielles identifiés par Sylvestre (2016) (fraction $PM_{2.5}$) sur le site FOS-MER (PMF-ME2 – période : mai 2012 à août 2013).

Ces résultats contrastent avec les études réalisées sur le site de MRS-LCP, où les contributions industrielles et maritimes sont plus difficiles à distinguer. En effet, Salameh (2015) a comparé les contributions des sources estimées à partir de mesures sur filtres par un modèle CMB et un modèle PMF-ME2. Elle a montré que le modèle ME2 permettait une meilleure distinction des sources. Cependant, la séparation restait imparfaite pour le trafic maritime qui restait combiné avec les sources industrielles comme dans l'étude de Chazeau et al. (2022). La Figure I.12 illustre la contribution des différentes sources à l'OA obtenue par ce dernier montrant bien les variabilités saisonnières du SOA et de la combustion de biomasse ainsi que l'absence de séparation entre le trafic maritime et les sources industrielles.

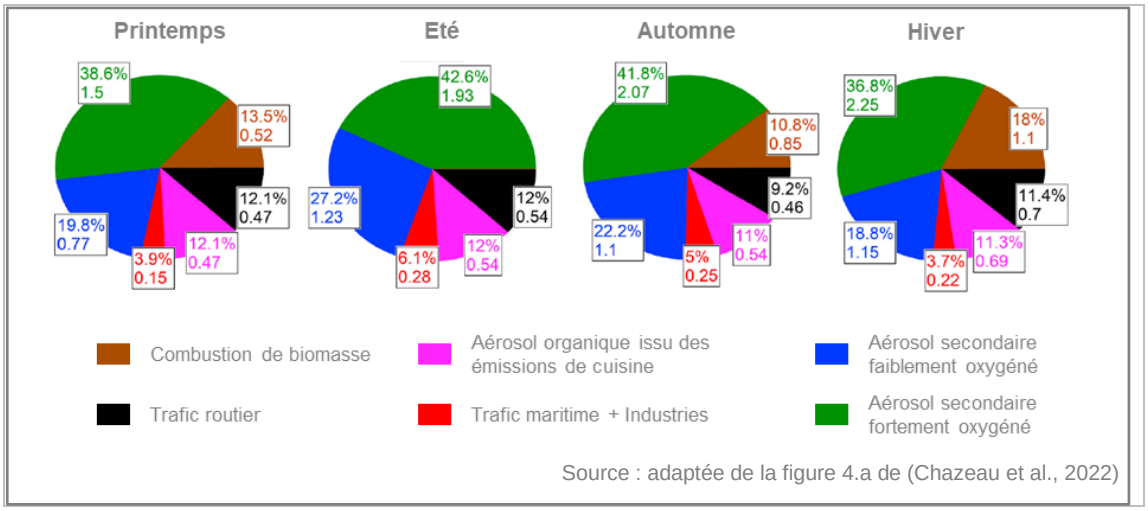


Figure I.12 Contributions saisonnières des sources à l'aérosol organique (fraction PM_1) sur le site MRS-LCP (PMF-ME2 - période : février 2017 à April 2018).

Deux études se sont concentrées non pas sur les particules, mais sur leurs précurseurs : les COVs. Le projet ESCOMPTE (2011) visait à améliorer les modèles de chimie-transport dans des zones complexes et fortement polluées comme Marseille, en réalisant une vaste campagne de mesures couvrant 77 COVs pour comparer les données modélisées aux mesures. Les résultats ont révélé que, en plus de la topographie complexe de la région, qui influençait fortement la circulation des masses d'air locales, les COVs jouaient un rôle clé en tant que précurseurs du SOA et de l'ozone. L'étude a également mis en lumière l'impact du transport à longue distance de l'ozone vers Marseille (Colette et al., 2006). Par ailleurs, des écarts significatifs ont été observés entre les modèles et les mesures, notamment pour les alcanes, isobutènes, m,p-xylènes, et triméthylbenzènes, soulignant la nécessité d'améliorer notre compréhension des émissions de COV dans la région.

Une campagne récente menée entre 2019 et 2021 sur le site MRS-LCP a contribué à affiner les inventaires d'émissions des HydroCarbures Non Méthaniques (HCNM), révélant une spéciation des COVs émis par le trafic routier différente de celle précédemment identifiée (Dufresne, 2022). Cette étude a également montré que, bien que le trafic routier ne contribue qu'à environ 15 % des PM, il est responsable de 40 % des HCNM, précurseurs majeurs du SOA et de l'ozone, faisant du trafic routier un contributeur potentiellement important du SOA. En hiver, la combustion de biomasse contribue à 20 % des HCNM, tandis qu'une source industrielle a été identifiée comme émettrice importante de xylènes.

Les études réalisées sur la contribution des sources à Marseille ont montré la difficulté de distinguer le trafic maritime des sources industrielles disposant, toutes deux, de traceurs de combustion de fioul lourd. Bien que les profils d'émission des industries, notamment dans la zone de Fos, soient partiellement connus, l'étude approfondie de la composition physique et chimique des particules submicroniques produites par le trafic maritime pourrait permettre d'identifier des profils spécifiques aux navires. Cela faciliterait la déconvolution des sources « navires » et « industries » dans les analyses PMF et permettrait ainsi de mieux évaluer leurs impacts respectifs sur la qualité de l'air à Marseille.

4 Focus sur la pollution atmosphérique générée par le trafic maritime

De nombreuses études ont analysé les émissions générées par le trafic maritime (Alföldy et al., 2013; Celik et al., 2020; Chu Van et al., 2019, 2020; Contini and Merico, 2021; Merico et al., 2020; Sorte et al., 2020; Toscano, 2023; Viana et al., 2009; Wu et al., 2018; Zhou et al., 2019). Ces études s'accordent toutes à dire que les émissions des moteurs de navires sont composées, comme l'illustre la Figure I.13, de :

- Particules primaires (émises à l'échappement)
  Ces particules sont principalement dans la fraction granulométrique ultrafine (diamètre inférieur à 100 nm) et sont essentiellement composées de sulfates hydratés, de matière organique (OM), de carbone élémentaire (EC) / de black carbon (BC) mais aussi dans une moindre mesure d'éléments traces métalliques (ETM) (e.g. vanadium) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
- Polluants gazeux
  Les émissions gazeuses des navires sont un mélange de dioxyde de soufre (SO_2), d'oxydes d'azote (NO_X), de composés organiques volatils (COV) qui contribuent à la formation d'aérosol secondaire par réactivité dans l'atmosphère (aérosol organique secondaire, sulfates, nitrates…) ou encore de monoxyde et de dioxyde de carbone (CO et CO_2).

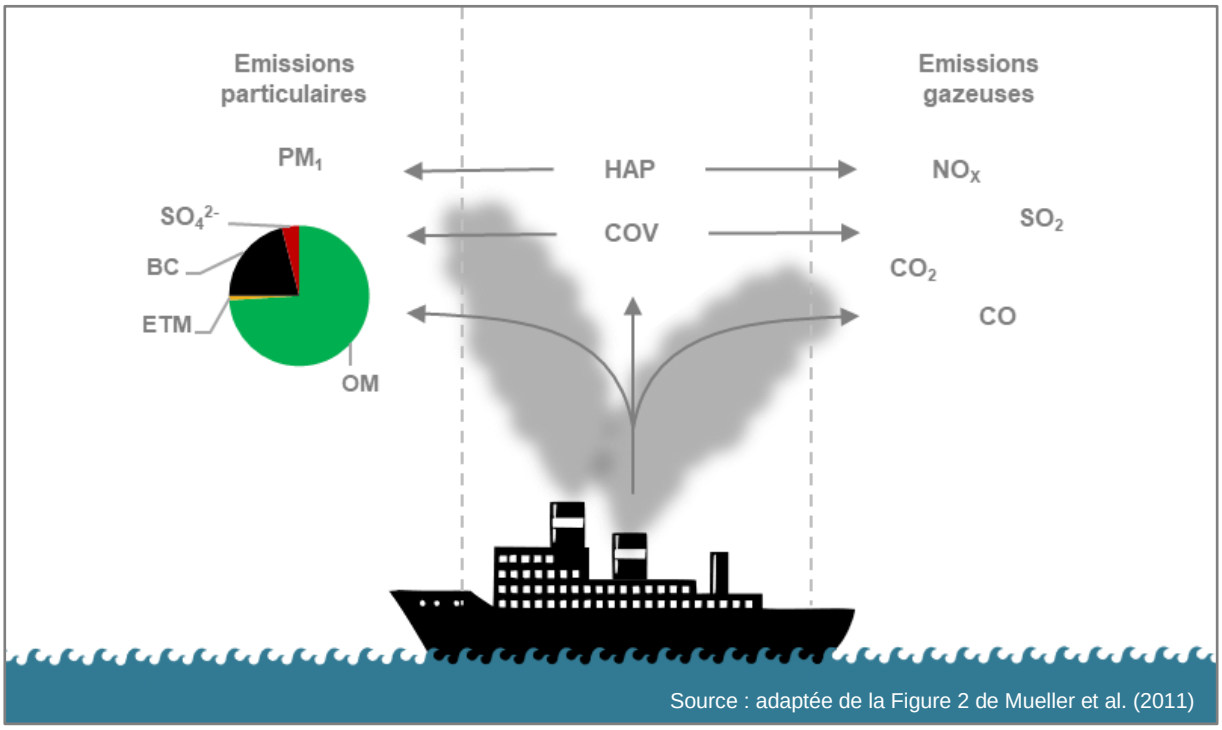


Figure I.13 Composés caractéristiques des émissions des moteurs de navires

Les quantités émises et les ratios entre les différents polluants varient toutefois d'une étude à l'autre, en raison des nombreuses évolutions réglementaires ayant eu lieu ces dernières années (Jang et al., 2023). La section suivante décrit ces évolutions ; qui visent à réduire l'impact de ces sources sur la qualité de l'air, la santé des populations et le climat ; et présente les solutions de réduction qui en découlent.

4.1 Réglementations et solutions de réduction des émissions

4.1.1 Réglementations

De nombreux efforts législatifs ont été entrepris, aussi bien à l'échelle mondiale que locale, pour réduire la pollution atmosphérique due au transport maritime. Au premier rang de ces régulations figure la Convention Internationale pour la Prévention de la Pollution par les navires (convention MARPOL), adoptée par l'Organisation Maritime Internationale (IMO). L'annexe VI de cette convention se consacre spécifiquement à la réduction de la pollution atmosphérique (IMO, 2022). Elle établit des directives visant à limiter les émissions des principaux polluants (SO_X, NO_X, COV et PM) et définit des zones de contrôle des émissions (ECA *Emission Control Area*), principalement situées en eaux côtières (Figure I.14), afin de distinguer les restrictions d'émissions selon que les navires se trouvent à l'intérieur ou à l'extérieur de ces zones.

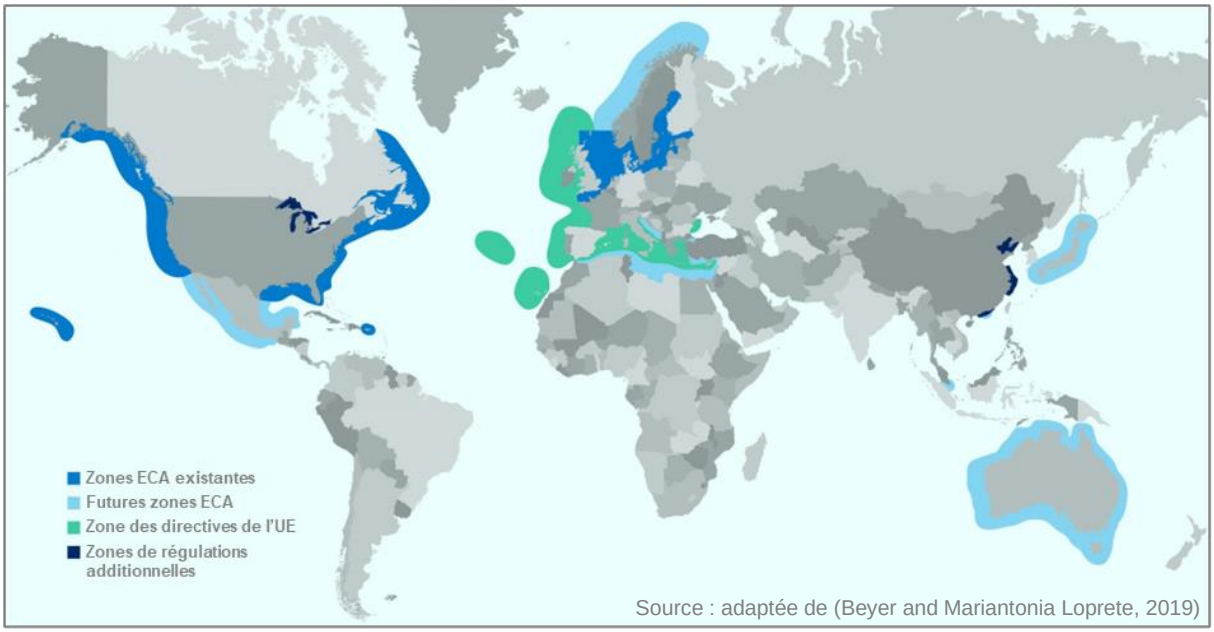


Figure I.14 Zones d'émissions contrôlées dans le monde en 2019.

Toutefois, seules les émissions de SO_X et de NO_X sont soumises à des valeurs limites à l'émission (VLE) dans les zones ECA, désignées alors respectivement SECA (*Sulphur Emission Control Area*) pour les SO_X et NECA (*Nitrogen Emission Control Area*) pour les NO_X.

La Figure I.15.a présente l'évolution de ces VLEs au cours des quinze dernières années. Depuis le 1er janvier 2020, la teneur en soufre des émissions ne doit pas dépasser 0.5 % m/m en dehors des SECA (contre 3.5 % m/m pour la limite précédente) et 0.1 % m/m dans les SECA (limite en vigueur depuis 2015) (IMO, 2022). Une nouvelle zone SECA, la zone ECAMED qui couvre l'ensemble de la mer Méditerranée, a été définie et entrera en vigueur au 1er juillet 2025 (UNEP/MAP, 2021).

En outre, d'autres réglementations régionales, locales ou spécifiques aux ports visent à réduire l'impact des émissions maritimes. L'Union Européenne (UE) limite, depuis 2010, la teneur en soufre des carburants utilisés par les navires à 0.1 % m/m lorsqu'ils sont à quai ou ancrés dans tous les ports de l'UE, avec une exception pour les navires ne restant pas plus de deux heures et impose une limitation de la teneur en soufre à 1.5 % m/m pour les navires à passagers en dehors des zones SECA depuis 2006, puis à 0.5 % m/m depuis 2020 (Figure I.15.b) (UE, 1999, 2005, 2012, 2016). En France, en réponse à l'initiative de certains ports tels que le GPMM, un arrêté ministériel interdit, depuis le

1er janvier 2022, l'utilisation de systèmes de réduction des émissions fonctionnant en circuit ouvert (avec rejet en mer) à moins de 3 milles nautiques des côtes françaises (JORF, 2021). Toutefois, des exemptions temporaires peuvent être accordées jusqu'en décembre 2025. Le Parlement européen a également voté en faveur de la généralisation progressive de cette règle à l'ensemble des ports européens, mais la directive n'a pas encore été publiée (UE, 2021). D'autres initiatives internationales existent. En Californie, une limite de teneur en soufre de 0.1 % m/m est imposée aux navires opérant à moins de 24 milles nautiques de la côte (OAL, 2020b). De plus, les navires desservant six ports californiens (Los Angeles, Long Beach, Oakland, San Diego, San Francisco et Hueneme) doivent se connecter à une alimentation électrique à quai ou utiliser des technologies de réduction équivalentes (OAL, 2008, 2020a). En Chine, depuis 2020, le ministère des Transports a instauré une limite de teneur en soufre de 0.1 % m/m pour tous les navires entrant dans les zones intérieures de contrôle des émissions de la Chine, incluant le fleuve Yangtze et le fleuve Xijiang. Cette réglementation a été étendue à la zone de contrôle des émissions de Hainan en 2022 et sera appliquée à l'ensemble des eaux territoriales chinoises à compter du 1er janvier 2025 (Ministry of Transport of the People's Republic of China, 2018).

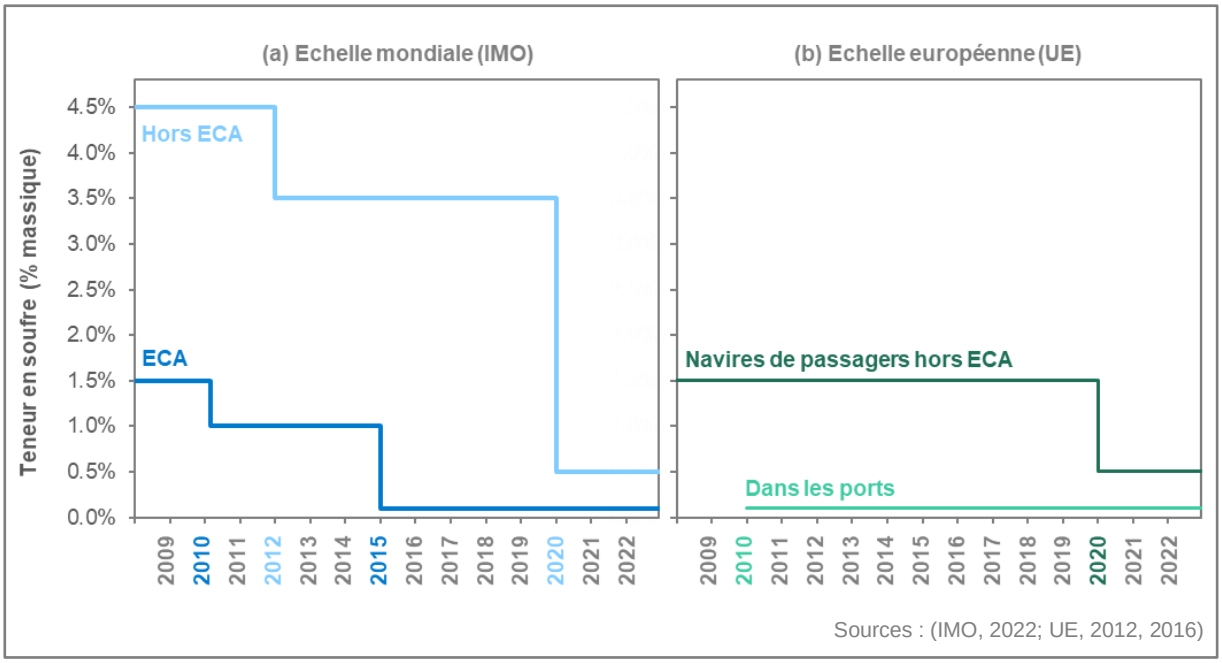


Figure I.15 Évolution des valeurs limites à l'émission des SO_X fixées par l'IMO et l'UE – exprimées en teneur en soufre (% massique).

La convention MARPOL impose un contrôle des émissions de NO_X depuis le 1er janvier 2021 (IMO, 2022). Les valeurs limites, présentées dans le Tableau I.3, visent seulement les moteurs des navires d'une puissance supérieure à 130 kW, construits ou ayant subi une conversion majeure après le 1er janvier 2000. Les niveaux Tier I et Tier II concernent l'ensemble des océans et des mers, tandis que le niveau Tier III s'applique uniquement aux zones NECA. En dehors de ces zones, le niveau Tier II reste en vigueur.

Tableau I.3 Valeurs limites à l'émission des NO_X fixées par l'IMO pour les moteurs d'une puissance supérieure à 130 kW – exprimées en g/kWh

Niveau	Date de construction du navire	Régime nominal du moteur (n)		
		n < 130 tr/min	130 ≤ n < 1999	≥ 2 000 tr/min
Tier 0	< 01/01/2000	-	-	-
Tier I	01/01/2000 ≤ date < 01/01/2011	17	$45.n^{-0.2}$	9.8
Tier II	≥ 1/01/2011	14.4	$44.n^{-0.23}$	7.7
Tier III	≥ 01/01/2016	3.4	$9.n^{-0.2}$	2

Source : (IMO, 2022)

L'ensemble de ces politiques sont essentielles pour stimuler le développement et l'adoption de solutions et technologies de réduction des émissions, détaillées dans la section suivante (CHAPITRE I.4.1.2).

4.1.2 Solution de réduction des émissions

Les émissions de polluants issues de la navigation maritime peuvent être réduites en utilisant des carburants plus propres, en adoptant des systèmes de propulsion alternatifs, ou en traitant les gaz d'échappement après leur émission. Cependant, la transformation complète de la flotte vers des technologies innovantes telles que les systèmes tout électriques, les piles à combustible ou encore l'assistance à propulsion éolienne est un processus long et coûteux, impliquant une période de transition qui peut s'étendre sur plusieurs décennies. En conséquence, les moteurs à combustion interne, en raison de leur maturité technologique, continueront de dominer la propulsion des navires à court et moyen terme, tout en bénéficiant d'améliorations technologiques progressives (Wang et al., 2024). Dans ce contexte, les mesures les plus immédiatement applicables pour la réduction des émissions se concentrent sur le remplacement des carburants traditionnels par des alternatives plus propres et l'installation de systèmes de traitement des effluents.

4.1.2.1 Changement de carburant

Comme les émissions de SO_X sont proportionnelles à la teneur en soufre du carburant (FSC *Fuel Sulphur Content*), la réduction de cette teneur de 3.5 % m/m à 0.5 % m/m ou 0.1 % m/m permet théoriquement de diminuer les émissions de SO_X de 85 % et 97 % respectivement. Le Tableau I.4 synthétise les différents carburants communément utilisés par l'industrie maritime. Les carburants distillés tels que le MGO et le MDO contiennent moins d'éléments métalliques tels que le vanadium (V) et le nickel (Ni) que les carburants résiduels (Lunde Hermansson et al., 2021).

Tableau I.4 Carburants couramment utilisés par l'industrie maritime.

Type de carburant	Abréviation	Dénomination française	Dénomination anglaise	FSC
Résiduels	HFO	Fioul lourd	Heavy Fuel Oil	≥ 3.5 %
	LSHFO	Fioul à faible teneur en soufre	Low Sulphur Heavy Fuel Oil	~ 1,5 %
	VLSHFO	Fioul à très faible teneur en soufre	Very Low Sulphur Heavy Fuel Oil	~ 0,5 %
	ULSHFO	Fioul à ultra-faible teneur en soufre	Ultra Low Sulphur Heavy Fuel Oil	~ 0,1 %
Distillés	MGO	Gasoil marin	Marine Gasoil	< 0.1 %
	MDO	Diesel marin (HFO + MGO)	Marine Diesel Oil	< 0.5 %

Type de carburant	Abréviation	Dénomination française	Dénomination anglaise	FSC
Alternatifs	MeOH	Méthanol	Methanol	0 %
	BioF	Biocarburants	Biofuel	< 0.5 %
	GTL	Carburant synthétique obtenu à partir de gaz naturel	Gas-to-Liquid	0 %
	LNG	Gaz naturel liquéfié	Liquefied natural gas	0 %

Source : (Jourdain, 2020)

4.1.2.2 Systèmes d'épuration des fumées

Les systèmes d'épuration des gaz d'échappement ont pour objectif de réduire les émissions grâce à des technologies ciblées et adaptées à chaque type de polluant. Ils permettent ainsi à certains navires de continuer à utiliser des carburants à haute teneur en soufre tout en respectant les limites d'émission imposées par l'OMI. Le Tableau I.5 présente une synthèse des systèmes d'épuration couramment utilisés dans l'industrie maritime. Le principe de fonctionnement de chaque technologie, les polluants qu'elle permet de réduire, ainsi que les avantages et les inconvénients associés y sont décrits.

Ces différentes technologies peuvent être combinées afin de maximiser la réduction des émissions de plusieurs types de polluants. Néanmoins, lorsqu'un scrubber est utilisé conjointement avec un système de réduction catalytique sélective (SCR), il est essentiel que le SCR soit positionné en amont du scrubber afin de garantir une efficacité optimale, notamment en maintenant une température appropriée pour le catalyseur et en évitant l'exposition à des gaz corrosifs et humides. Les systèmes SCR et les scrubbers humides restent, malgré les diverses combinaisons possibles, les technologies les plus fréquemment utilisées pour la réduction respective des NO_X et des SO_X (Zannis et al., 2022).

Tableau I.5 Systèmes d'épuration couramment utilisés par l'industrie maritime.

Système	Polluants réduits	Description	Avantages (•) / Inconvénients (•)
Réduction catalytique sélective (SCR)	NO_X	Technologie qui réduit les NOx en diazote (N_2) et en vapeur d'eau (H_2O) en injectant, dans un réacteur, les gaz d'échappement à haute température et une solution d'urée. Le NH_3, dérivé de la décomposition thermique de l'urée, réagit avec les NO_X et l'O_2 en présence d'un catalyseur tels que V_2O_5 et WO_3.	• Réduction très efficace des NO_X (80-98 %) • Nécessite un entretien régulier du catalyseur et une température élevée • La présence de PM et de HC dans les gaz d'échappement peut réduire l'efficacité du catalyseur • Peut entrainer des émissions d'ammoniac
Catalyseur d'oxydation diesel (DOC)	CO, HC, OM et NO	Système qui oxyde les composés listés en CO_2 et vapeur d'eau H_2O, en injectant les gaz d'échappement dans un réacteur contenant un catalyseur alvéolaire en céramique ou en métal, recouvert d'une fine couche de métaux précieux (comme le platine, le palladium, ou parfois le rhodium) qui favorise les réactions d'oxydation.	• Réduction efficace des COVs et du CO (100 % avec MGO (0.001 % de S)) • Facile à intégrer avec d'autres systèmes comme le SCR pour améliorer leur efficacité • Sensible à l'encrassement, ce qui peut réduire l'efficacité du système • Ne convient qu'aux carburants à très faible teneur en soufre (< 50 ppm)
Recirculation des gaz d'échappement (EGR)	NO_X	Processus faisant recirculer une fraction des gaz d'échappement refroidis préalablement dans la chambre de combustion afin de réduire la formation des NO_X en abaissant la température de combustion.	• Réduction efficace des NO_X (20-95 %) • Nécessite d'être combiné avec d'autres systèmes de traitement tels que les scrubbers pour refroidir les gaz • Peut entrainer une augmentation des émissions de PM • Installation complexe, besoins en espace importants

Système	Polluants réduits	Description	Avantages (•) / Inconvénients (•)
Scrubber humide – circuit ouvert	SO_X et PM	Technologie qui élimine les SO_X et les PM des gaz d'échappement en neutralisant les SO_X sous forme de sels à l'aide d'un lavage à l'eau de mer contenant des **bicarbonates (HCO_3^-)** en favorisant l'adhésion des particules fines aux gouttelettes d'eau pulvérisées, suivie par la décantation des résidus.	• Réduction efficace des SO_X (90-99 %) et des PM (70-90 %) • Opération relativement simple • Forte consommation d'eau • Risque de pollution marine due aux rejets • Dépendant de l'alcalinité de l'eau de mer
Scrubber humide – circuit fermé	SO_X et PM	Technologie similaire au scrubber humide à circuit ouvert, mais le lavage des effluents est effectué à l'aide d'une solution d'eau douce et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce système est généralement équipé d'une unité de traitement des effluents pour recycler l'eau.	• Réduction efficace des SO_X (90-99 %) et des PM (65-95 %) • Indépendant de la disponibilité de l'eau • Manipulation et stockage de produits chimiques (NaOH) • Complexité opérationnelle accrue
Scrubber humide – hybride	SO_X et PM	Processus offrant la possibilité de passer de la technologie des scrubbers humides à circuit ouvert à celle des scrubbers humides à circuit fermé.	• Réduction efficace des SO_X (90-99 %) et des PM (60-90 %) • Opération adaptable aux différentes conditions de disponibilité d'eau • Combine les avantages des systèmes ouverts et fermés • Combine les inconvénients des systèmes ouverts et fermés
Scrubber sec	SO_X	Utilise un lit de matériau absorbant, généralement de la chaux hydratée ($Ca(OH)_2$) ou de bicarbonate de calcium ($CaCO_3$) ou de sodium ($NaHCO_3$), afin de capturer les SOX puis de les oxyder sous forme de sels (sulfate de calcium ou sulfate de sodium en fonction de l'absorbant).	• Aucune production d'effluents liquides • Réduction des SO_X. • Stockage et élimination des réactifs et des résidus utilisés • Encombrement important, difficilement adaptable pour des applications marines en raison de l'espace requis.

Sources : (Bongrand and Allemand, 2020; Wang et al., 2024; Xiang et al., 2024; Zannis et al., 2022)

4.1.2.3 Autres solutions de réductions

La réduction des émissions de polluants des navires peut également être obtenue par la mise en œuvre de mesures simples et rapides. Parmi celles-ci, la réduction de la vitesse des navires est particulièrement efficace (Cullinane and Yang, 2022; Psaraftis and Lagouvardou, 2023) ou plus précisément l'optimisation de celle-ci (Psaraftis, 2019). L'optimisation des voies de circulation et des temps de maintien à quai permet également de limiter les périodes d'émission prolongées, contribuant ainsi à la réduction des impacts environnementaux. Ces mesures opérationnelles, bien qu'efficaces, ne sont pas suffisantes pour parvenir à une décarbonisation complète de l'industrie maritime (Cullinane and Yang, 2022).

Les restrictions réglementaires ont donc conduit à des avancées significatives dans la technologie des moteurs de navires ainsi qu'à l'introduction de dispositifs de post-traitement, tels que les SCR et les scrubbers, permettant à certains navires de continuer à utiliser des carburants à teneur en soufre supérieure aux seuils fixés par l'IMO (0.5 % ou 0.1 %). Ces évolutions ont favorisé une diversité de solutions, offrant ainsi un large éventail de combinaisons possibles entre les moteurs, les dispositifs de post-traitement et les carburants, adaptés aux spécificités de chaque navire.

4.2 Caractérisation physique et chimique des émissions des navires

4.2.1 Méthodes d'identification des profils d'émissions

La caractérisation physique et chimique des émissions du trafic maritime, aussi connue sous le terme de profils d'émission ou profils de source, peut être obtenue en utilisant deux approches qui peuvent s'avérer complémentaires :

- **Analyse quantitative des émissions – Méthode des facteurs d'émission**
  Cette méthode, couramment employée pour quantifier les émissions des navires (Ausmeel et al., 2019; Celik et al., 2020; Pirjola et al., 2014; Van Roy et al., 2022), repose sur des mesures de concentrations dans les panaches de navires. Ces mesures peuvent être obtenues à l'aide de différentes techniques expérimentales :
  - Mesures sur banc d'essai en laboratoire : Ces tests permettent de mesurer les émissions des moteurs dans des conditions contrôlées (Anderson et al., 2015a; Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2021; Lehtoranta et al., 2019).
  - Prélèvements directs dans les cheminées des navires : Les concentrations sont mesurées directement dans les cheminées des navires en conditions réelles (Corbin et al., 2020; Kuittinen et al., 2024; McCaffery et al., 2021; Zetterdahl et al., 2016).
  - Mesures dans les panaches à l'aide de drones ou de navires suiveurs : Ces techniques permettent de suivre les panaches et de mesurer les concentrations de polluants émis par les navires en conditions réelles (Cappa et al., 2014; Celik et al., 2020; Lack et al., 2009; Lanzafame et al., 2022).
  - Mesures environnementales à partir de stations fixes : Des stations situées dans des ports ou sur les zones côtières permettent de capter les panaches lorsque la station est sous le vent des émissions (Eger et al., 2023; Jonsson et al., 2011; Krause et al., 2023; Passig et al., 2021).

  Quelle que soit la technique employée, les concentrations mesurées permettent de calculer, à l'aide de l'approche du bilan carbone, les flux de polluants émis généralement exprimés en grammes par kilogramme de carburant consommé pour les navires. Les facteurs d'émission servent par la suite à l'élaboration des inventaires et des cadastres d'émission qui alimentent les modèles orientés sources (SM). De plus, la combinaison des facteurs d'émission des différents polluants permet de définir un profil d'émission quantitatif, représentant précisément la composition chimique des émissions des navires.
- **Analyse multivariée à l'aide d'un modèle récepteur – PMF**
  Le modèle récepteur PMF, décrit plus en détail au CHAPITRE I.2.2.2, repose sur l'analyse des concentrations environnementales mesurées en un lieu donné. Contrairement à la méthode des facteurs d'émission, le PMF restitue un profil de source environnemental indiquant les proportions relatives de chaque polluant émis par les navires. Toutefois, cette approche ne permet pas de déterminer précisément les quantités de polluants émises, car les concentrations mesurées sont diluées dans l'environnement. C'est pourquoi les profils de la source obtenus avec le PMF sont souvent exprimés en termes de proportions et non en quantités absolues.

La méthode des facteurs d'émission fournit un profil quantitatif des émissions des navires et permet de comparer les émissions de différents navires. En revanche, le PMF identifie un profil global de la source « trafic maritime » dans l'environnement sans quantifier les émissions initiales, mais en tenant compte des effets de dilution et des transformations chimiques pouvant avoir lieu dans l'atmosphère.

4.2.2 Facteurs d'émission

Le Tableau I.6 présente les statistiques des facteurs d'émission (EF) selon le type de carburant et leur teneur en soufre, élaboré à partir d'une revue de la littérature intégrant plus de 30 études. Les références des articles scientifiques consultés pour chacun des composés sont récapitulées en ANNEXE 1. Il est important de noter que ces études ont pu employer différentes méthodes expérimentales parmi celles présentées au CHAPITRE I.4.2.1, pour déterminer ces EF.

Hormis la réduction des émissions de SO_X qui est proportionnelle à la réduction de la teneur en soufre du carburant (FSC), plusieurs études ont démontré l'impact du passage à des carburants plus propres sur les émissions d'autres composés (Alanen et al., 2020; Gysel et al., 2017; Huang et al., 2018; Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2024; Lehtoranta et al., 2019; Yang et al., 2022; Zetterdahl et al., 2016) :

- Zetterdahl et al. (2016) ont montré que le passage d'un carburant VLSHFO (FSC = 0.5 %) à un carburant ULSHFO (FSC = 0.1 %) dans un moteur d'une puissance de 5.9 MW a entrainé une réduction de 67 % de la masse totale des particules, mais n'a eu aucun effet sur le nombre de particules.
- Kuittinen et al. (2024) ont détaillé les changements dans la composition chimique des particules (incluant HAP et métaux) pour le moteur d'un navire de croisière d'une puissance de 9.6 MW utilisant deux carburants différents : VLSHFO (FSC = 0.7 %) et MGO (FSC = 0.1 %). Le passage du VLSHFO au MGO a entrainé une diminution des métaux totaux d'un facteur 1.8 (notamment V, Ni, K et Fe), ainsi qu'une augmentation des HAP totaux d'un facteur 2. Ces évolutions pourraient être davantage liées au passage d'un carburant résiduel à un carburant distillé, car contrairement à l'étude de Zetterdahl et al. (2016) qui comparait deux carburants résiduels, une diminution d'un facteur 1,6 du nombre de particules est observée. Cette hypothèse est renforcée par les résultats d'Alanen et al. (2020), qui n'ont constaté aucune variation du nombre de particules lors de la comparaison de deux carburants distillés (MGO avec un FSC < 0.001 % et MDO avec un FSC = 0.1 %).
- Huang et al. (2018) ont également mis en évidence que, pour un moteur de cargo d'une puissance de 7.9 MW en phase de manœuvres, les émissions de COV étaient 4.8 plus élevées avec un carburant VLSHFO (FSC = 0.4 %) qu'avec un carburant LSHFO (FSC = 1.1 %).

Toutefois, le Tableau I.6 montre une forte variabilité des EF malgré la distinction du type de carburant, ce qui souligne l'importance de nombreux autres paramètres, tels que le type de moteur, l'âge du navire, les dispositifs de post-traitement, les conditions météorologiques, la charge moteur ainsi que la phase opérationnelle des navires qui intègre plusieurs de ces paramètres.

Pour les types de moteurs, la revue bibliographique de Grigoriadis et al. (2021) met en évidence que les EF des polluants caractérisant la qualité de la combustion (CO, NO_X et HC) varient essentiellement en fonction du type de moteur : moteur deux temps à vitesse lente (SSD), quatre temps à vitesse moyenne (MSD) ou quatre temps à vitesse élevée (HSD). Pour le CO et les HC, plus la vitesse de rotation du moteur est élevée (moteur HSD) plus les émissions sont élevées. Pour les NO_X, le phénomène inverse est observé, mais uniquement si l'âge du navire est pris en considération. Les moteurs HSD émettent près de 2 fois moins de NO_X que les moteurs SSD et les navires récents (construits après 2016) en émettent près de 10 fois moins que les navires plus anciens (conçus avant 2000).

Tableau I.6 Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) de navires retrouvés dans la littérature en fonction du type de carburant employé. Les valeurs indiquées sont : moyenne ± l'écart-type (nombre d'EF pris en compte).

	Composé	Unité	LNG	MeOH	Fuel % S < 0.001 %	Fuel % S < 0.1 %	Fuel % S < 0.5 %	Fuel % S < 1.5 %	Fuel % S < 3.5 %
PHASE GASEUSE	CO_2	g/(kg fuel)	3 060 ± 1 440 (15)	1 701 (1)	3 078 ± 225 (2)	3 405 ± 678 (56)	3 317 ± 620 (22)	2 995 ± 166 (35)	2 936 ± 356 (47)
	NO_X	g/(kg fuel)	9.4 ± 8.4 (15)	14.0 ± 5.7 (4)	53.2 ± 32.4 (10)	57.9 ± 30.2 (62)	55.5 ± 16.4 (157)	46.9 ± 22.2 (289)	67.7 ± 18.3 (40)
	NO	g/(kg fuel)	-	11.0 ± 5.7 (3)	-	32.9 ± 1.7 (3)	55.7 ± 18.5 (145)	7.0 ± 1.0 (252)	95.8 ± 24.4 (10)
	NO_2	g/(kg fuel)	-	-	-	-	11.2 ± 11.5 (145)	35.0 ± 6.0 (252)	9.2 ± 0.7 (10)
	CO	g/(kg fuel)	30.0 ± 51.8 (15)	4.3 ± 2.1 (4)	4.2 ± 2.8 (8)	5.7 ± 8.6 (62)	14.7 ± 9.0 (24)	8.0 ± 5.7 (287)	7.8 ± 8.0 (48)
	SO_2	g/(kg fuel)	0.01 ± 0.00 (2)	0.62 ± 0.22 (3)	1.13 ± 0.70 (8)	1.06 ± 0.98 (34)	4.31 ± 2.60 (151)	19.50 ± 4.27 (257)	39.53 ± 14.44 (26)
	NH_3	g/(kg fuel)	-	0.003 (1)	-	0.11 ± 0.22 (10)	-	0.05 ± 0.07 (15)	-
	CH_4	g/(kg fuel)	100 ± 239 (15)	0.02 ± 0.02 (4)	-	0.17 ± 0.40 (19)	0.12 ± 0.15 (2)	0.71 ± 0.08 (4)	0.06 ± 0.07 (7)
	COVNM	mg/(kg fuel)	-	-	-	551 ± 398 (3)	295 ± 304 (5)	48 ± 38 (7)	113 ± 9 (9)
	HCHO	mg/(kg fuel)	4 179 ± 6 007 (5)	-	-	432 ± 703 (5)	-	1 700 ± 800 (252)	-
	N_2O	g/(kg fuel)	0.09 ± 0.04 (2)	0.003 (1)	-	0.15 ± 0.12 (8)	0.07 ± 0.01 (2)	-	0.14 ± 0.06 (5)
	O_3	g/(kg fuel)	-	-	-	-	-	-48 ± 5 (252)	-
PAHSE PARTICULAIRE	PN	$.10^{15}$ part/(kg fuel)	2.1 ± 4.1 (20)	-	6.1 ± 11.1 (19)	8.1 ± 14.1 (4)	18.1 ± 21.1 (225)	4.1 ± 6.1 (255)	13.1 ± 12.1 (65)
	D_{mode}	nm	22.5 ± 16.3 (12)	-	44.3 ± 23.0 (3)	35.0 (1)	34.5 ± 0.7 (140)	41.0 ± 12.7 (2)	50.5 ± 6.4 (2)
	PM_1	g/(kg fuel)	-	-	0.07 ± 0.03 (5)	0.61 ± 0.21 (5)	0.88 ± 0.92 (151)	3.77 ± 3.67 (254)	1.26 ± 0.64 (24)
	$PM_{2,5}$	g/(kg fuel)	0.19 ± 0.31 (5)	-	0.39 ± 0.13 (2)	2.33 ± 3.55 (30)	0.82 ± 0.83 (6)	3.39 ± 3.84 (4)	3.72 ± 3.13 (32)
	PM_{10}	g/(kg fuel)	-	-	-	0.31 ± 0.04 (2)	1.06 ± 1.01 (6)	1.71 ± 0.24 (3)	2.05 ± 1.33 (12)
	PM_{TOT}	g/(kg fuel)	0.06 ± 0.07 (11)	0.15 ± 0.04 (4)	0.31 ± 0.13 (5)	0.68 ± 0.47 (21)	2.53 ± 1.65 (14)	3.33 ± 1.30 (18)	6.36 ± 3.12 (19)
	BC (PM_1)	g/(kg fuel)	8 ± 7 (24)	-	98 ± 59 (5)	238 ± 305 (40)	241 ± 392 (201)	351 ± 872 (271)	214 ± 319 (80)
	OA (PM_1)	mg/(kg fuel)	-	-	-	624 ± 335 (5)	1 350 ± 636 (154)	3 000 ± 1 000 (252)	1 600 ± 700 (23)
	SO_4^{2-} (PM_1)	mg/(kg fuel)	-	-	-	120 ± 50 (5)	300 ± 339 (154)	4 000 ± 1000 (252)	2 100 ± 1 600 (23)
	NH_4^+ (PM_1)	mg/(kg fuel)	-	-	-	2 ± 3 (5)	0 ± 1 000 (15)	1 300.0 (252)	0 ± 1 000 (23)
	NO_3^- (PM_1)	mg/(kg fuel)	-	-	-	3 ± 6 (5)	0 ± 1 000 (15)	800.0 (252)	0 ± 1 000 (23)
	Cl^- (PM_1)	mg/(kg fuel)	-	-	-	0 (5)	15.5 ± 13.2 (4)	15.7 ± 7.8 (15)	-
	HAP (PM_1)	mg/(kg fuel)	-	-	-	-	5.3 (139)	10.0 (252)	-
	($PM_{2,5}$)	mg/(kg fuel)	-	-	-	10.7 ± 7.5 (3)	-	-	133.8 ± 122.8 (9)
	(PM_{TOT})	mg/(kg fuel)	-	18.3 ± 6.1 (3)	-	14.0 ± 14.2 (9)	4.8 ± 6.4 (5)	3.5 ± 3.2 (15)	6.8 ± 0.3 (2)

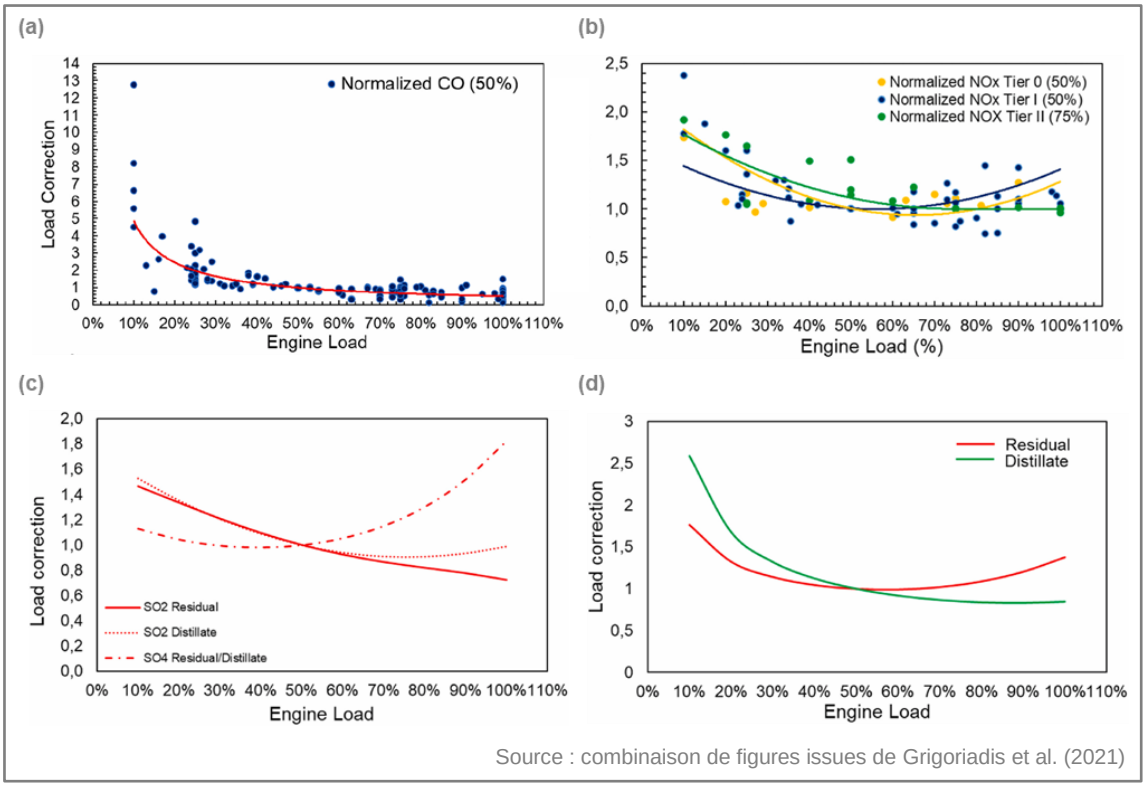
La revue de littérature de Grigoriadis et al. (2021) souligne également le manque de données concernant les émissions des moteurs auxiliaires utilisés par les navires lorsqu'ils sont à quai. McCaffery et al. (2021) ont néanmoins montré que les émissions de NOx du moteur principal (SSD) d'un porte-conteneurs fonctionnant au MGO étaient deux fois plus élevées que celles de ses moteurs auxiliaires (MSD) fonctionnant également au MGO. Cependant, selon les observations de Grigoriadis et al. (2021), cette différence semblerait davantage liée à la catégorie du moteur (SSD/MSD) qu'à son rôle en tant que moteur principal ou auxiliaire. Néanmoins, cette observation pourrait être valide, car les moteurs auxiliaires sont majoritairement des MSD ou HSD, tandis que les moteurs principaux généralement des SSD (Hou et al., 2023).

D'autres études ont également mis l'accent sur les avantages des améliorations technologiques moteurs pour réduire les émissions des navires (Eger et al., 2023; Fridell et al., 2008; Sugrue et al., 2022). Par exemple, Sugrue et al. (2022) ont observé que les navires plus récents (construits après 2016) émettent 3 fois moins de BC que les navires construits avant 2000, mais que les quantités de NO_X restent constantes si les systèmes d'épuration ne sont pas en fonctionnement. Ainsi la diminution des EF des NO_X en fonction de l'âge du navire mise en évidence par Grigoriadis et al. (2021) intègre probablement la réduction due aux systèmes d'épuration de type SCR.

D'autres auteurs ont étudié l'impact des systèmes d'épuration des fumées pour des navires spécifiques (Fridell and Salo, 2016; Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2024; McCaffery et al., 2021; Timonen et al., 2017, 2022; Winnes et al., 2020). Leurs conclusions montrent une réduction des émissions des polluants ciblés par ces systèmes de traitement, mais révèlent également une modification de la composition chimique des particules, notamment dans le cas des scrubbers. Les particules issues du post-traitement des fumées par un scrubber contiendraient plus de sulfates qu'en l'absence de ce dispositif. Toutefois, comme indiqué au CHAPITRE I.4.2.1, les nouvelles restrictions ont conduit à une grande diversité de combinaisons entre les dispositifs de post-traitement, les carburants et les moteurs utilisés, ce qui complique l'analyse de ces impacts.

Celik et al. (2020) ont, quant à eux, démontré que les EF du SO_2 diminuent avec l'augmentation de l'humidité absolue de l'air.

De nombreux auteurs ont également montré l'influence de la charge moteur sur les émissions de différents composés (Corbin et al., 2020; Fridell et al., 2008; Gysel et al., 2017; Huang et al., 2018; Jeong et al., 2023; McCaffery et al., 2021; Moldanová et al., 2013; Peng et al., 2020; Timonen et al., 2017; Winnes et al., 2020). Lorsque les navires sont en navigation, cette charge moteur dépend non seulement de leur vitesse, mais aussi des variations d'accélération ou de décélération. La revue de littérature de Grigoriadis et al. (2021) résume bien l'influence de ce paramètre sur les émissions de CO, NO_X, SO_2, SO_4^{2-} et des PM (Figure I.16). Pour les émissions de CO, on observe une décroissance logarithmique à mesure que la charge moteur augmente (Figure I.16-a). Les émissions de NO_X en fonction de la charge moteur varient, quant à elles, différemment selon l'âge du navire (réglementation Tier) (Figure I.16-b). Concernant le soufre, les émissions de SO_2 diminuent avec la charge moteur mais celles de SO_4^{2-} augmentent (Figure I.16-c). Enfin, les émissions de PM sont plus élevées à faible charge moteur, diminuent jusqu'à un certain point, puis tendent à augmenter modérément à des charges élevées, mais uniquement pour les carburants résiduels (Figure I.16-d). Pour le BC, une décroissance des émissions, en fonction de la charge moteur, similaire à celle du CO est observée (Grigoriadis et al., 2021; Peng et al., 2020).



Source : combinaison de figures issues de Grigoriadis et al. (2021)

Figure I.16 Influence de la charge moteur sur les émissions de (a) CO, (b) NOx, (c) SO_2 et SO_4^{2-}, et (d) PM

L'analyse de l'ensemble de ces études révèle, néanmoins, que les très faibles charges moteur (<10 %) et les charges instables, typiques des phases d'accostage ou d'appareillage des navires, sont rarement abordées.

Enfin, certains auteurs ont étudié l'évolution des émissions des navires en fonctions de leur phase opérationnelle qui intègre ainsi l'analyse simultanée de plusieurs des paramètres précédemment décrits (Bai et al., 2020; Sugrue et al., 2022; Teinilä et al., 2018). En effet, à quai, les navires utilisent principalement leurs moteurs auxiliaires, qui opèrent à des charges optimales et stables, tandis que lors des phases d'approche du port ou de manœuvres, ce sont les moteurs principaux, plus puissants, qui sont sollicités à des charges plus faibles et instables. En phase de croisière, les moteurs principaux sont utilisés à des charges optimales et stables. À quai, le démarrage des moteurs peut également provoquer des pics d'émissions importants. Cependant, comme pour les systèmes d'épuration, la diversité des combinaisons de dispositifs de post-traitement, de carburants et de moteurs complique les comparaisons entre différentes études. Ces mesures permettent néanmoins de mieux représenter les émissions en conditions réelles de fonctionnement des navires (Grigoriadis et al., 2021).

Sur la base des études citées précédemment, il apparaît que les recherches se concentrent souvent sur des navires spécifiques ou sur un ensemble limité de polluants (généralement NO_X, SO_2, PM), et qu'elles sont généralement menées dans le cadre d'opérations en pleine mer, négligeant ainsi les caractéristiques spécifiques des opérations portuaires. L'étude des émissions pendant les opérations portuaires est cependant cruciale, car ces émissions varient considérablement et ont un impact direct sur la qualité de l'air et la santé des populations dans les villes portuaires (voir CHAPITRE I.4.3).

4.2.3 Analyse multivariée à l'aide d'un Modèle Récepteur - PMF

Le PMF a également servi d'outil à l'identification du profil chimique des émissions du trafic maritime. La plupart des études utilisant cet outil l'ont employé afin de définir le profil chimique des particules et montrent, comme cela a été observé à Marseille par Chazeau et al. (2022) et Salameh (2015), la difficulté de distinguer les émissions maritimes des émissions industrielles lorsque les deux sources coexistent, en particulier avec des PMF basés sur une matrice organique.

L'étude menée par Waked et al. (2014) à Lens, utilisant une matrice de filtres de composés organiques, a confirmé la difficulté à distinguer les sources dans des environnements où les activités industrielles et maritimes se superposent. Les deux types de sources contribuent souvent simultanément à des composés similaires, rendant leur distinction difficile lorsque seules des matrices organiques sont employées dans les PMF. Dans leurs études, Gregoris et al. (2021) sur la zone portuaire de Venise, et Fakhri et al. (2023) sur la côte syrienne, ont également rencontré cette difficulté en utilisant le modèle PMF avec des matrices de filtres combinant des marqueurs organiques et inorganiques. Enfin Ahmed et al. (2021) ont fait face à la même problématique en intégrant dans la matrice d'entrée du PMF toutes leurs données disponibles (métaux, COV, SO_2, CO) dans l'environnement portuaire industriel de Houston, situé dans le golfe du Mexique.

Certaines études ont cependant pu isoler les émissions maritimes, Saraga et al. (2019) et Manousakas et al. (2017) ont réussi à identifier la contribution du trafic maritime en Grèce à Thessalonique et à Patras, mais en raison de l'absence de sources industrielles majeures. Anastasopolos et al. (2023) et Wu et al. (2018) ont réussi à isoler un profil d'émission spécifique au trafic maritime, malgré la présence de sources industrielles telles que des raffineries. Anastasopolos et al. (2023) ont utilisé une matrice combinant des composés organiques et inorganiques sur une période de six ans, intégrant la mise en place d'une zone ECA au Canada. De leur côté, Wu et al. (2018) ont également employé une matrice de filtres organiques et inorganiques, mais en spécifiant la fraction granulométrique des particules (PM_{10} et $PM_{2.5}$), permettant ainsi une analyse plus fine des sources d'émission.

Une étude particulièrement intéressante, menée par Fossum et al. (2024), a réussi à identifier deux profils distincts d'émissions maritimes grâce à un modèle PMF. Cette étude, réalisée à proximité immédiate des navires dans la zone portuaire de Dublin, a identifié deux profils de navire : (1) un profil riche en sulfates (S-Ship), liés à l'utilisation de HFO, avec un ratio V/Ni de 3.4 (valeurs comprises entre 2.7 et 3.9) et (2) un profil riche en composés organiques (O-Ship), provenant de carburants à faible teneur en soufre (MGO/ULSHFO), avec un ratio V/Ni de 0.7 (valeurs comprises entre 0 et 2.3).

Ces résultats confirment que le ratio V/Ni évolue en fonction des changements de carburant utilisés par les navires. Autrefois, ce ratio était généralement compris entre 2 et 3 pour les émissions maritimes (Pandolfi et al., 2011; Viana et al., 2009; Yu et al., 2021). Cependant, une baisse de ce ratio, en lien avec l'adoption de carburants plus raffinés, a été observée. Yu et al. (2021) et Tauchi et al. (2022) ont ainsi rapporté des ratios V/Ni plus faibles, variant entre 0.5 et 1.1.

Les études montrent que la séparation des profils d'émissions du trafic maritime et des industries reste un défi majeur dans les zones où ces activités coexistent et que celle-ci n'a encore jamais été réalisée sur les particules submicroniques (PM_1). L'utilisation de traceurs métalliques tels que le ratio V/Ni dans les modèles PMF pourraient améliorer cette déconvolution.

4.3 Impacts du transport maritime

4.3.1 Contribution aux concentrations environnementales

Deux revues de littérature concernant l'impact du trafic maritime sur la qualité de l'air à proximité des ports ont récemment été publiées : celle de Sorte et al. (2020) et celle de Toscano (2023) :

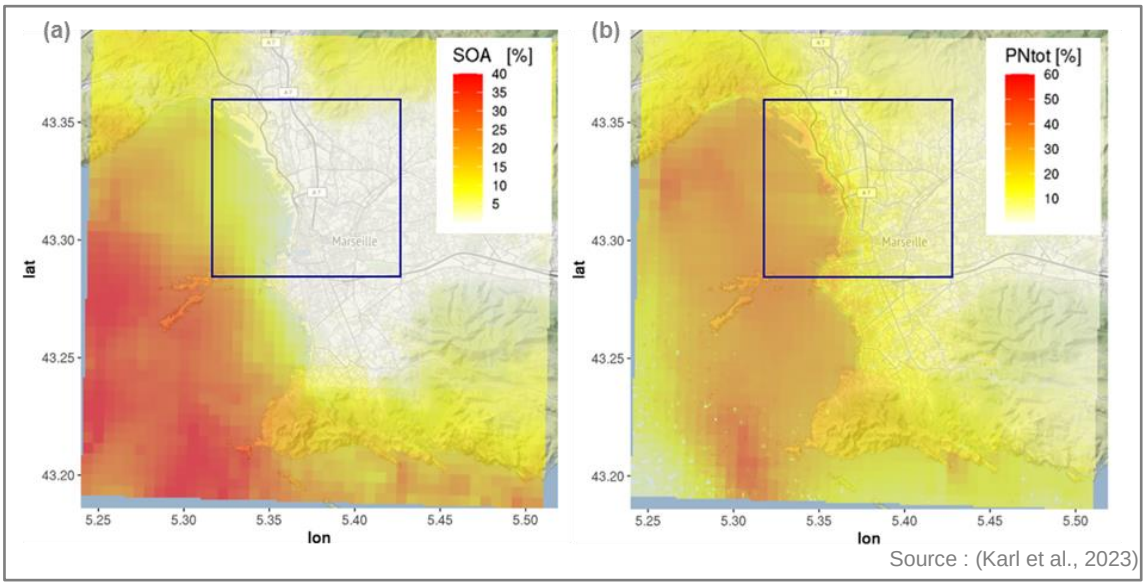
- Sorte et al. (2020) se concentrent sur des études qui évaluent la contribution du trafic maritime à partir de mesures des concentrations environnementales dans des villes portuaires mondiales en utilisant différents modèles récepteurs (voir CHAPITRE I.2.2). Ils soulignent qu'au moment de leur revue de littérature, peu de travaux avaient été menés sur ce sujet, puisque 32 études seulement avaient été recensées, dont 60 % portaient sur des ports méditerranéens.
- Toscano (2023) se concentre uniquement sur les ports méditerranéens. Sa revue de littérature inclut 32 études (certaines d'entre elles sont communes avec celles recensées par Sorte et al. (2020)). Il enrichit cependant l'analyse en intégrant des modèles de dispersion atmosphérique (modèles orientés sources) (voir CHAPITRE I.2.1), en complément des modèles récepteurs, pour évaluer la contribution du trafic maritime. Son analyse montre que les modèles récepteurs restent la méthode prédominante, représentant 67 % des études recensées.

Ces deux revues aboutissent à des conclusions similaires et s'accordent sur le fait que le transport maritime a un impact substantiel sur les concentrations environnementales, en particulier dans les zones situées à proximité des ports. Cependant, elles mettent aussi en évidence une grande variabilité de la contribution et de l'impact du trafic maritime selon les études, soulignant ainsi la nécessité d'harmoniser les méthodes pour permettre une comparaison fiable des résultats. Les contributions du trafic maritime aux concentrations de $PM_{2.5}$, de NO_2 et de SO_2 en Europe varient respectivement de 1 à 22 %, de 1 à 64 % et de 1 à 92 %.

Quelle que soit la méthode employée pour évaluer la contribution d'une source aux concentrations environnementales (modèle de dispersion, PMF, CMB), plusieurs facteurs doivent toujours être pris en compte, tels que le type de polluant étudié, la distance entre la source et le lieu de mesure, ainsi que la période d'étude. Ces facteurs jouent un rôle crucial dans la dilution des polluants et les réactions chimiques atmosphériques qui les affectent. En outre, la période étudiée influence non seulement les transformations chimiques, mais également la quantité de polluants émis par les navires, en fonction des réglementations en vigueur au moment des mesures ou de la modélisation. L'influence de ces facteurs est illustrée par plusieurs études issues des revues de Sorte et al. (2020) et de Toscano (2023), ainsi que par des travaux plus récents. Par exemple, Toscano et al. (2022) et Ledoux et al. (2018) ont estimé la contribution du trafic maritime aux concentrations environnementales à partir de stations de surveillance situées dans les ports de Naples (Italie) et de Calais (France), respectivement à 200 m et 500 m de terminaux de navires de passagers. Ils ont comparé les concentrations mesurées sous le vent des émissions des navires à celles provenant d'autres secteurs, en s'appuyant sur des secteurs éoliens bien définis. Ainsi, Toscano et al. (2022) ont mis en évidence une augmentation, des concentrations de NO_2, SO_2 et $PM_{2.5}$, liée aux émissions des navires (respectivement de 23.6, 1.3, et 0.5 $\mu g.m^{-3}$). Ledoux et al. (2018) ont observé une concentration additionnelle de NO_2 liée aux navires (25.8 $\mu g.m^{-3}$) comparable à celles rapportées par Toscano et al. (2022), mais une concentration additionnelle de SO_2 beaucoup plus élevée (16.1 $\mu g.m^{-3}$). Cet écart s'explique par les différentes contraintes réglementaires de teneur en soufre des carburants au moment des mesures : les mesures de Ledoux et al. ont été réalisées en 2014, lorsque la teneur en soufre était limitée à 1 %, tandis que celles de Toscano et al. ont été effectuées en 2021, avec des limites réduites à 0.1 % dans le port et 0.5 % à l'extérieur. Ledoux et al. (2018) ont aussi examiné l'impact du trafic maritime sur un autre site situé au cap Gris-Nez, à

environ 23 km du port de Calais et à environ 3 km des couloirs de navigation. À cet endroit, ils ont observé des concentrations additionnelles liées aux émissions des navires de 0.9, 0.8 et 6.2 µg.m^{-3} pour le NO_2, le SO_2 et les PM_{10}, respectivement. Ces différences entre les deux sites de mesures s'expliquent en partie par la plus grande distance entre le cap Gris-Nez et les couloirs de navigation. Ausmeel et al. (2020) ont également observé une faible contribution du trafic maritime aux concentrations de NO_2, de l'ordre de 3.4 µg.m^{-3}, sur un site côtier de la péninsule de Falsterbo, dans le sud de la Suède, éloigné des couloirs de navigation d'environ 10 km.

Sorte et al. (2020) et Toscano (2023) constatent également que les études s'intéressent souvent à un ensemble limité de polluants (NO_x, SO_2 et PM), alors même que de nombreux autres composés, identifiés comme émis par les navires — tels que le V, le Ni et le BC —, peuvent être présents à des concentrations significatives à proximité des ports. Certains auteurs ont néanmoins pris en compte la composition des particules (Contini et al., 2011; Donateo et al., 2014; Gregoris et al., 2016; Manousakas et al., 2017). À titre d'exemple, pour étudier la contribution du transport maritime, Manousakas et al. (2017) ont utilisé un PMF, intégrant les concentrations d'une vingtaine de métaux et du BC mesurées en 2011 dans la zone urbaine de Patras, en Grèce, située à environ 400 m du vieux port et à 2 km du nouveau port. Le trafic maritime a été estimé comme contribuant à 10 % des concentrations totales en $PM_{2.5}$, à 17 % du BC, à 33 % du Ni et à 65 % du V. Les études récentes intègrent de plus en plus systématiquement d'autres composés, tels que la composition des PM (Camman, 2023; Fink et al., 2023; Karl et al., 2023) ou les COVs (Karl et al., 2023; Le et al., 2024; Tong et al., 2024) pour estimer l'impact du trafic maritime sur la qualité de l'air. Karl et al. (2023) ont, par exemple, intégré dans leur étude, réalisée dans le cadre du projet SCIPPER, la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) ainsi que le nombre de particules (PN). Leur modélisation a été réalisée en couplant deux modèles de dispersion CTM (local et régional) sur un domaine incluant le port de Marseille. Elle intégrait les émissions du trafic maritime calculées avec l'outil STEAM, à partir des données AIS de l'été 2020. Les résultats montrent que, même si, pendant cette période, le volume du trafic maritime était affecté par la pandémie SRAS-CoV2, la contribution de ce dernier pouvait atteindre, pour le SOA, 8.6 % au maximum dans le port et 2 % en moyenne sur toute la zone portuaire (Figure I.17.a), et pour le PN, 51 % au maximum et 17 % en moyenne (Figure I.17.b).



Source : (Karl et al., 2023)

Figure I.17 Impact relatif au trafic maritime à Marseille (moyenne mensuelle, juillet 2020) pour (a) le PN total et (b) le SOA total. Le cadre bleu indique la zone portuaire de la ville.

L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) a également étudié les impacts des restrictions de la convention MARPOL de 2020 à l'échelle du bassin méditerranéen entier en incluant également des scénarios prospectifs tels que la mise en place d'une zone SECA et NECA en Méditerranée (INERIS, 2019). Dans leur rapport, une analyse de ces scénarios est réalisée à l'échelle de la ville de Marseille et montre que, pour cette ville, si l'on considère les moyennes annuelles, la mise en œuvre de la réglementation de 2020 a eu un faible impact sur les concentrations de SO_2 et de $PM_{2.5}$ (diminution inférieure à 0.5 $\mu g.m^{-3}$) et la mise en œuvre d'une SECA aurait également un impact négligeable. Cet impact négligeable est principalement lié au fait qu'à Marseille, les navires dans le port emploient déjà des carburants à teneur en soufre inférieure à 0.1 % conformément aux réglementations européennes. Cependant, la mise en place d'une NECA pourrait réduire de manière significative les concentrations annuelles de NO_2, de 5.5 $\mu g.m^{-3}$ si la totalité des navires respectait les normes Tier III, et de 4 $\mu g.m^{-3}$ si seulement 50 % des navires respectaient ces normes.

Une étude un peu plus ancienne relative au projet APICE, incluse dans la revue de littérature de Toscano (2023) et portant sur plusieurs ports européens, dont celui de Marseille, a mis en évidence un résultat intéressant concernant la répartition des émissions du trafic maritime en fonction de la phase opérationnelle des navires (Piga and Armengaud, 2012). Cette étude a montré que les émissions des navires à quai représentaient plus de la moitié des émissions totales de leur domaine d'étude pour les SO_X et les $PM_{2.5}$ et un peu plus d'un tiers pour les NO_X (Figure I.18).

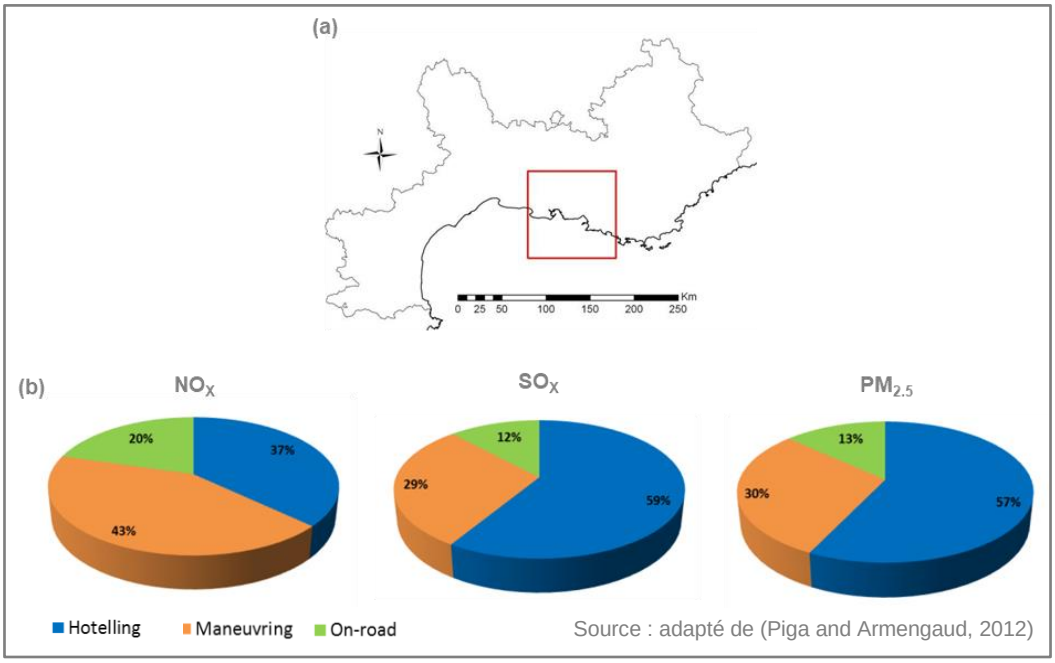


Figure I.18 (a) Domaine d'étude du projet APICE pour Marseille (100 km x 100 km) et (b) Contribution des différentes phases opérationnelles des navires aux émissions totales dans le domaine d'étude (année de référence 2007).

La contribution du trafic maritime a donc un impact significatif sur la qualité de l'air, en particulier à proximité des ports. Elle augmente à mesure que la zone d'étude se réduit et se recentre sur les zones d'émission des navires, telles que les ports : de moins de 5 % pour les $PM_{2.5}$ à l'échelle mondiale (Crippa et al., 2019), à 15 % dans la région méditerranéenne (Fink et al., 2023), et jusqu'à 60 % dans les zones portuaires, comme le port français de Calais (Ledoux et al., 2018), où les émissions provenant des opérations portuaires deviennent plus importantes.

4.3.2 Impacts sanitaires

Les impacts sanitaires liés à l'utilisation de combustibles fossiles, et par conséquent ceux générés par le trafic maritime, sont aujourd'hui bien documentés. De nombreuses études épidémiologiques ont démontré que les polluants générés par ce type de combustion peuvent avoir des effets négatifs sur la santé des populations (Andersson et al., 2009; Corbett et al., 2007; Liu et al., 2016; Winebrake et al., 2009). Ces polluants engendrent notamment des maladies cardiovasculaires et respiratoires (comme l'asthme et le cancer des poumons), entrainant ainsi une augmentation de la morbidité et de la mortalité (Kiihamäki et al., 2024). Vohra et al. (2021) mettent en évidence que l'utilisation de combustibles fossiles en général — incluant le charbon, le fioul lourd utilisé par les navires ou encore le diesel — est une source majeure de $PM_{2.5}$, responsables d'un nombre significatif de décès prématurés dans le monde. Selon leurs estimations, environ 8.7 millions de décès annuels étaient attribuables aux $PM_{2.5}$ issues de l'utilisation de combustibles fossiles en 2018, dont un peu plus d'un million en Europe.

D'autres études se sont spécifiquement intéressées aux impacts sanitaires liés au trafic maritime. Elles ont évalué l'exposition des populations aux polluants émis par les navires à l'aide de modèles de dispersion intégrant des cadastres d'émissions élaborés à partir des facteurs d'émission des navires et des données de circulation (AIS). À l'échelle mondiale, Zhang et al. (2021) ont estimé que les émissions de $PM_{2.5}$ générées par le trafic maritime étaient responsables de près de 95 000 décès prématurés en 2015 et que les nouvelles restrictions de la convention MARPOL applicables en 2020 devraient réduire le nombre de décès prématurés de 33 300 par an. En méditerranée, les impacts sanitaires des émissions de la navigation sont tout aussi préoccupants. Viana et al. (2020) ont mis en évidence que le nombre de décès prématurés par an liés aux émissions de $PM_{2.5}$ issues des navires dans huit grandes villes méditerranéennes (Barcelone, Athènes, Gênes, Venise, Nicosie, Brindisi, Melilla et Msida) était concentré dans les zones densément peuplées et où les activités maritimes étaient intenses. En outre, ils ont mis en évidence que les nouvelles restrictions concernant les teneurs en soufre dans les carburants permettraient de réduire de 15 % le nombre de décès prématurés attribuables aux émissions de $PM_{2.5}$ des navires. Cette réduction est 2 fois plus faible que celle indiquée par Zhang et al. (2021) à l'échelle mondiale en raison des restrictions déjà imposées par l'Europe dans les zones portuaires depuis 2010 (FSC de 0.1 %). L'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) a aussi étudié les impacts de ces restrictions, mais à l'échelle du bassin méditerranéen entier, et en intégrant des scénarios prospectifs complémentaires tels que la mise en place d'une zone SECA et NECA en Méditerranée. Dans leur rapport, ils estiment que les restrictions de la convention MARPOL applicables en 2020 entraineraient une réduction d'environ 4 500 décès prématurés par an liés aux émissions de $PM_{2.5}$, tandis que la mise en place d'une zone SECA/NECA contribuerait à une réduction supplémentaire d'environ 1 700 décès (INERIS, 2019). Les réductions les plus importantes seraient observées dans les ports de la Méditerranée, où aucune restriction n'a encore été mise en place, notamment en Algérie et en Égypte, ou dans les pays où la densité de population côtière est très élevée et proche des routes de navigation internationales, comme l'Italie.

Les émissions du transport maritime engendrent des répercussions sanitaires importantes, aussi bien à l'échelle mondiale que régionale. Les études prospectives mettent en évidence les bénéfices significatifs des nouvelles réglementations. Toutefois, une meilleure connaissance des facteurs d'émission, notamment lors des opérations portuaires, encore peu documentées, permettrait de valider ces hypothèses et de renforcer la fiabilité de ces estimations.

4.3.3 Impacts climatiques

Contrairement aux impacts sanitaires, les effets du trafic maritime sur le climat sont difficiles à évaluer à l'échelle locale, car ils concernent principalement les émissions globales de gaz à effet de serre et d'autres polluants qui influencent la température de la surface de la Terre. À l'échelle mondiale, les émissions du transport maritime contribuent au changement climatique, notamment par les émissions de dioxyde de CO_2, de CH_4, et de BC, qui ont tous un effet de réchauffement. La Figure I.19 illustre l'impact des émissions du transport maritime sur la température à la surface du globe, montrant que la contribution au réchauffement varie selon l'horizon temporel. Sur un horizon de 10 ans, les émissions de NO_X et de SO_2 exercent un effet refroidissant qui compense l'effet de réchauffement des autres composés, principalement le CO_2. Toutefois, cet effet refroidissant s'atténue à long terme, ainsi le bilan climatique devient entièrement positif et dominé par les émissions de CO_2 sur un horizon de 100 ans.

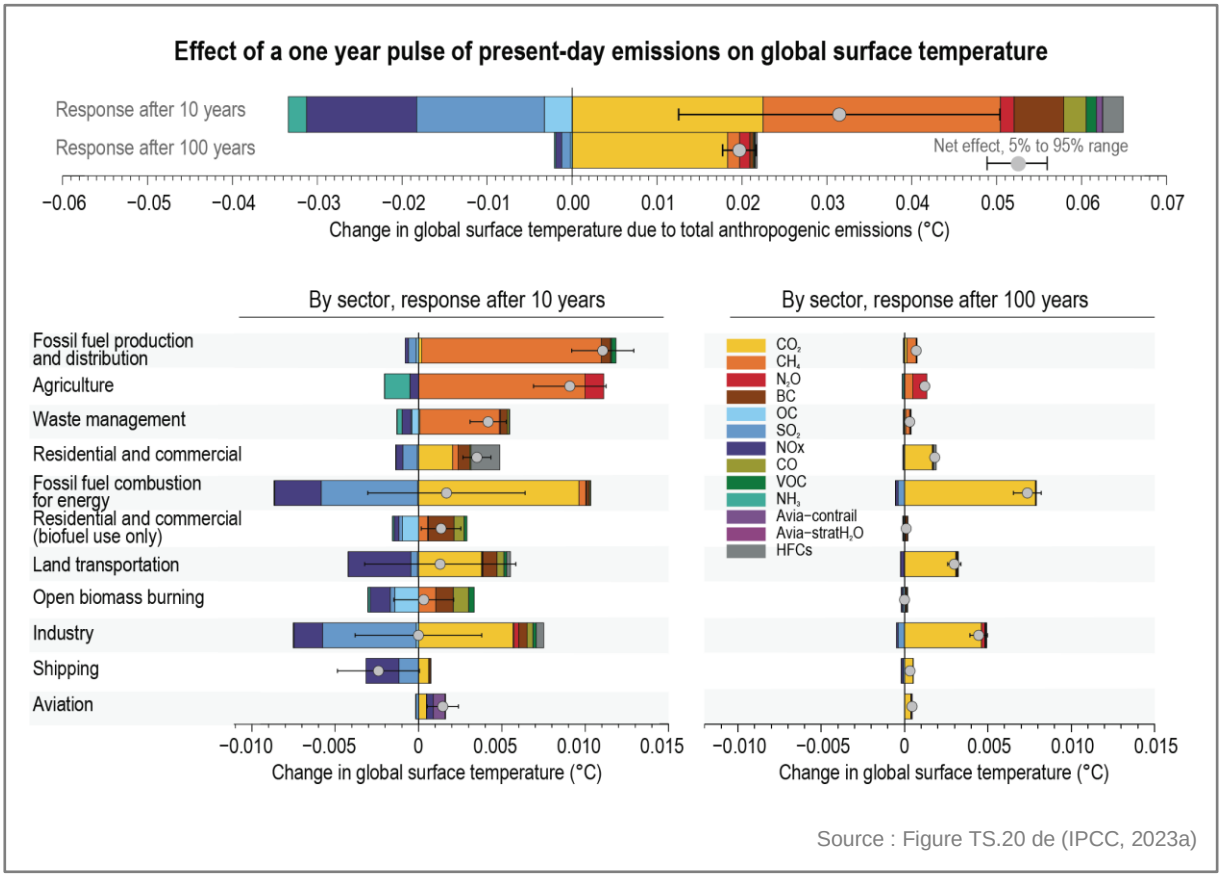


Figure I.19 Changement de la température à la surface du globe 10 et 100 ans après une impulsion d'un an des émissions actuelles (année de référence 2014). La réponse à la température est ventilée par espèce et présentée pour les émissions anthropiques totales (en haut) et les émissions sectorielles sur des échelles de temps de 10 ans (à gauche) et de 100 ans (à droite). Les secteurs sont classés par ordre décroissant de l'effet net sur la température à l'échelle de 10 ans.

La réduction des teneurs en soufre dans le carburant a entraîné une réduction des émissions de soufre d'environ 85 %. Cette diminution a eu des effets notables sur le climat : la baisse des aérosols de sulfates, connus pour leur capacité à refléter le rayonnement solaire et à refroidir l'atmosphère, a contribué à un forçage radiatif positif estimé à 0.13 W/m², représentant environ la moitié du forçage positif attribuable à la réduction de tous les aérosols anthropiques depuis la fin du 20e siècle (Yoshioka et al., 2024). Bien que cette réglementation ait permis de réduire les émissions de polluants atmosphériques nocifs, offrant ainsi des bénéfices sanitaires importants (Sofiev et al., 2018), elle a

également limité l'effet de refroidissement des aérosols, contribuant à une augmentation moyenne de la température mondiale de 0.04 °C d'ici 2050, avec des effets particulièrement marqués dans l'Arctique et en Méditerranée, où le réchauffement pourrait atteindre respectivement 0.3 °C et 0.25 °C (Yoshioka et al., 2024). En conséquence, la réduction des aérosols pourrait compromettre l'objectif de limitation du réchauffement à 1.5 °C fixé par l'Accord de Paris, rendant ainsi nécessaire la mise en place de solutions plus ambitieuses (Russo et al., 2023; Yoshioka et al., 2024). Les carburants alternatifs, tels que le gaz naturel liquéfié (GNL), sont souvent proposés comme solution de transition. Bien que le GNL permette de réduire les émissions de polluants comme les SO_X, les NO_X et les $PM_{2.5}$, son impact climatique est plus mitigé. En effet, le GNL n'entraîne pas de réduction significative des émissions de CO_2, et le méthane non brûlé peut avoir un effet de réchauffement encore plus important que le CO_2 à court terme (Monios and Fedi, 2023).

Pour répondre efficacement aux défis climatiques, les perspectives de réduction des émissions du secteur maritime doivent se tourner vers des carburants véritablement neutres en carbone, tels que l'hydrogène ou l'ammoniac. Bien que ces technologies soient encore en développement, les orientations récentes des politiques de l'IMO visent à éliminer progressivement les combustibles fossiles afin de réduire l'empreinte climatique du secteur maritime à long terme (Russo et al., 2023).

La gestion des impacts du trafic maritime est une question complexe, car elle implique des effets antagonistes selon que l'on considère la santé ou le climat. La diminution de la teneur en soufre dans les carburants améliore significativement la qualité de l'air, réduisant ainsi les effets néfastes sur la santé des populations. Toutefois, cette réduction limite aussi l'effet de refroidissement des aérosols de sulfates, contribuant paradoxalement au réchauffement climatique. Cela met en évidence la nécessité de solutions globales qui prennent en compte à la fois les enjeux sanitaires et climatiques.

5 Objectifs et stratégie de cette étude

D'après la revue de littérature réalisée précédemment, il apparait clairement que les émissions des navires dépendent de nombreux paramètres tels que le type de navire, l'âge du navire, le système d'épuration employé, le carburant utilisé ou encore la phase opérationnelle du navire (à quai, en manœuvres, en navigation lente, en croisière). La caractérisation physique et chimique de ces émissions reste toutefois insuffisamment documentée dans le contexte des opérations portuaires, alors même que celles-ci impactent fortement la qualité de l'air des villes portuaires, telles que Marseille. De plus, de nombreuses études ont mis en évidence la difficulté d'identifier la contribution spécifique du trafic maritime à partir des concentrations environnementales, surtout lorsque celui-ci est combiné à des sources industrielles. Les éléments traces métalliques (ETM) ont toutefois été identifiés dans plusieurs études comme des traceurs permettant de distinguer ces deux sources (Chang et al., 2018; Chu Van et al., 2020; Merico et al., 2017; Pandolfi et al., 2011). Pour évaluer la contribution du trafic maritime à la dégradation de la qualité de l'air de la ville de Marseille, il apparait donc crucial de caractériser les émissions des navires lors de leurs opérations portuaires, en intégrant la caractérisation des métaux.

Plusieurs techniques, identifiées lors de la revue de littérature, peuvent être utilisées pour caractériser la composition physique et chimique des émissions maritimes : des mesures sur banc d'essai, dans les cheminées à bord de navires, dans les panaches d'émission à l'aide de drones, ou encore des mesures environnementales à proximité des quais. Bien que les mesures sur banc d'essai, à bord des navires, ou dans les panaches permettent une caractérisation extrêmement détaillée des émissions d'un navire, elles ne permettent pas de prendre en compte la variabilité des émissions dépendant des facteurs d'influence mentionnés précédemment. C'est pourquoi, afin d'obtenir une caractérisation physico-chimique représentative des émissions de l'ensemble de la flotte de navires présente à Marseille, la stratégie retenue dans cette étude repose sur des mesures réalisées en air ambiant à proximité immédiate des quais. Ces mesures permettent de mieux prendre en compte la diversité des conditions opérationnelles et des types de navires, offrant ainsi une vision plus globale et représentative des émissions réelles.

La stratégie de recherche de cette étude repose donc sur une campagne de mesures intégrant deux catégories de mesures :

- Des mesures « à la source », réalisées à proximité immédiate des quais du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM), afin de capter des panaches de navires et d'établir leur(s) profil(s) d'émissions.
- Des mesures de « fond urbain », effectuées au cœur de l'agglomération de Marseille, reflétant l'influence de diverses sources sans qu'aucune source spécifique ne prédomine, afin de quantifier la contribution du trafic maritime à la qualité de l'air de la ville.

Cette campagne, d'une durée d'un mois, a été menée à Marseille dans le cadre du projet PAREA (« PArticules fines en champs proche du tRafic maritimE à Marseille ») visant à améliorer les connaissances concernant les émissions du trafic maritime.

La méthodologie générale, illustrée en Figure I.20, s'articule autour de trois grands objectifs :

- Mener une campagne de mesures pour constituer une base de données de la composition physico-chimique des phases gazeuse et particulaire de l'air aussi bien dans la zone portuaire qu'au cœur de la ville de Marseille intégrant les ETM.
- Identifier et établir des profils d'émissions spécifiques au « trafic maritime ».
- Quantifier la contribution du « trafic maritime » à la dégradation de la qualité de l'air.

Pour évaluer la contribution du trafic maritime à la dégradation de la qualité de l'air, un modèle récepteur de type PMF sera employé. Ce modèle est adapté pour quantifier les contributions de sources locales à partir de mesures en air ambiant. Il permet d'identifier des sources non spécifiées à l'avance et de contraindre certains composés traceurs, ce qui est utile en cas de forte variabilité des sources. Ces modélisations seront réalisées à partir de matrices de concentrations en ETM. Les ETM ont été retenus comme variables d'entrée pour les PMF car en plus d'être reconnus comme traceurs permettant de différencier les émissions des navires des émissions industrielles, les métaux sont des espèces peu volatiles et peu réactives dans l'atmosphère ce qui permet de limiter la variation des profils en fonction de la distance aux sources (Salameh et al., 2018).

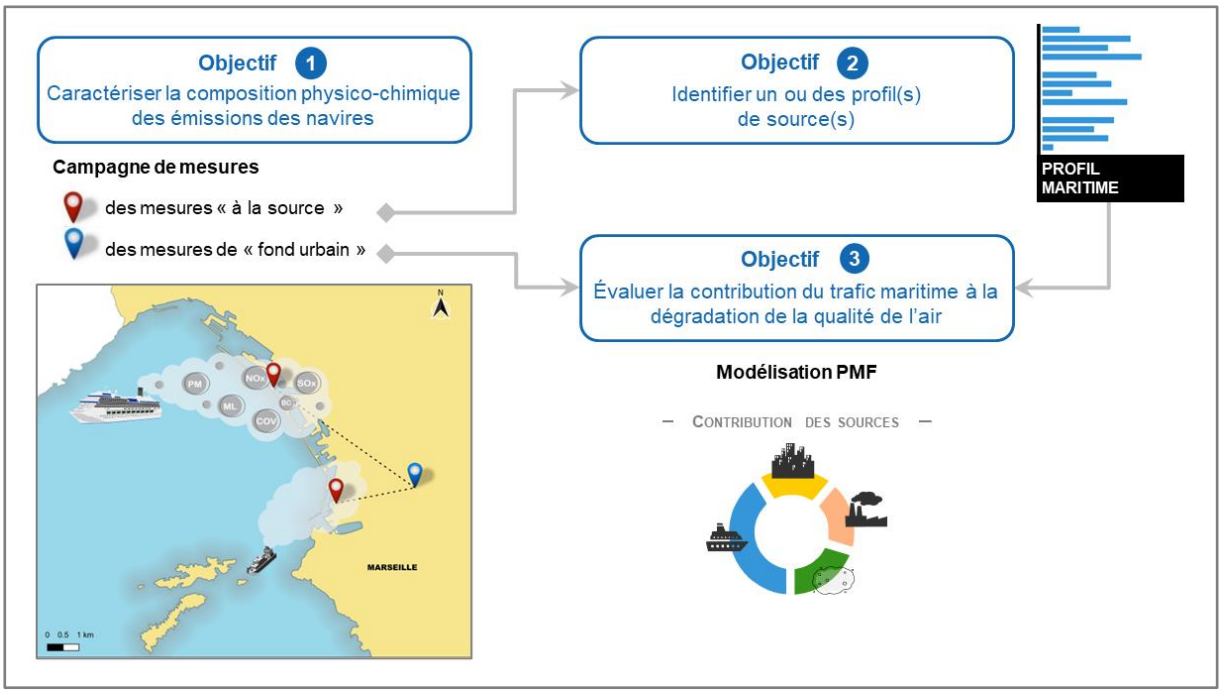


Figure I.20 Méthodologie générale déployée au cours de cette thèse

CHAPITRE II.
Instrumentation, méthodologies et modèles déployés

Ce chapitre est consacré à la présentation des instruments, méthodes et modèles déployés dans le cadre de la stratégie de recherche définie précédemment. Il débute par une description de l'approche expérimentale mise en œuvre lors de la campagne de mesures d'un mois sur le Grand Port Maritime de Marseille (GPMM), qui a permis de constituer la base de données principale sur laquelle repose ce travail. Les sections suivantes détaillent les approches statistiques appliquées à cette base de données pour identifier et quantifier le ou les profils d'émissions de la source « navires » et évaluer la contribution de cette source à la dégradation de la qualité de l'air de Marseille.

TABLE DES MATIERES

1 CAMPAGNE DE MESURES A HAUTE RESOLUTION TEMPORELLE 67
1.1 Choix des sites de mesures 67
1.2 Déploiement instrumental et assurance qualité 69
1.3 Élaboration de bases de données 71

2 FACTEURS D'EMISSION 73
2.1 Identification des panaches 73
2.2 Calcul des facteurs d'émission pour chaque panache 76
2.3 Analyse statistique des facteurs d'émission 78
2.3.1 Représentation graphique des distributions 78
2.3.2 Tests statistiques 79

3 MODELE « POSITIVE MATRIX FACTORISATION » 80
3.1 Paramétrisation du modèle PMF 81
3.1.1 Sélection des substances prises en compte 81
3.1.2 Matrice de concentrations 82
3.1.3 Matrice d'incertitudes 82
3.2 Détermination de la solution optimale du modèle PMF 83
3.2.1 Détermination du nombre de facteurs 83
3.2.2 Réduction de l'ambiguïté rotationnelle 84
3.2.3 Estimation de l'incertitude statistique 84

1 Campagne de mesures à haute résolution temporelle

La caractérisation des émissions du trafic maritime, basée sur une approche orientée récepteur, a été effectuée à l'aide d'observations à haute résolution temporelle depuis des sites implantés autour de la zone portuaire durant la période estivale, lorsque le trafic est le plus intense (CHAPITRE I.3.2.1). Les sections suivantes précisent les choix méthodologiques adoptés pour **cette campagne de mesures menée entre le 1 et le 30 juin 2021.**

1.1 Choix des sites de mesures

La stratégie expérimentale repose sur une campagne d'observation menée simultanément sur plusieurs sites : deux sites dans la zone portuaire et un site en zone urbaine.

Étant donné la complexité des dynamiques atmosphériques locales (CHAPITRE I.3.1 et 3.2.2), la présence de nombreuses sources de pollution (co-activités du port, autoroutes, etc.) et les contraintes techniques (accessibilité, alimentation électrique), des études préliminaires ont été nécessaires pour sélectionner les emplacements des sites de mesures, notamment dans la zone portuaire. Ces travaux ont inclus l'identification des principales zones d'émissions des navires du port, l'analyse des conditions météorologiques locales et la réalisation de campagnes exploratoires pour vérifier la faisabilité technique et limiter l'impact des co-activités. Les résultats de ces travaux, présentés en ANNEXE 2, ont été utilisés comme aide à la décision pour définir le plan d'échantillonnage de la campagne.

La localisation des sites retenus (Figure II.1) est le fruit d'un compromis entre le positionnement idéal, les restrictions d'accès à certains espaces portuaires et les exigences techniques. Les sites de la zone portuaire ont été définis de façon à : (i) se situer au plus près des émissions des navires ; (ii) minimiser l'influence des autres sources ; (iii) maximiser la probabilité d'être sous le vent des panaches des navires et (iv) capter des panaches représentatifs de la diversité des navires accédant au port de Marseille.

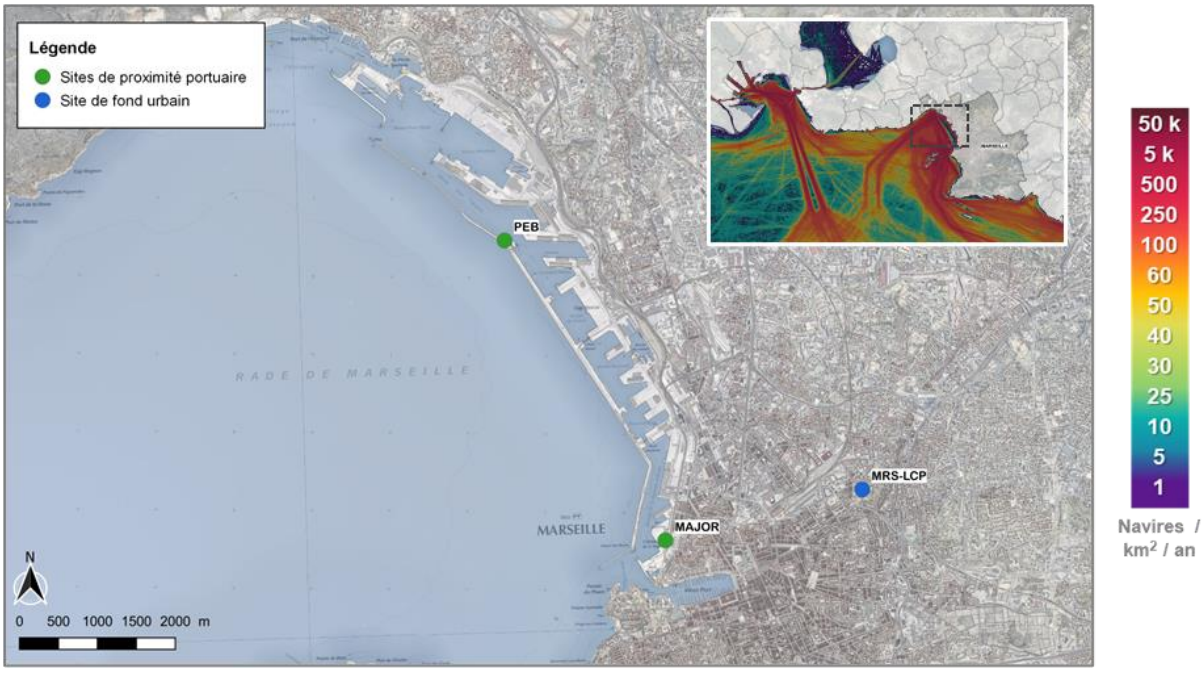


Figure II.1 Localisation des sites de mesures de la campagne. L'encart rappelle la densité du trafic maritime à plus grande échelle (MarineTraffic, 2022).

Le site « Phares et Balises » (PEB) a été choisi afin de caractériser les émissions des navires accédant au port par la passe Nord. Il est implanté sur la digue du large au sein du site du service « Phares et Balises » (43° 20' 6.89" N ; 5° 20' 21.76" E ; 5 m d'altitude) à 150 m de la voie d'accès au port par la passe Nord, à moins de 700 m au sud-est des terminaux croisières, à 1 200 m au sud du terminal conteneurs et à environ 800 m au nord-ouest des quais des ferries à destination de la Corse.

Le site « La Major » (MAJOR) a été retenu de façon à caractériser les émissions des navires accédant au port par la passe Sud. Il est implanté face à la cathédrale la Major le long du quai de la Joliette, principal axe routier d'accès au port (43° 18' 0.51" N ; 5° 21' 48.01" E ; 5 m d'altitude) à 250 m de la voie d'accès au port par la passe Sud, mais également à moins de 200 m au nord-est de la gare croisière J4 (indiquée en Figure A.1), à 150 m à l'est des quais des ferries à destination de la Corse et environ 350 m au sud-est des quais des navires en provenance et à destination de l'Afrique du Nord.

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

L'environnement de ces 3 sites est illustré en Figure II.2.



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

1.2 Déploiement instrumental et assurance qualité

Lors de cette campagne, près de 40 instruments ont été déployés ou utilisés sur les différents sites de mesures afin de caractériser la composition physico-chimique des gaz et des particules émis par les navires. Des lignes d'échantillonnage individuelles ont été utilisées pour la plupart des instruments avec une prise d'air à environ 4 mètres au-dessus du sol.

Le Tableau II.1 liste l'ensemble des instruments exploités dans le cadre de cette thèse. Leur principe de fonctionnement, leurs spécifications techniques (débit, limites de détection, incertitudes) ainsi que les contrôles de qualité (calibration, contrôle des débits, des blancs ou des zéros) effectués pour garantir la fiabilité et la précision des résultats sont détaillés en ANNEXE 3.

En complément de ces contrôles qualité, des inter-comparaisons entre différents analyseurs ont été réalisées au cours de la campagne de mesures ou en dehors de celle-ci pour des raisons logistiques. Ces inter-comparaisons permettent de détecter d'éventuels dysfonctionnements des instruments, d'évaluer le recouvrement entre les techniques complémentaires et de tenir compte de biais potentiels lors de l'interprétation des résultats. Ces éléments sont présentés en ANNEXE 4.

La Figure II.3 illustre l'ensemble du dispositif installé sur le site « Phares et Balises ».



Figure II.3 Photographies des instruments déployés dans le camion laboratoire mobile Massalya sur le site « Phares et Balises » (PEB) lors de la campagne de mesures.

Tableau II.1 Instrumentation exploitée lors de la campagne de mesures et exploitée dans la thèse.

	Quantité mesurée	Instrument	Gamme de taille	PEB (1)	MAJOR (1)	MRS-LCP (1)
PHASE PARTICULAIRE	**Nombre de particules (PN)** Concentration en nombre	CPC TSI 3776 (TSI)	2.5 nm – 3 µm(2)	1 s		
		Envi CPC 200 (PALAS)(6)	7 nm – 2.5 µm(2)		1 s	
		FIDAS 200	180 nm – 18 µm(2)			1 min
	Distribution granulométrique des particules Concentration en nombre	SMPS 3936 (CPC 3775 – Classifier 3080 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 660 nm(3)	2 min		
		SMPS 3936 (CPC 3776 – Classifier 3080 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 660 nm(3)		2 min	
		SMPS 3938 (CPC 3752 – Classifier 3082 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 720 nm(3)			5 min
		OPC model 1.109 (Grimm Aerosol Technik)	0.25 µm – 32 µm(4)	1 min	1 min	
	Masse de particules (PM) Concentration en masse	FIDAS 200	1 – 2.5 – 10 µm(4)			1 min
		BAM 1020	2.5 µm(2)		1 h	
		OPC model 1.109 (Grimm Aerosol Technik)	1 – 2.5 – 10 µm(4)	1 min	1 min	
	Black Carbon (BC) Concentration en masse	MAAP 5012 (ThermoFisher)(5)	<1 µm(2)	1 min		
		AE33 (Aerosol Magee Scientific)(5)	<1 µm(2)		1 min	5 min
	Composition chimique non réfractaire (OA, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-) Concentration en masse	HR-ToF-AMS, (Aerodyne Research)(5)	30 nm – 600 nm(2)	30 s		
		ToF-ACSM Aerodyne(5)	< 1 µm(2)			15 min
	Composition en métaux Concentration en masse	Xact 625i (Cooper Environmental)(5)	<1 µm(2)	30 min		2 h
PHASE GAZEUSE	**COVNM** Concentration gazeuse	PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon Analytik)(7)	n/a	10 s		
	Dioxyde de soufre (SO_2) Concentration gazeuse	AF22 (Environnement SA)(8)	n/a	10 s		
		100E (Teledyne API(8)	n/a		10 s	10 s
	Oxydes d'azote (NO_X, NO, NO_2) Concentration gazeuse	200E (Teledyne API)(8)	n/a	10 s	10 s	
		Serinus 40– Ecotech(8)	n/a			10 s
	Ozone (O_3) Concentration gazeuse	400E (Teledyne API)(8)	n/a	10 s	10 s	
		Serinus 10 – Ecotech(8)	n/a			10 s
	CO_2, CO, CH_4 Concentration gazeuse	G2401 (PICARRO)(9)	n/a	5 s	5 s	5 s
	Ammoniac (NH_3) Concentration gazeuse	G2103 (PICARRO)(8)	n/a	5 s		
AUTRES DONNÉES	**Données météorologiques** Vitesse de vents (ws), direction de vents (wd), Température (T)	Station météo (2D)	n/a	1 min		
		Station météo (3D sonic)	n/a		10 s	10 s

(1) Les colonnes indiquent sur quel site et à quelle résolution temporelle les instruments ont été utilisés ; (2) diamètre aérodynamique ; (3) diamètre de mobilité électrique ; (4) diamètre optique ; (5) équipé d'une tête de prélèvement PM_1 ; (6) équipé d'une tête de prélèvement $PM_{2.5}$; (7) équipé d'un tube en silcosteel de 1/16 " ; (8) équipé d'un tube en PTFE de 1/4 " ; (9) équipé d'un tube en Synflex de 1/4 ". Le terme « n/a » signifie « non applicable ».

1.3 Élaboration de bases de données

Une fois les données acquises, un travail de post-traitement et de validation des données a été effectué. Pour la validation des données, une procédure, constituée de 2 étapes, a été appliquée :

- Étape 1 : Validation technique des données
  Le contrôle des paramètres internes des différents analyseurs permet de repérer les anomalies liées à un dysfonctionnement instrumental. Ainsi, les données « hors gammes », les données présentant un « défaut instrumental » (e.g. arrêt intempestif d'une pompe ou mise en défaut d'une source lumineuse) sont supprimées. Les données acquises pendant une intervention technique (maintenance, calibration, zéro), nécessaire au bon fonctionnement de l'instrument et réalisée automatiquement ou manuellement, sont également invalidées.
- Étape 2 : Validation croisée des données
  Le croisement des données des différents analyseurs a permis d'invalider les valeurs aberrantes correspondant à des pics électroniques souvent observés avant ou après un dysfonctionnement, une maintenance technique ou encore une relance de l'instrument.

Enfin, afin d'éviter des décalages de pics entre les analyseurs, une synchronisation des données a été réalisée. En effet, même si les horloges des PC étaient quotidiennement synchronisées, des différences dans le temps de réponse des différents instruments utilisés ont été observées. La méthodologie générale de ce travail est représentée schématiquement en Figure II.4.

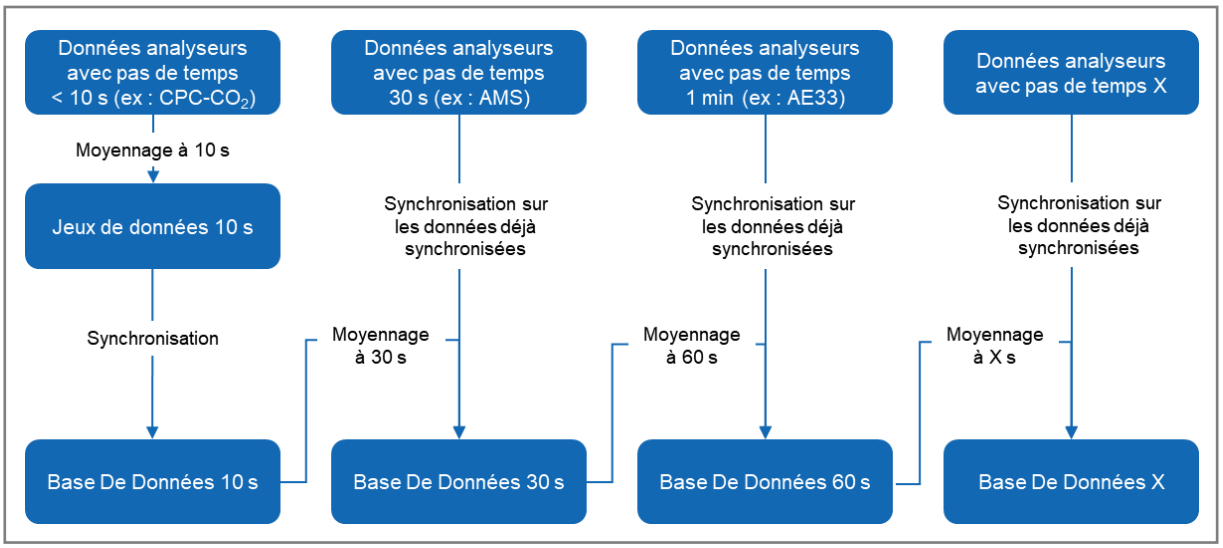


Figure II.4 Méthodologie de synchronisation des données employée dans le cadre de la campagne de mesures.

La synchronisation est effectuée en déterminant le décalage (lag) permettant d'obtenir la meilleure corrélation et la meilleure covariance entre les séries temporelles de chaque polluant avec un polluant de référence. Dans le cadre de cette étude, le polluant de référence choisi est le nombre de particules mesuré par le CPC (analyseur avec le pas de temps le plus bas — 1 seconde —). Les horloges des PC ayant été synchronisées tous les jours, les lags ont été déterminés pour l'ensemble de la campagne. Pour ce faire, la fonction ccf() du logiciel R a été employée (R Core Team, 2022). Cette fonction étudie la corrélation et la covariance entre deux séries de données y(t+k) et x(t) en faisant varier le facteur k (c.-à-d. en décalant les données de k points). Le facteur k donnant lieu à la meilleure covariance et corrélation correspond au décalage de la série de données y par rapport à la série x. Les données des différents polluants sont ensuite décalées de k points. À titre d'exemple pour les NO_X, le facteur k

donnant lieu à la meilleure covariance est de 4. Le pas de temps de cette série de données étant de 10 s, les données de NO_X ont toutes été décalées de -40 s (ce qui correspond au temps de réponse de l'analyseur de NO_X (+40 s)).

Au total, 9 bases de données ont été élaborées pour correspondre aux différents pas de temps de mesures des différents analyseurs déployés lors de la campagne : 10 s, 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min et 120 min.

PUBLICATION

Six de ces bases de données ont été publiées pour être mises à la disposition de la communauté scientifique (Le Berre et al., 2024).

Dans le cadre de la présente thèse, les bases de données avec les pas de temps les plus fins (inférieurs à 5 minutes) sont destinées à la détermination du ou des profil(s) d'émissions « navires » et notamment aux calculs des facteurs d'émission (voir CHAPITRE IV) alors que les pas de temps plus élevés (supérieurs à 15 minutes) sont destinés à la comparaison avec le site MRS-LCP (observatoire de la qualité de l'air de Marseille Longchamp), situé en plein cœur de la ville (voir CHAPITRE III).

La base de données « 30 min », correspondant au pas de temps de l'analyseur en ligne de métaux installé sur le site PEB, est spécifiquement dédiée à la détermination de profil(s) d'émission métaux de la source « navires » (voir CHAPITRE V.1) alors que la base « 120 min » (pas de temps de l'analyseur de métaux en ligne du site MRS-LCP) est consacrée à l'estimation de la contribution des émissions maritimes à la dégradation de la qualité de l'air de la ville de Marseille (voir CHAPITRE V.2)

2 Facteurs d'émission

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

2.1 Identification des panaches

Dans le cadre de mesures environnementales comme celles réalisées dans ce projet, l'étape clé préalable à la caractérisation physique et chimique des émissions des navires est l'identification des panaches de navires. Cette étape consiste à ne sélectionner que les pics de pollution provenant de navires en croisant les données de mesures avec les données météorologiques et les données de suivi des navires (données AIS) (Ausmeel et al., 2019; Eger et al., 2023; Krause et al., 2023).

Les données météorologiques ont été recueillies directement lors de la campagne de mesures, tandis que les données AIS, indispensable à cette analyse, ont été acquises commercialement auprès de MarineTraffic (2022). Ces données AIS contiennent la localisation de tous les navires présents dans une zone de 10 km x 10 km autour du port de Marseille pendant la campagne de mesures, à un pas de temps d'environ 5 minutes. La base de données AIS contient au total 326 590 enregistrements, incluant les informations suivantes : le numéro d'identification du navire (MMSI *Maritime Mobile Service Identity*), sa position (latitude et longitude), la date et l'heure, les angles de cap et de route, sa vitesse, ainsi que les derniers et prochains ports visités.

Afin de garantir la qualité de ces données, plusieurs étapes de traitement ont été effectuées : i) le jeu de données a été prétraité pour exclure les bateaux à voile et les bateaux de plaisance ; ii) les redondances et le bruit ont été supprimés à l'aide de l'outil PyVT développé par Li et al., (2023) ; iii) les trajectoires ont été interpolées à un pas de temps de 90 secondes avec ce même outil pour corriger les anomalies et récupérer les données manquantes ; et iv) les données ont été croisées avec les informations d'arrivées et de départs fournies par le GPMM. Des informations supplémentaires, telles que le nom des navires, leur catégorie, l'année de construction du navire, ainsi que la puissance des moteurs (en kW), ont été récupérées à partir des MMSI fournis dans la base de données.

Une fois ces étapes complétées, un algorithme a été développé et implémenté en Python afin d'exploiter les données et d'identifier les panaches de navires. Les étapes et critères utilisés dans cet algorithme sont détaillés ci-après :

1. **Pré-sélection des panaches à l'aide de quatre traceurs des émissions des navires (CO_2, NO_X, BC, PN) et de l'O_3.**
   i. Estimation du bruit de fond atmosphérique pour chacun des cinq polluants sélectionnés à l'aide d'un filtre passe-bas (médiane glissante sur une fenêtre de 60 minutes). Ce filtre passe-bas décrit la variabilité des concentrations de fond due aux processus physico-chimiques atmosphériques et au transport régional des polluants, mais exclut la variation à court terme causée par le passage des navires (Krause et al., 2023) (Figure II.5.a).
   ii. Soustraction du bruit de fond précédemment calculé du signal brut pour chacun des cinq polluants sélectionnés (Figure II.5.b).

iii. Sélection des pics pour lesquels les variations de concentration sont supérieures à 3 fois la moyenne des écarts-types glissants du bruit de fond (fenêtre de 60 minutes). Cette variation peut être négative (cas de l'O_3 qui est consommé dans le panache) ou positive (pour les autres espèces) (Figure II.5.c).

iv. Les panaches pour lesquels un pic a été identifié pour au moins 3 des 5 polluants sélectionnés ont été retenus (70 % des polluants mesurés en l'absence occasionnelle de mesures pour un ou plusieurs polluants) (Figure II.5.d).

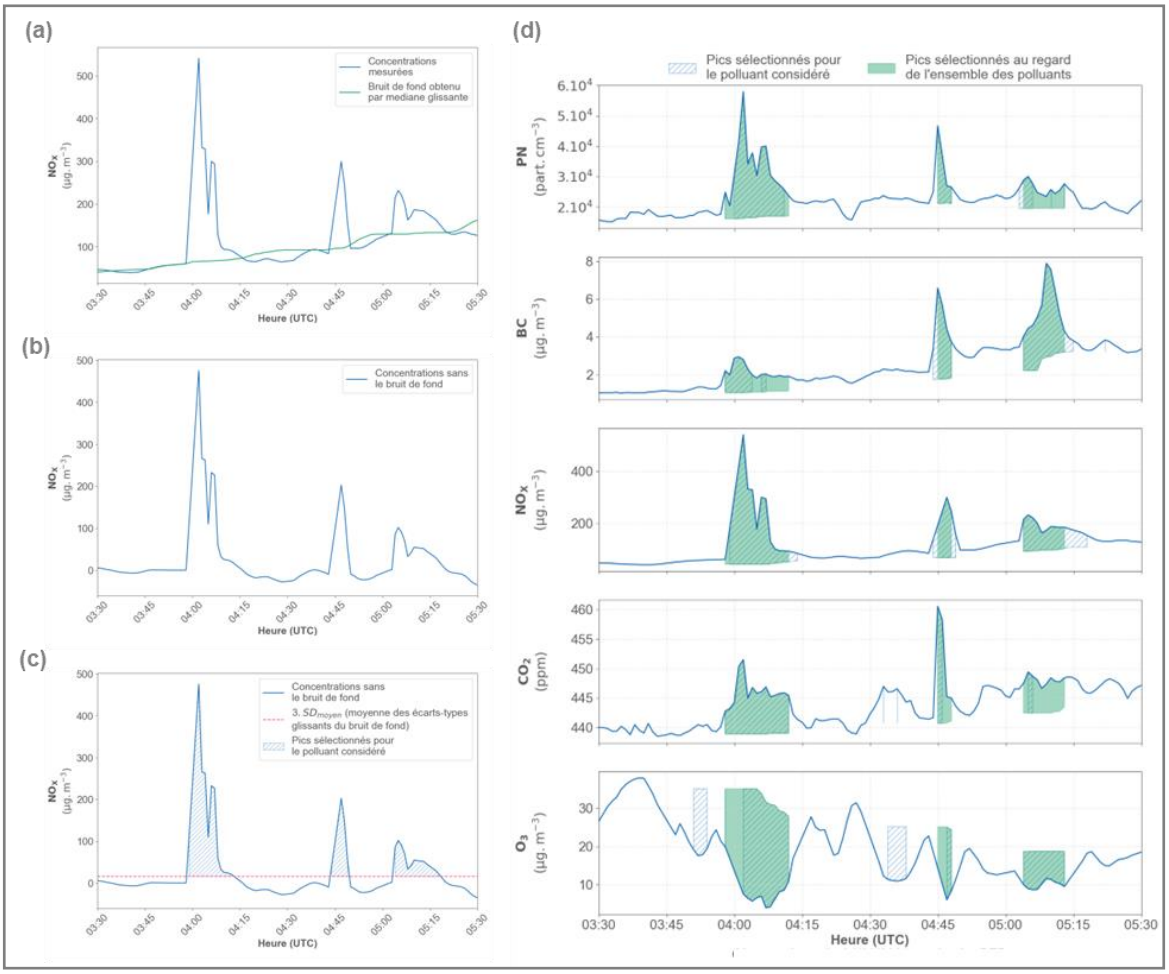


Figure II.5 Illustration des étapes de pré-sélection des panaches à l'aide de quatre traceurs des émissions des navires (CO_2, NO_X, BC, PN) et de l'O_3 – illustration basée sur les mesures réalisées le 04/06/2021 entre 3 h 30 et 5 h 30 sur le site PEB.

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

Pour chaque panache présélectionné lors de la précédente étape, l'emplacement des navires et les données relatives à leur mouvement ont été croisés avec la vitesse et la direction du vent, afin de définir si le panache pouvait être positivement attribué aux navires selon la méthodologie décrite en Figure II.6. L'étape i concerne spécifiquement les cas de la faible vitesse du vent. Pour une vitesse de vent inférieure à 1.5 $m.s^{-1}$, la dispersion induite par la diffusion peut être importante par rapport à la dispersion induite par l'advection (Arya, 1995; Jeong et al., 2013; Rakesh et al., 2019). Dans ces conditions, il est possible de capter le panache d'un navire lorsqu'il passe à proximité de la station

(Figure II.7.a). Les étapes ii à v s'appuient sur la création de cônes de dispersion à partir de la position des navires et de la direction du vent (étapes ii et iv pour les navires en mouvement dans le port et étapes iii et v pour les navires à quai) (Figure II.7.b). La direction du vent utilisée pour ces cônes est la moyenne des directions du vent à plus ou moins 15 degrés mesurées sur le site de mesures pendant la durée du panache.

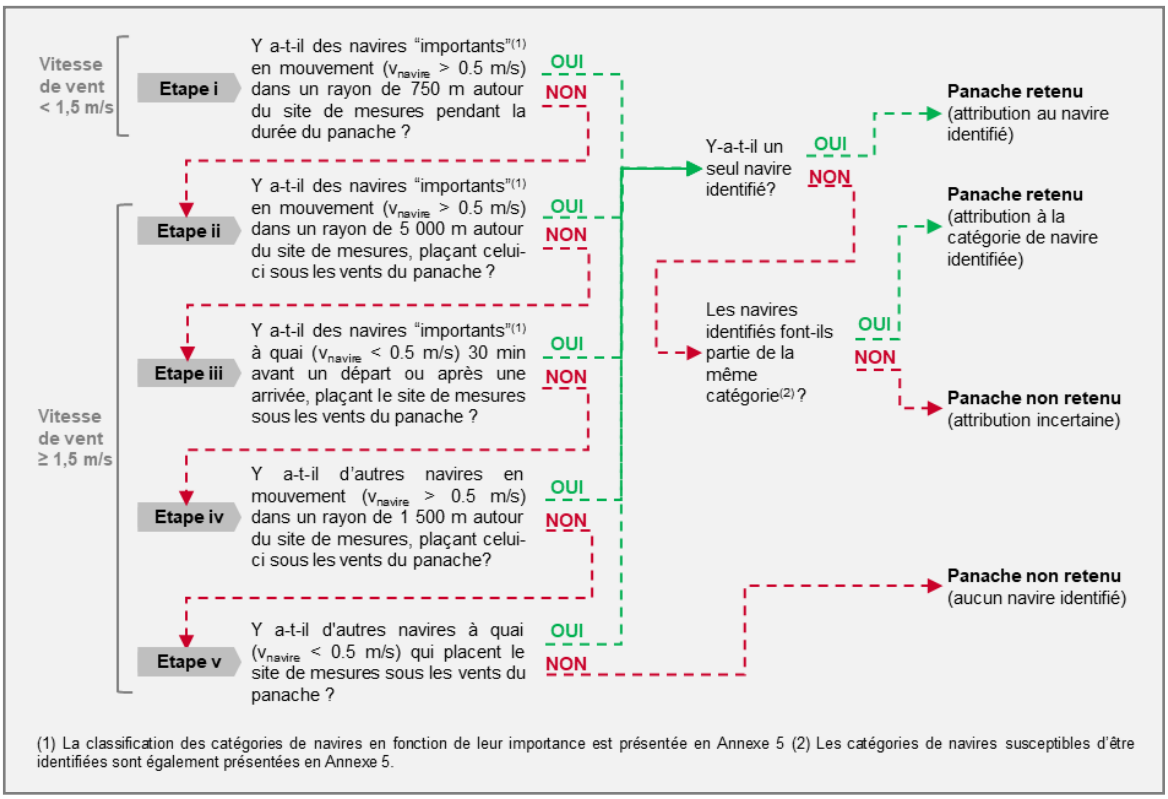


Figure II.6 Représentation schématique de la méthodologie employée pour sélectionner les panaches positivement attribués aux navires.

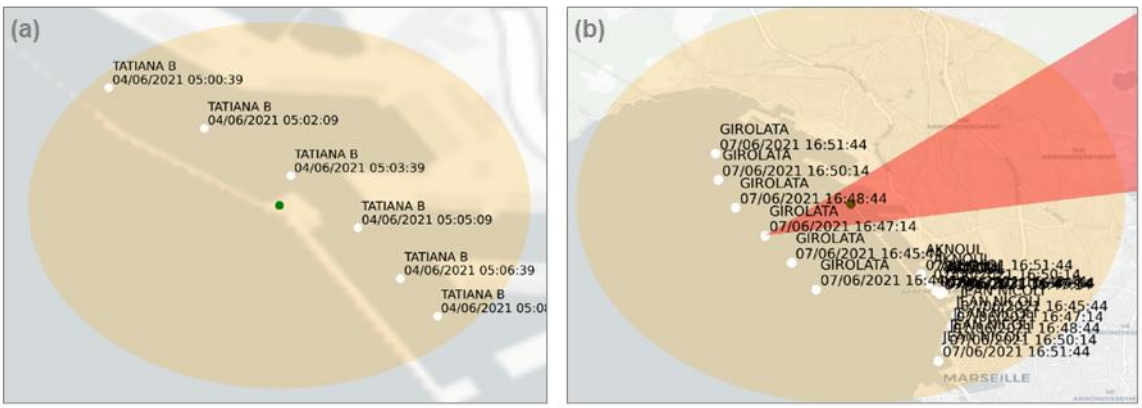


Figure II.7 Illustration des étapes de sélection des panaches pouvant être positivement attribués à un seul navire ou à une seule catégorie de navires sur le site PEB.

3. **Dans une dernière étape, un réglage fin de la base de données a été réalisé, avec les critères supplémentaires suivants :**
   i. Les panaches qui n'ont pas pu être individualisés par un retour à la ligne de base ont été supprimés.
   ii. Les panaches d'une durée inférieure à 1 minute n'ont pas été pris en compte.
   iii. Les panaches dont le temps de séjour était supérieur à 30 minutes ont été supprimés en raison de l'incertitude de leur attribution. (le temps de séjours ayant été estimé à partir de la vitesse moyenne du vent pendant la durée du panache et de la distance entre le site de mesures et le navire identifié).
   iv. Certains panaches (12 %) provenant de nombreux bateaux de plaisance et de navettes de passagers arrivant ou quittant le Vieux-Port (localisés sur la Figure A.1) ont été enregistrés manuellement dans la base de données lors de conditions de vent de sud-ouest qui plaçaient la station MAJOR sous le vent de ces émissions, et ce malgré l'impossibilité de distinguer les panaches individuellement.

2.2 Calcul des facteurs d'émission pour chaque panache

Pour chaque panache attribué à un seul navire ou à une catégorie de navires (voir CHAPITRE II.2.1), le facteur d'émission de chaque polluant X (EF_X), exprimé en grammes ou en nombre de particules par kilogramme de carburant utilisé, a été calculé à partir l'équation (II-1) (Diesch et al., 2013).

$$EF_X = \frac{\int_S^E [X] \, dt}{\left(\int_S^E [CO_2] \, dt\right) . \frac{M_C}{M_{CO_2}}} . w_c \qquad \text{Eq. (II-1)}$$

Où w_c représente la fraction massique de carbone dans le carburant utilisé (fixé à 0.865 $kgC.(kg_{fuel})^{-1}$ (Celik et al., 2020; Diesch et al., 2013; Ježek et al., 2015)) ; M_C/M_{CO_2} est la fraction massique de carbone dans le CO_2 ; $[X]$ la concentration en excès de la substance X considérée par rapport au bruit de fond et exprimée en $\mu g.m^{-3}$ pour les concentrations massiques et en 10^{12} $part.cm^{-3}$ pour les concentrations en nombre de particules ; $[CO_2]$ la concentration de CO_2 en excès exprimée en $mg.m^{-3}$; et les indices S et E désignent respectivement le début et la fin du panache étudié.

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

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

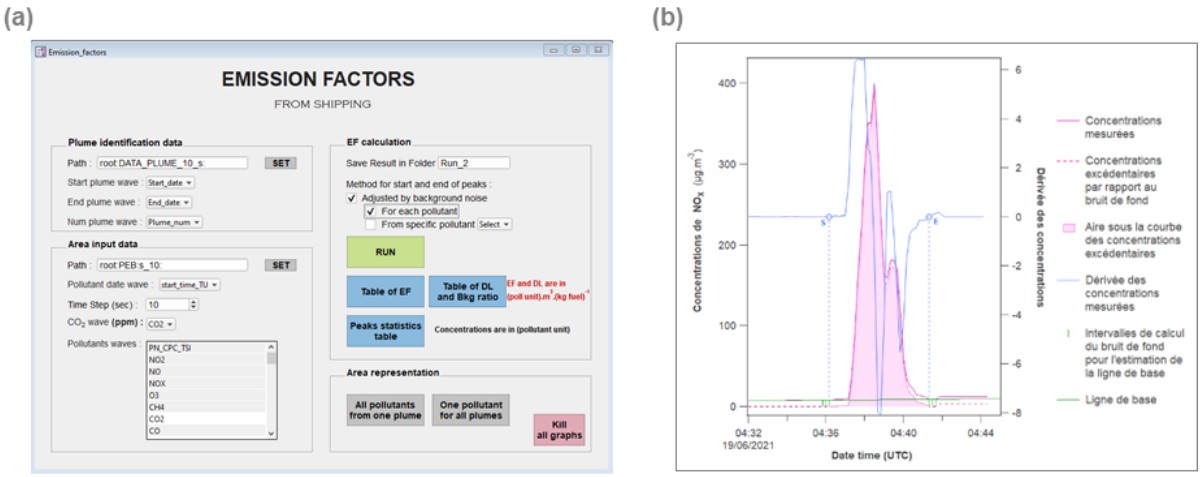


Figure II.8 Illustration de l'outil développé pour le calcul des facteurs d'émission. (a) Illustration de l'interface (b) Illustration de la méthodologie employée pour quantifier les concentrations excédentaires de NO d'un panache identifié le 19/06/2024 entre 4 h 30 et 4 h 45 sur le site PEB.

De plus, les distributions granulométriques des particules dans les panaches des navires ont été calculées en appliquant la même méthode aux diverses classes de taille de l'analyseur SMPS, allant de 15 à 660 nm. Cependant, étant donné la résolution temporelle de l'analyseur SMPS (2 min : temps nécessaire pour balayer toutes les classes de particules étudiées), des précautions additionnelles ont été adoptées dans le calcul des facteurs d'émission :

- Les heures de début et de fin permettant de définir le panache et les intervalles du bruit de fond ont été fixées de manière identique pour toutes les classes de taille, sur la base de celles définies pour l'analyseur CPC. En effet, l'analyseur CPC compte le nombre total de particules, quelle que soit leur taille, et offre une résolution temporelle plus précise (10 secondes).
- Comme la durée du panache peut approcher les 2 minutes de balayage du SMPS, des contrôles supplémentaires ont été effectués. Pour chaque panache, le nombre total de particules mesuré par le SMPS et le CPC a été comparé. Seuls les panaches dont le coefficient de corrélation de Pearson était supérieur à 0.7 ont été retenus pour l'analyse.

L'emploi de la méthodologie décrite dans cette section permet d'estimer les facteurs d'émission pour chacun des polluants mesurés durant la campagne de mesures présentée au CHAPITRE II.1 et ainsi de caractériser la composition chimique et physique des émissions générées par le trafic maritime via l'élaboration de profil d'émission intégrant l'ensemble des polluants.

2.3 Analyse statistique des facteurs d'émission

Les distributions des facteurs d'émission (EF) ont été analysées à l'aide de statistiques descriptives robustes et de tests d'hypothèses appropriés et choisis en fonction des propriétés statistiques observées.

2.3.1 Représentation graphique des distributions

Les distributions des EF seront représentées à l'aide de diagrammes de Tukey, également appelés diagramme en boite (*boxplots*), qui permettent de visualiser la dispersion, la tendance centrale et les valeurs extrêmes sans supposer de forme particulière pour la distribution.

Sur chaque diagramme (Figure II.9), les éléments suivants seront représentés :

- une boite colorée représentant l'intervalle interquartile, compris entre le 25e percentile (P25) et le 75e percentile (P75) ;
- une barre d'erreur verticale symbolisant l'intervalle compris entre le 10e percentile (P10) et le 90e percentile (P90) ;
- une ligne horizontale noire marquant la médiane,
- un cercle blanc représentant la moyenne ;
- des points gris, correspondant aux valeurs extrêmes, situées en dehors de l'intervalle P10–P90.

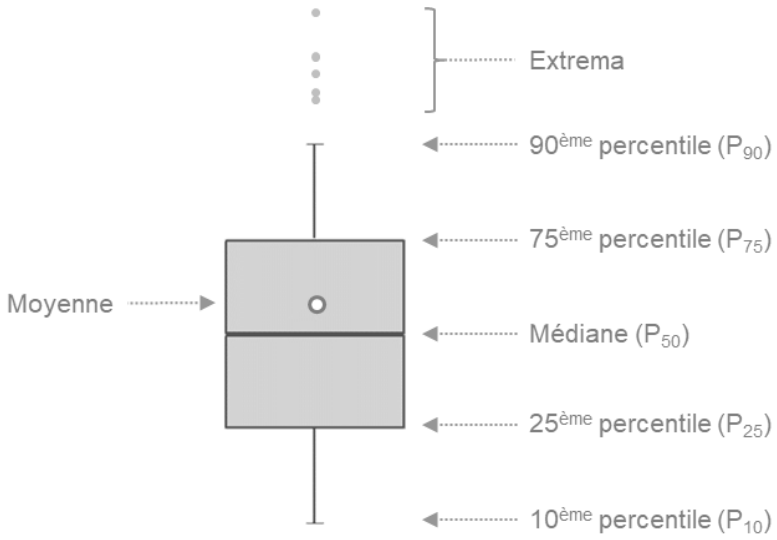


Figure II.9 Illustration d'un diagramme de Tukey (ou diagramme en boite).

2.3.2 Tests statistiques

Afin d'évaluer l'influence de différents paramètres (comme la catégorie de navire ou la phase opérationnelle) sur les facteurs d'émission (EF), des comparaisons statistiques entre groupes ont été réalisées. Le choix des tests repose sur plusieurs hypothèses concernant les données, notamment la normalité de leurs distributions.

La normalité des distributions des EF a donc été vérifiée pour chaque polluant à l'aide du test de Shapiro-Wilk (Shapiro and Wilk, 1965), particulièrement adapté aux échantillons de taille modérée, comme ceux de cette étude ($n < 350$). Ce test repose sur l'hypothèse nulle (H_0) selon laquelle les données suivent une loi normale. Cette hypothèse est rejetée lorsque la p-value est inférieure au seuil de significativité α, fixé ici à 0.05.

Pour l'ensemble des EF des différents polluants étudiés, les résultats ont systématiquement conduit au rejet de l'hypothèse de normalité (p-value < 0.05).

En conséquence, deux décisions méthodologiques ont été prises :

(1) Les distributions des EF seront décrites sous la forme médiane [P25–P75], afin de représenter la tendance centrale tout en limitant la sensibilité aux valeurs extrêmes ;

(2) Les comparaisons entre groupes seront réalisées à l'aide de tests non paramétriques, qui ne reposent pas sur l'hypothèse de normalité.

Les évaluations de la significativité des écarts entre groupes ont été réalisées à l'aide du test de Kruskal-Wallis, une alternative non paramétrique à l'ANOVA unidirectionnelle, fondée sur le classement global des observations (Anastasopolos et al., 2023b; Borge et al., 2022; Marmett et al., 2023). Lorsque ce test indiquait une différence globale significative ($p < 0.05$), des comparaisons post-hoc deux à deux ont été menées à l'aide du test de Dunn, avec correction de Bonferroni pour tenir compte du risque lié aux comparaisons multiples. Cette approche permet d'identifier les paires de groupes présentant des écarts significatifs de tendance centrale.

3 Modèle « Positive Matrix Factorisation »

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Q = \sum_{i} \sum_{j} \left(\frac{E_{i,t}}{\sigma_{i,t}} \right)^2 \qquad \text{Eq. (II-4)}$$

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

Une des difficultés inhérentes au modèle PMF est qu'il n'existe pas de solution unique pour un même minimum de la quantité Q. En effet, pour un même nombre de facteurs p, des divergences dans les profils de sources modélisés peuvent modifier leur contribution à la masse totale, et pourtant produire des solutions mathématiquement valides (Paatero et al., 2002). Cet inconvénient est nommé ambiguïté rotationnelle. L'application de la contrainte de non-négativité permet de réduire cette ambiguïté rotationnelle, mais un très grand nombre de solutions peut exister sans enfreindre cette contrainte. Une

méthode pour contrôler ces rotations est de contraindre la solution avec des informations sur les profils chimiques des facteurs ou leurs évolutions temporelles. Cela consiste à appliquer des contraintes aux matrices $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$, en forçant par exemple certaines espèces chimiques d'un facteur à une valeur de 0, un facteur avec un profil de source de référence ou encore en forçant l'évolution temporelle d'un facteur avec une variable externe. Les solveurs PMF « Multilinear Engine » (ME) ont été développés dans cet objectif (Amato et al., 2009; Amato and Hopke, 2012; Paatero, 1999; Paatero and Hopke, 2009). La dernière version de ces solveurs nommée ME-2 permet d'appliquer ces contraintes avec une approche « a-value » (Canonaco et al., 2013; Lanz et al., 2008; Paatero and Hopke, 2009; Rai et al., 2020b, a) définie par les équations (II-5) et (II-6). Cette approche consiste à contraindre les éléments de $G_{p,t}$ et $F_{p,i}$ en appliquant des profils de référence ou des séries temporelles connues avec un degré de liberté (défini par le scalaire a) pour lequel les résultats ($G'_{p,t}$ et $F'_{p,i}$) peuvent varier au cours des différentes itérations du modèle.

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

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

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

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

3.1 Paramétrisation du modèle PMF

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

3.1.1 Sélection des substances prises en compte

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

3.1.2 Matrice de concentrations

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

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

3.1.3 Matrice d'incertitudes

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

$$\sigma_{i,t} = \begin{cases} \frac{5}{6} \times DL_i & \text{si } X_{i,t} < DL_i \\ \sqrt{DL_i^2 + a_{i,t}^2} & \text{si } X_{i,t} > DL_i \end{cases} \qquad \text{Eq. (II-8)}$$

Si les incertitudes analytiques spécifiques à l'espèce i sont incertaines, ce qui est souvent le cas lorsque les concentrations sont proches de la DL_i, en particulier si la partie systématique de l'erreur (bruit de fond ou blanc) n'est pas prise en compte ou est mal estimée, il est recommandé d'appliquer une pondération supplémentaire à la matrice d'incertitudes basée sur le rapport signal sur bruit (S2N) (Paatero and Hopke, 2003; Visser et al., 2015a). Tous les points de la matrice de données pour lesquels le rapport signal/bruit (S/N) est inférieur à 1 sont pondérés en ajoutant une fonction de pénalité 1/S2N à l'erreur associée (Rai et al., 2020b; Visser et al., 2015b). La pondération peut être effectuée sur l'ensemble de la matrice ou par cellule de matrice dans le cas où certaines variables présentent des périodes avec des S/N faibles et d'autres élevées.

$$S2N = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} X_{i,t}^2 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \sigma_{i,t}^2} \qquad \text{Eq. (II-9)}$$

Avec $X_{i,t}$ la concentrations de l'espèce i à l'instant t, et $\sigma_{i,t}$ l'incertitude associée à la concentration de l'espèce i à l'instant t.

Les incertitudes analytiques étant également spécifiques au jeu de données, l'application ou non de cette pondération supplémentaire sera détaillée spécifiquement pour chaque modèle PMF déployé.

3.2 Détermination de la solution optimale du modèle PMF

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

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

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

3.2.1 Détermination du nombre de facteurs

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

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

- le ratio Q/Q_{exp} défini comme la fonction objet Q (Eq. (II-4)) normalisée par le degré de liberté de la solution du modèle (Q_{exp}) défini selon l'équation (II-10). Des variations importantes du ratio Q/Q_{exp} indiquent une diminution significative des résidus et une amélioration de la variabilité expliquée par le modèle. Dans le cas d'un faible nombre d'échantillons ou d'incertitudes sur les concentrations élevées, il arrive que Q soit plus petit que Q_{exp}. Dans ce cas, il est intéressant de regarder pour quel nombre de facteurs les courbes de Q et Q_{exp} se croisent.

$$Q_{exp} \approx i.t - p.(i + t) \qquad \text{Eq. (II-10)}$$

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

- La variation inexpliquée du modèle (UEV) définie selon l'équation (II-11) indique la quantité non expliquée par les facteurs de chaque espèce i (Canonaco et al., 2013). La UEV peut-être déclinée pour les données avec S2N>2 (UEV_{real}) ou pour les données bruitées (UEV_{noisy}). Selon (Canonaco et al., 2021), une espèce i peut être considérée comme expliquée si la UEV de cette espèce est inférieure à 25 %.

$$UEV_i = \frac{\sum_{t=1}^{t}(|E_{i,t}|/\sigma_{i,t})}{\sum_{t=1}^{t}\left(\sum_{p=1}^{p}(|G_{p,t}.F_{p,i}| + E_{i,t})/\sigma_{i,t}\right)} \qquad \text{Eq. (II-11)}$$

- La distribution des résidus ajustés afin de détecter une éventuelle sous-estimation ou surestimation systématique du modèle. Il est important de noter que Paatero and Hopke (2003) ont défini qu'une solution était fiable statistiquement lorsque les résidus ajustés étaient compris entre -0.3 et +0.3.

- La corrélation entre la somme totale des concentrations des espèces i mesurées et la somme totale des concentrations modélisées pour chaque pas de temps t. Plus le nombre de facteurs est grand plus cette corrélation est élevée, mais il est possible d'observer un plateau indiquant qu'un facteur supplémentaire améliore peu le résultat.

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

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

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

3.2.2 Réduction de l'ambiguïté rotationnelle

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

3.2.3 Estimation de l'incertitude statistique

Une fois la solution optimale déterminée, l'incertitude de la solution choisie est évaluée à l'aide d'une méthode d'analyse dite « bootstrap ». Cette méthode consiste à séparer la matrice de concentrations $X_{i,t}$ en plusieurs blocs réarrangés aléatoirement pour former une nouvelle matrice $X'_{i,t}$ et à effectuer un nouveau run sur cette nouvelle matrice. Ce rééchantillonnage perturbe les données d'entrée en incluant des copies de certains blocs tout en en excluant d'autres. Étant donné que ce bootstrap est appliqué à minima 100 fois, les variations dans la composition des facteurs et les variations de leur évolution temporelle, identifiées à travers l'ensemble des itérations, permettent d'estimer l'incertitude statistique.

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

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

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

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

CHAPITRE III.
Analyse descriptive de la campagne de mesures

Ce chapitre vise à donner une vue d'ensemble de la campagne menée entre le 1er et le 30 juin 2021, avec le soutien de l'ensemble des partenaires du projet PAREA (l'École des Mines de Douai, AtmoSud et le LCE), dans le but de caractériser les émissions atmosphériques liées aux activités maritimes dans la zone portuaire de Marseille. Il présente les données météorologiques relevées, les conditions de circulation des navires, ainsi que les dynamiques temporelles des concentrations et les impacts moyens du trafic maritime observés sur les différents sites de mesure. Enfin, il décrit en détail les panaches de navires détectés, qui serviront à caractériser la composition physico-chimique des émissions des navires dans le CHAPITRE IV.

CONTRIBUTION PERSONNELLE

Dans le cadre de cette campagne de mesures, j'ai participé activement à sa préparation et à son déploiement. J'ai pris en charge le post-traitement et la validation des données des analyseurs, à l'exception du PICARRO NH_3, du PTR-ToF-MS et du HR-ToF-AMS. J'ai également assuré la synchronisation et la consolidation des bases de données issues des différents instruments utilisés, ainsi que les interprétations et analyses présentées dans ce chapitre. De plus, j'ai conçu et développé l'algorithme de détection des panaches.

PUBLICATION

Les résultats présentés dans ce chapitre font partie d'une publication soumise à EGUsphere pour un "*measurement report*" dans *Atmospheric Chemistry and Physics* et sont en cours de révision (Le Berre et al., soumis).

TABLE DES MATIERES

1 CONDITIONS METEOROLOGIQUES OBSERVEES LORS DE LA CAMPAGNE 89

2 CONDITION DE CIRCULATION DES NAVIRES 91

3 CONCENTRATIONS MESUREES ET DYNAMIQUE TEMPORELLE.....93

4 PANACHES DE NAVIRES IDENTIFIES 100

1 Conditions météorologiques observées lors de la campagne

Les conditions météorologiques observées durant la campagne mettent de nouveau en évidence la complexité de la circulation des masses d'air sur la zone d'étude. La direction des vents varie considérablement dans la zone portuaire, en particulier lors des brises de terre et de mer, fréquentes à cette période de l'année (Figure III.1).



Figure III.1 Rose des vents pendant la campagne de mesures sur les trois sites (a) PEB, (b) MAJOR et (c) MRS-LCP.

L'analyse de la direction du vent pendant la campagne a permis d'estimer la probabilité que les sites de mesures soient sous le vent des principales zones d'émission des navires du port de Marseille (localisées dans la Figure A.1). En combinant toutes les zones, cette probabilité était de 35 % pour le site PEB, de 21 % pour MAJOR et de 26 % pour MRS-LCP. Les probabilités détaillées pour chaque zone sont présentées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 Probabilité des 3 sites de mesures d'être sous le vent des principales zones d'émissions des navires lors de la campagne de mesures intensives 2021.

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

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

- La probabilité du site PEB d'être exposé aux émissions des principales zones d'émissions du port est plus élevée que celle estimée à partir des données estivales 2017-2020 (35 % contre 30 %). La répartition des probabilités entre les principales zones d'émissions du port est néanmoins différente en raison de la plus faible présence de Mistral (vent de secteur Nord-Ouest) et de la présence de vents de secteur sud-est, habituellement peu rencontrés en été. Le site PEB a donc été moins de temps que prévu sous les vents des zones d'émissions des terminaux croisières et de l'accès au port par la passe nord (20 % lors de la campagne contre 25 % prévu). En contrepartie, il a plus été sous les vents des autres zones d'émissions situées au sud du site (15 % du temps lors de la campagne contre 4 % prévu).
- La probabilité du site MAJOR d'être exposé aux émissions des principales zones d'émissions du port est quant à elle plus faible que celle estimée à partir des données estivales 2017-2020 (21 % contre 33 %). La plus faible proportion de Mistral lors de la campagne n'a permis au site d'être sous les vents des autres zones d'émissions situées au nord du site que 8 % du temps (contre 18 % prévu).
- Le site MRS-LCP, situé à un peu moins de 3 km des quais sud du port et à 9 km des terminaux croisières au Nord, a de façon générale été plus fréquemment que prévu sous les vents des émissions du port (26 % du temps lors de la campagne contre 18 % prévu).

Les écarts entre les probabilités d'être sous le vent des émissions des navires, calculées pendant la campagne, et celles estimées pour les périodes estivales de 2017 à 2020, n'altèrent pas la qualité des mesures réalisées. Ils influencent uniquement la probabilité de capter un panache.

2 Condition de circulation des navires

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

En juin 2021, environ 800 arrivées et départs de navires ont été enregistrés par le GPMM ce qui correspond à une moyenne d'environ 30 navires par jour (Figure III.2). Ce décompte exclut les pilotines qui escortent systématiquement les navires depuis l'entrée du port jusqu'au poste d'amarrage et inversement ainsi que les bateaux de plaisance et les navettes de passagers qui accèdent principalement au Vieux-Port et aux ports de l'Estaque et des îles du Frioul (localisées sur la Figure A.1) situés en dehors du secteur du GPMM.

La majorité de ces navires était dédiée au transport de passagers (40 %, dont 35 % de ferries et 5 % de navires de croisière). Les cargos, consacrés au transport de marchandises, constituaient 25 % de l'activité, tandis que les remorqueurs et les pétroliers représentaient respectivement 20 % et 10 % des escales. Les autres navires, principalement destinés au sauvetage en mer, représentaient les 5 % restants. À noter que même si les navires de grandes croisières n'ont pas circulé en juin 2021, sept d'entre eux étaient maintenus à quai et effectuaient régulièrement des rotations à l'extérieur du port afin de faire tourner les moteurs.

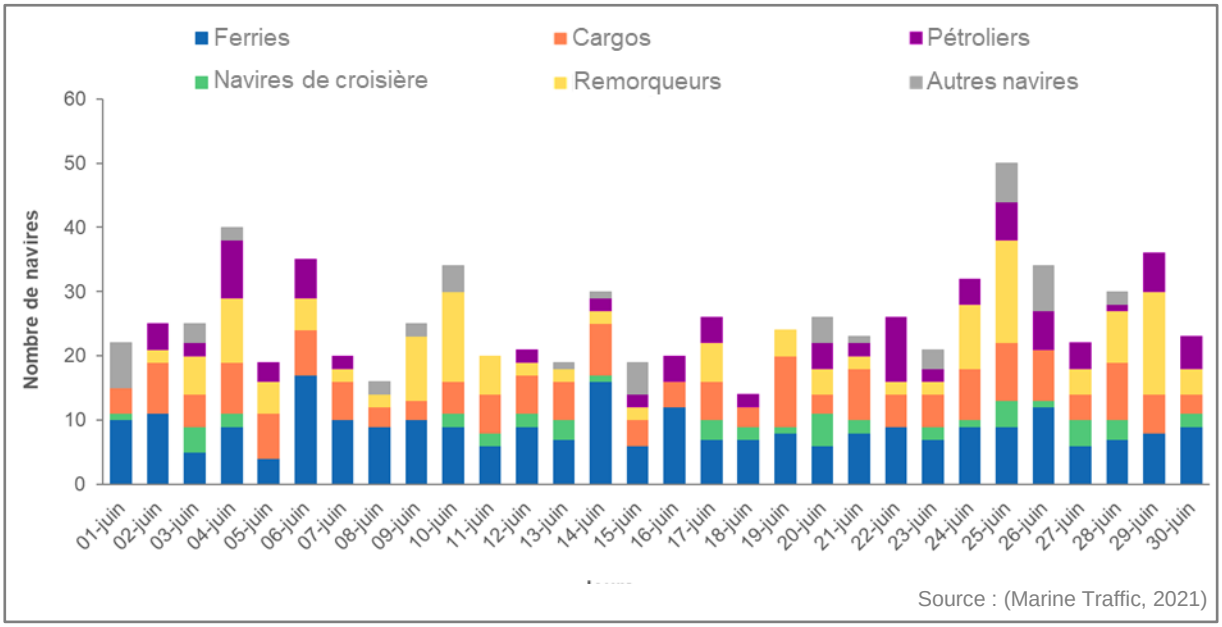


Figure III.2 Nombre cumulé de départs et d'arrivées de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de leur catégorie (à l'exclusion des pilotines, des bateaux de plaisance et des navettes de passagers).

En considérant l'ensemble des navires sans distinction de catégories, les arrivées se font principalement tôt dans la matinée (entre 4 h et 6 h UTC) alors que les départs s'effectuent surtout en fin de journée (entre 16 h et 18 h UTC).

Néanmoins, selon la catégorie de navires des disparités peuvent apparaître (Figure III.3). En effet :

- Pour les navires transportant des passagers :
  - Les arrivées de ferries s'effectuent essentiellement entre 4 h et 6 h UTC (près de 70 %) alors que les arrivées des navires de croisière s'étalent tout au long de la journée,
  - Les départs de ferries s'opèrent principalement entre 16 h et 18 h UTC (près de 80 %) alors que ceux des navires de croisière s'échelonnent comme les arrivées tout au long de la journée ;
- Pour les cargos, les arrivées et les départs s'opèrent de jour comme de nuit avec deux pics respectifs :
  - Le matin entre 03:00 et 07:00 UTC pour les arrivées (près de 50 %),
  - En fin de journée entre 15 h et 19 h UTC pour les départs (près de 50 %) ;
- Pour les remorqueurs, les arrivées et les départs sont répartis de façon homogène de jour comme de nuit ;
- Pour les pétroliers, les arrivées se font essentiellement le matin entre 4 h et 9 h UTC (~60 %) et les départs entre 10 h et 18 h UTC (~75 %) ;
- Les autres navires majoritairement destinés au sauvetage en mer opèrent principalement de jour entre 4 h et 15 h UTC (~95 %) sans distinction entre arrivée et départ.

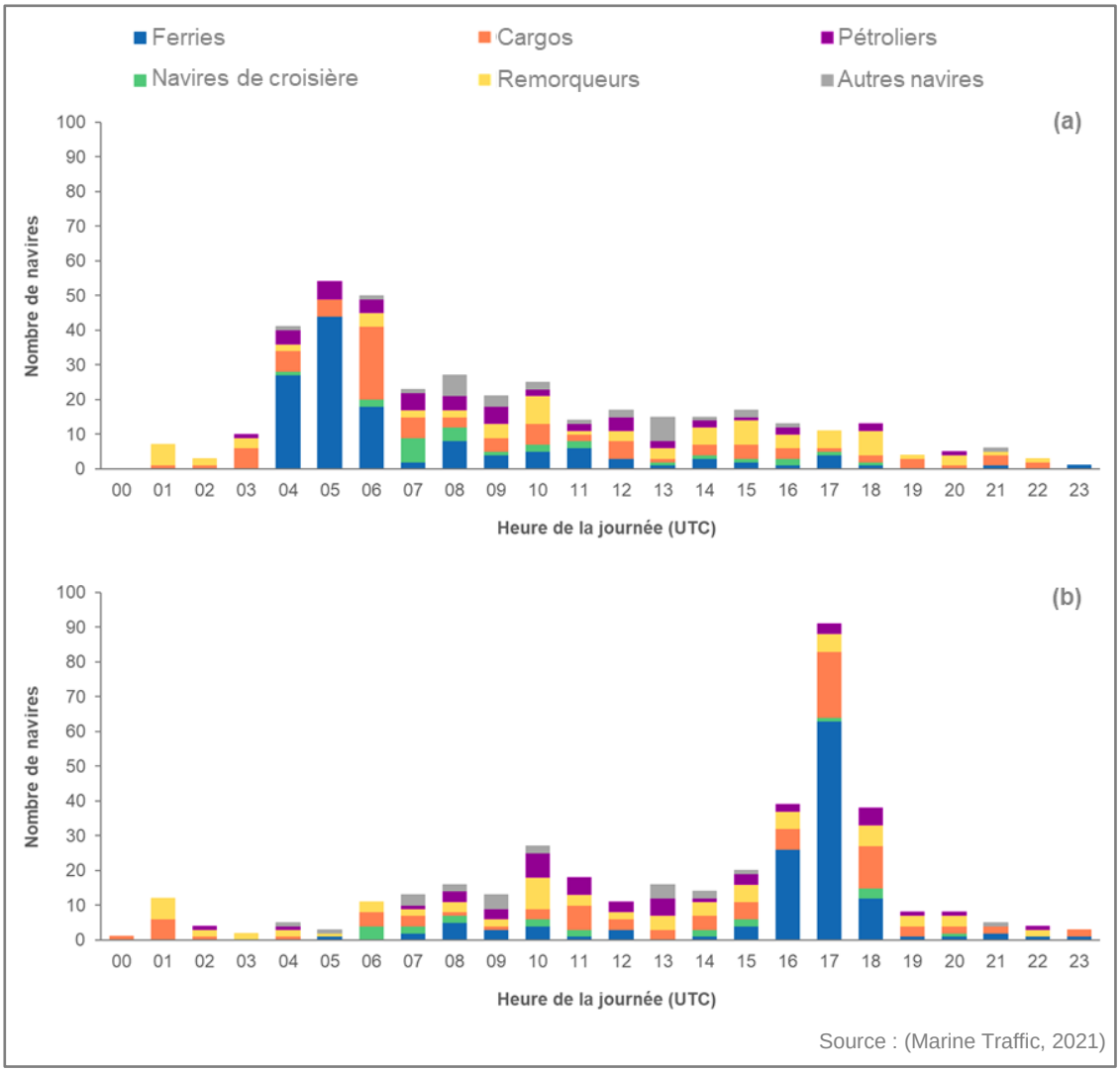


Figure III.3 Nombre cumulé d'arrivées (a) et de départs (b) de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de l'heure de la journée et de leur catégorie (à l'exclusion des pilotines, des bateaux de plaisance et des navettes de passagers).

3 Concentrations mesurées et dynamique temporelle

Au total, près de 110 composés ont été mesurés lors de cette campagne de mesures incluant 45 Eléments Traces Métalliques (ETM ou métaux) et 41 Composés Organiques Volatiles (COV).

Sur l'ensemble de la période et en tenant compte de la résolution temporelle des instruments, le taux de disponibilité des données est supérieur à 90 % conférant une bonne représentativité du mois de campagne. Le diagramme de disponibilité des données par instrument est reporté en ANNEXE 6.

Les séries temporelles des substances clés et la distribution de la taille des particules sont présentées en Figure III.4 et Figure III.5 sur l'ensemble de la campagne. Elles mettent en évidence une forte variabilité des niveaux de concentration en polluants gazeux et particulaires à associer à la fois aux fluctuations des conditions météorologiques (direction et vitesse du vent) et de l'intensité des activités locales émettrices de polluants. Ce phénomène est particulièrement notable dans le cas de l'activité portuaire pour les sites PEB et MAJOR bien que cela ne concerne que certains composés spécifiques.

Pour étudier l'impact des activités portuaires sur la qualité de l'air local, les principales statistiques des concentrations de polluants collectées en juin 2021 sur les deux sites portuaires (PEB et MAJOR) ont été comparées à celles du site MRS-LCP, lequel sert de référence pour la pollution urbaine de fond reflétant l'influence de diverses sources sans qu'une source spécifique prédomine. Ces statistiques sont présentées dans le Tableau A.7 en ANNEXE 7. Leur analyse permet de souligner plusieurs observations importantes :

- Les concentrations moyennes de PN, $PM_{2.5}$, PM_1 et NO_X sur les sites PEB et MAJOR sont 1.5 à 2 fois plus élevées que celles mesurées à MRS-LCP. L'influence sur les concentrations en NO (composé traceur de la proximité d'une source de combustion) laisse à penser que les mouvements des navires font partie des activités portuaires d'influence. Ce qui indique une influence significative des activités portuaires. En revanche, les niveaux moyens des autres composés étaient similaires dans toutes les stations.
- Les concentrations maximales et les 75e percentiles révèlent que les PN, $PM_{2.5}$, PM_1 et NO_X ne sont pas les seuls polluants impactés par la proximité des activités portuaires. En effet, les concentrations maximales du SO_2 et de certains métaux (As, Cd, Co, Fe, Ni, Sb, Se, Sn, V, Zn et Zr) sont de 2 à 10 fois plus élevées à proximité du port que dans le centre-ville de Marseille.

Il est important de noter que l'absence de mesures de la composition chimique des particules sur le site de référence MRS-LCP en juin 2021 (panne instrumentale de l'ACSM) ne permet pas d'évaluer l'impact potentiel des activités portuaires sur les sulfates ou les aérosols organiques par comparaison statistique.

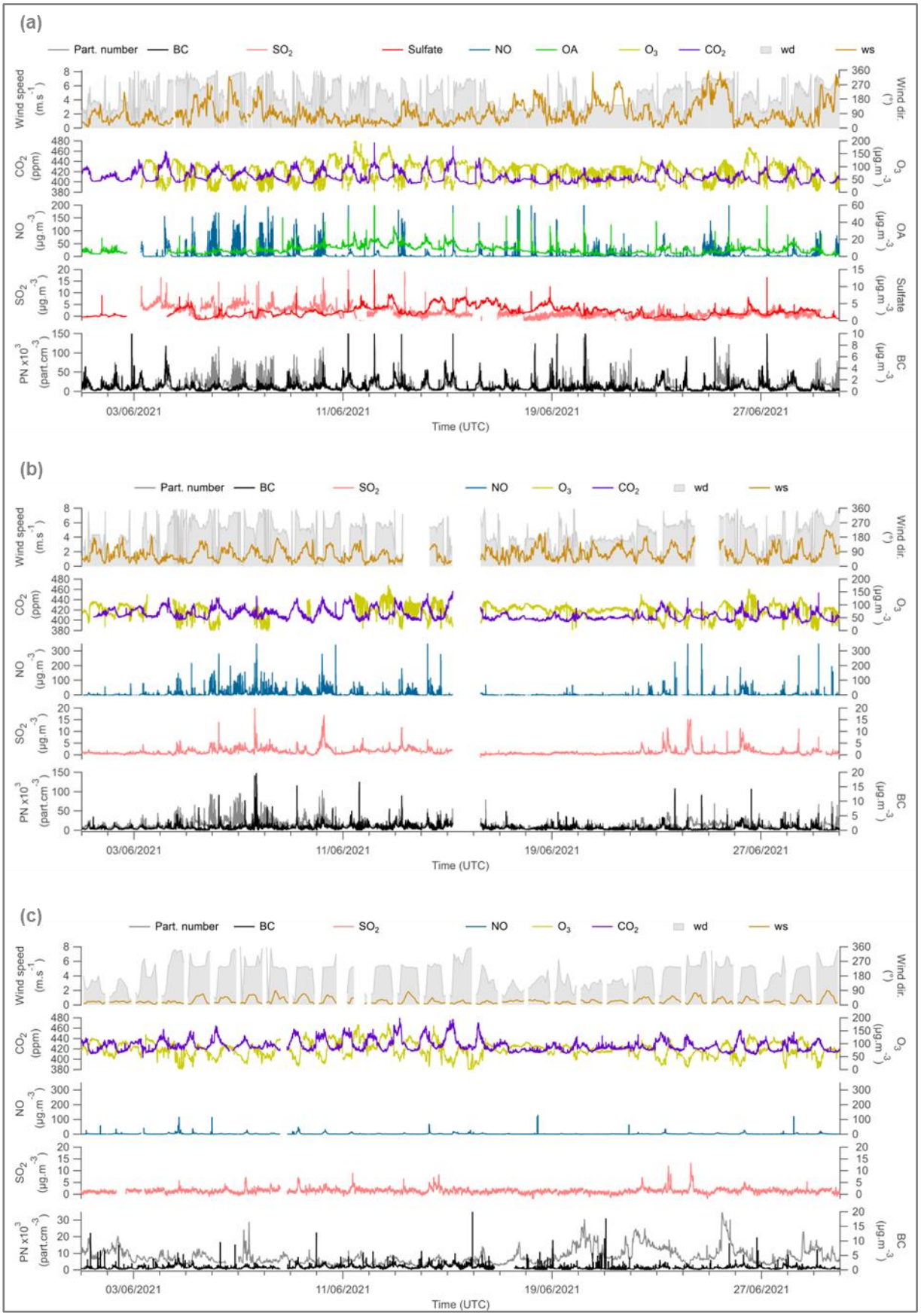


Figure III.4 Évolution temporelle des principaux polluants lors de la campagne de mesures sur les sites implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)).

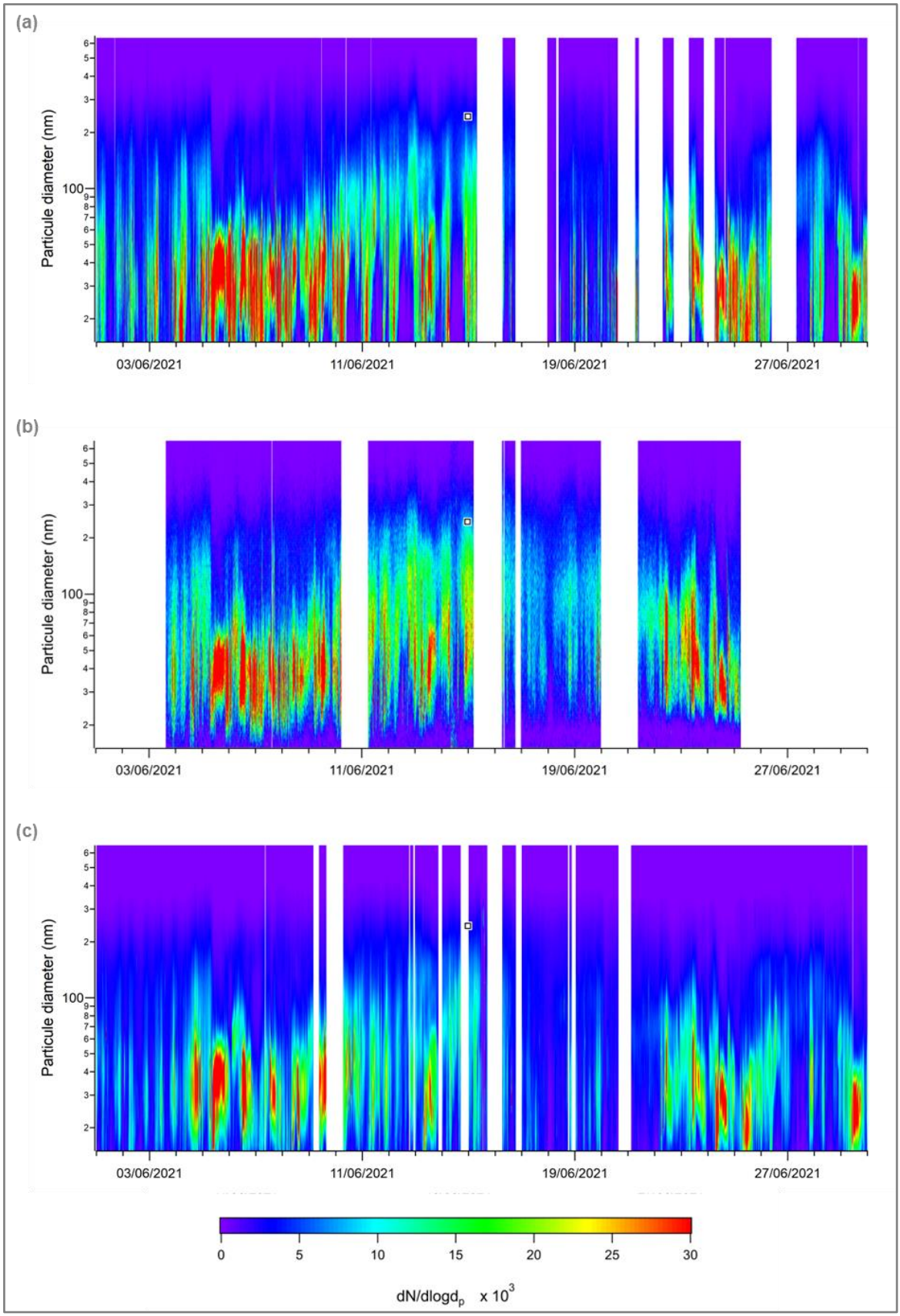


Figure III.5 Évolution temporelle de la distribution granulométrique des particules lors de la campagne sur les sites de mesures implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)). L'axe des y correspond au diamètre des particules D_p en nm et la barre de couleur indique la concentration $dN/dlogD_p$ (part.cm^{-3}).

Afin d'identifier les sources responsables des plus fortes concentrations dans la zone portuaire, la fonction de probabilité bivariée conditionnelle (CBPF) (Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014) a été appliquée aux différents polluants. La CPBF est une méthode graphique en coordonnées polaires, couramment utilisée pour identifier et localiser des sources d'émissions (Adotey et al., 2022; Ryder et al., 2020; Toscano et al., 2022). Elle estime la probabilité que les concentrations mesurées dépassent un seuil prédéterminé (dans le cas présent, le 80e percentile) pour une gamme donnée de secteurs et de vitesses de vent. Comme le montre la Figure III.6, les CPBF indiquent que les concentrations les plus élevées se produisent généralement lorsque les sites de mesures sont sous le vent des terminaux d'amarrage ou des voies d'accès des navires au port, à l'exception de l'aérosol organique (OA), qui présente également des concentrations élevées associées à la brise de terre (vents depuis la ville vers les sites de mesures).

Ces résultats sont confirmés par l'analyse des profils journaliers des concentrations (Figure III.7), lesquels montrent une corrélation plus ou moins marquée avec les profils d'arrivée et de départ des navires (Figure III.3) selon les polluants :

- Cette corrélation est particulièrement forte pour le NO, le BC, le PN, le Vanadium (V) et le Nickel (Ni). La dispersion accrue des concentrations, les maxima et les différences entre les concentrations moyennes et médianes lors des périodes de mouvements de navires soulignent l'impact significatif de leurs émissions sur les concentrations mesurées dans le port. Pour le diamètre moyen des particules, lors des arrivées et départs des navires, la dispersion se réduit et se recentre vers de plus fines particules (~50 nm). Cette observation confirme l'intérêt d'étudier les particules submicroniques dans le cadre de l'étude de l'impact des émissions maritimes sur la qualité de l'air.
- Pour les autres substances telles que le SO_2 et le toluène pour la phase gazeuse, et le SO_4^{2-} ou l'OA pour la phase particulaire, des corrélations existent, mais elles sont beaucoup moins marquées. Pour l'OA et le toluène, les concentrations moyennes augmentent légèrement pendant les périodes de mouvements des navires, mais augmentent plus nettement la nuit (avec une dispersion et des extrema plus importants) en raison du régime de brise de terre nocturne qui ramène les émissions urbaines vers la station de mesures. Dans le cas du SO_2, les concentrations moyennes et les extrema augmentent aussi légèrement pendant les périodes de mouvements des navires. Cette augmentation est particulièrement remarquable le matin, mais s'étend sur une période plus longue que pour les autres composés, ce qui suggère la contribution d'autres sources. Cette situation pourrait être liée à la levée des brises de mer, qui ramènent vers Marseille les émissions des grandes zones industrielles de Fos et Lavéra, précédemment dispersées vers la mer par les brises de terre nocturnes (Chazeau et al., 2021). Le SO_4^{2-}, quant à lui, ne suit pas le même cycle journalier que le SO_2, sa concentration augmente dans l'après-midi, principalement en raison de son cycle de formation photochimique. Ainsi, bien que ces composés puissent ponctuellement avoir un impact significatif sur les concentrations (Figure III.6), ils sont des traceurs moins spécifiques des émissions de navires. Dans le cas du SO_2, la perte de spécificité observée aujourd'hui pourrait être attribuée à la réduction des teneurs en soufre dans les carburants, mise en application en 2020, comme en témoigne l'évolution du cycle journalier du soufre gazeux avant et après l'application de cette nouvelle réglementation (Figure III.8).



Figure III.6 Graphiques de fonctions de probabilité conditionnelle bivariée (CBPF) mettant en évidence la localisation des sources générant les concentrations les plus élevées pour (a) NO, (b) PN, (c) BC, (d) V, (e) Ni, (f) toluène (COVNM), (g) SO_2, (h) SO_4^{2-} et (i) OA lors de la campagne sur les sites PEB et MAJOR. L'axe radial indique la vitesse du vent en m/s, et la barre de couleur indique la probabilité qu'une espèce soit supérieure au 80e percentile du composé.

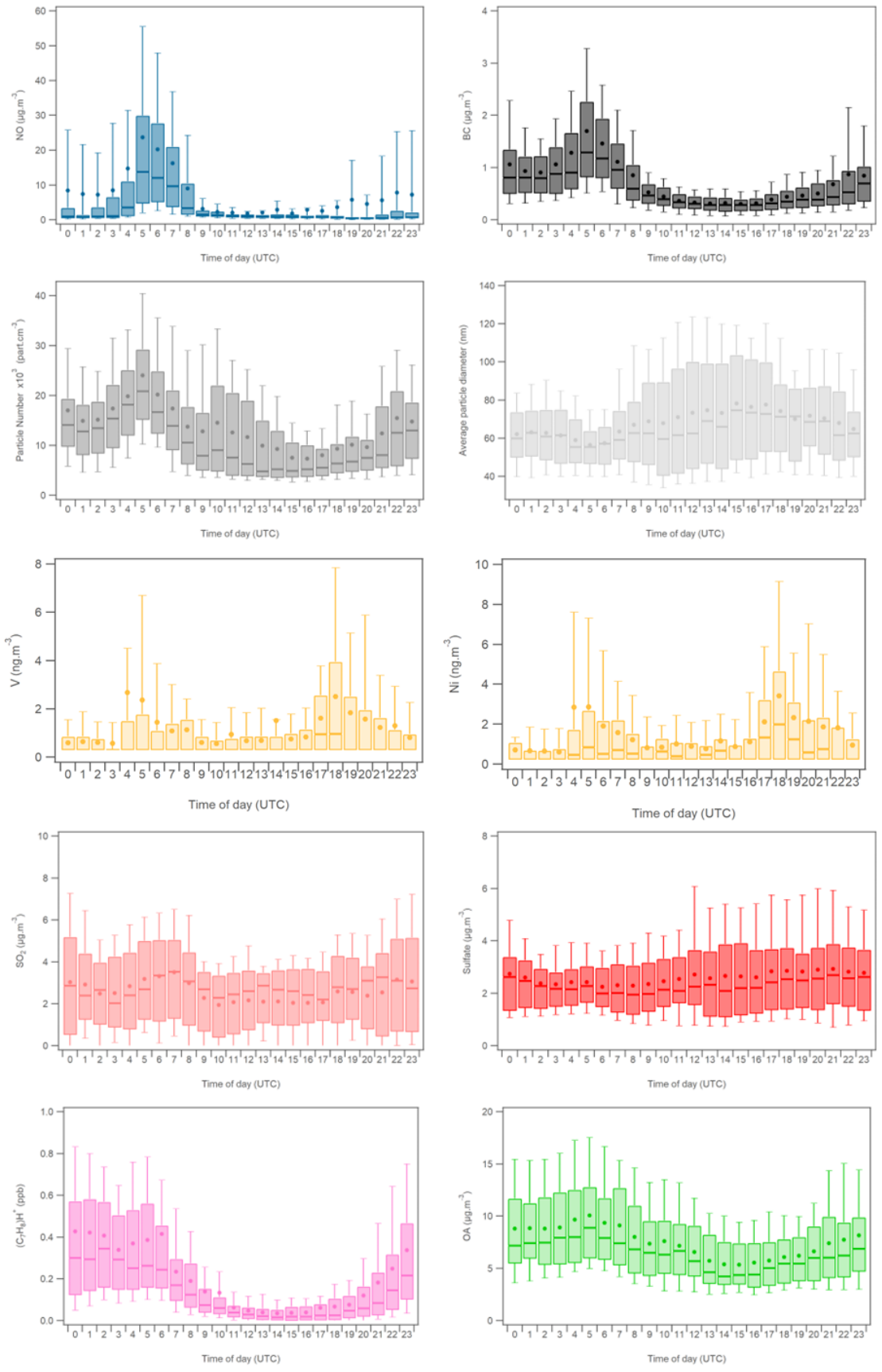


Figure III.7 Profils journaliers du monoxyde d'azote (NO), du Black Carbon (BC), des particules ultrafines et de leur diamètre moyen, du vanadium (V), du nickel (Ni), du dioxyde de soufre (SO_2), des sulfates (SO_4^{2-}), du toluène ($(C_7H_8)H^+$) et de l'aérosol organique (OA) lors de la campagne sur le site PEB.

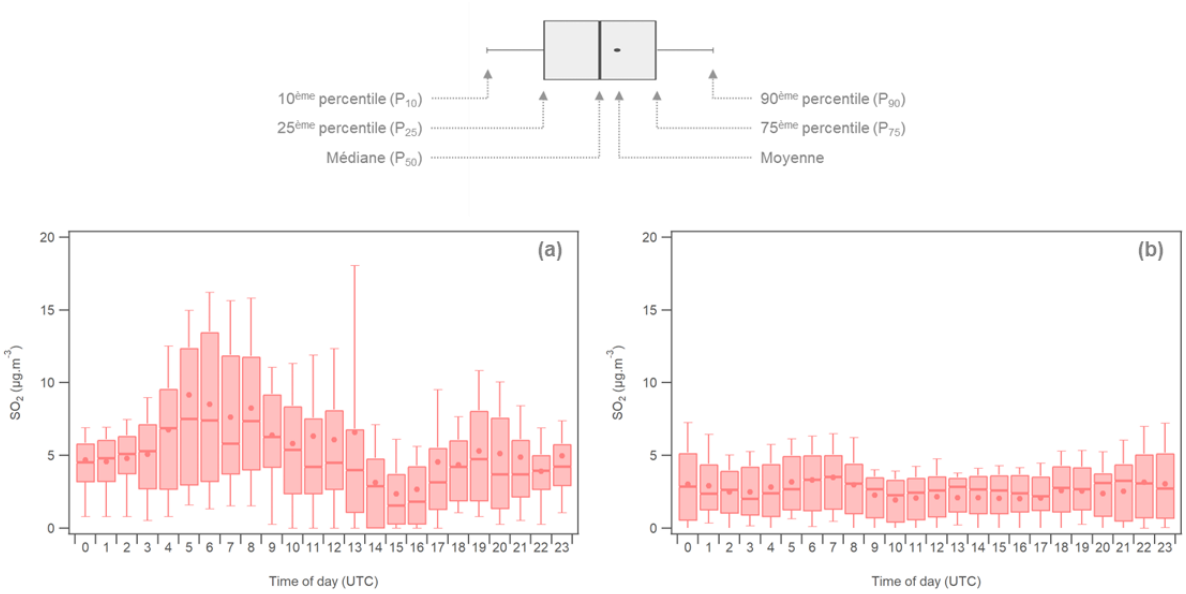


Figure III.8 Profils journaliers du dioxyde de soufre (SO_2) sur le site PEB (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (campagne exploratoire – septembre 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (campagne de cette étude – juin 2021)

4 Panaches de navires identifiés

À partir des mesures réalisées sur les deux sites de mesures portuaires (PEB et MAJOR) et selon la procédure décrite au CHAPITRE II.2.1, 118 panaches ont été attribués à des navires à quai et 235 panaches à des navires « en manœuvres » (navires à des vitesses inférieures à 2.5 $m.s^{-1}$ (5 nœuds) ou « en navigation lente » (navires à des vitesses comprises entre 2.5 et 14 $m.s^{-1}$) dans ou à proximité de la zone portuaire (à moins de 750 m de la côte). Le taux de détection des panaches attribués aux navires « en manœuvres » et/ou « en navigation lente » est de 29 % du nombre total de passages enregistrés dans les données AIS (800 voir CHAPITRE III.2). Ce rendement relativement faible s'explique principalement par la dépendance de la détection des panaches à la direction du vent au moment du passage du navire. En effet, un panache ne peut être capté que lorsque la direction du vent place le site de mesures sous le vent des émissions du navire. Cette dépendance, combinée aux critères stricts de l'algorithme d'affectation des panaches, a entraîné l'exclusion de nombreux panaches, en particulier pendant les périodes de trafic maritime intense. La durée médiane des panaches identifiés est de 10 minutes pour les navires à quai ou « en manœuvres » (25e et 75e percentiles respectivement de 6 et 18 minutes) et de 6 minutes pour les navires « en manœuvres » ou « en navigation lente » (25e et 75e percentiles respectivement 3 et 13 minutes).

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

- **8 catégories de navires différentes**
  Dont les trois principales catégories opérantes au GPMM (ferries, cargos et navires de croisière). Cependant, la fréquence des panaches varie selon la catégorie. Les ferries et les navires de croisière représentent à eux seuls 70 % des panaches de l'échantillon en proportion équivalente. Les autres catégories, par ordre décroissant de fréquence, comprennent les bateaux de plaisance, les cargos, les pétroliers, les navettes de passagers, les remorqueurs et les navires de sauvetage.

- **Plus de 50 navires différents**
  Cette diversité de navires témoigne de l'efficacité des mesures fixes pour capter un large éventail de navires contrairement à d'autres méthodologies telles que les mesures directes à la cheminée, les mesures dans les panaches (à l'aide de drones ou de navires suiveurs) ou encore les mesures sur banc d'essai en laboratoire qui tendent à limiter l'échantillonnage à un nombre réduit de navires (Celik et al., 2020; Grigoriadis et al., 2021).

- **3 phases opérationnelles différentes**
  L'échantillon englobe également les différentes phases opérationnelles observées dans un port : à quai (33 %), en manœuvres (8 %) et en navigation lente (51 %). Les 8 % restants correspondent aux panaches pour lesquels il n'a pas été possible de distinguer clairement les phases opérationnelles, en particulier lorsque les navires ont alterné rapidement entre manœuvres et navigation lente. Cependant, la répartition des phases opérationnelles varie selon la catégorie de navire. Pour les navires de croisière, la phase « à quai » est prédominante (90 %), tandis que pour les autres catégories, c'est la phase « en navigation lente » qui prédomine (80 %) à l'exception des pétroliers où une répartition équilibrée entre « en navigation lente » et « en manœuvres » est observée.

- **Une gamme de vitesse de navigation restreinte**
  En dehors de la phase « à quai », la plupart des panaches (95 %) ont été détectés alors que les navires naviguaient dans le port ou à proximité de celui-ci à une vitesse inférieure à 5 $m.s^{-1}$

(10 nœuds) en raison des limites de vitesse réglementaires dans le port. Cette vitesse réduite correspond généralement à une charge moteur inférieure à 25 % (Jeong et al., 2023; Knudsen et al., 2022; Lack and Corbett, 2012) ce qui dans certaines études est considéré comme une phase « manœuvres » (Grigoriadis et al., 2021; Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2021).

- **Des panaches âgés de moins de 10 minutes**
  L'âge des panaches, ou plus précisément leur temps de résidence dans l'atmosphère avant leur mesure, a été estimé en fonction de la vitesse moyenne du vent durant l'évènement et de la distance séparant le navire du site de mesures au moment où la concentration des polluants était maximale. Cette distance a été déterminée grâce à l'analyse des positions du navire issues des données AIS. Il a ainsi été constaté que l'âge de la grande majorité des panaches (90 %) n'excédait pas 10 minutes, avec des distances parcourues le plus souvent inférieures à 750 mètres.

Les répartitions des panaches identifiés par catégories de navires en fonction des paramètres décrits précédemment (phase opérationnelle, vitesse des navires et âge des panaches) sont présentées en ANNEXE 8.

La Figure III.9 montre deux panaches successifs provenant de deux ferries arrivant au port. Ces émissions consistent principalement en un mélange de composés gazeux (tels que CO_2, CO, NO_X, SO_2) et de composés particulaires (BC, SO_4^{2-}, OA), accompagné d'une diminution des niveaux d'O_3. La distribution de la taille des particules provenant des émissions de ces navires est bimodale (20 et 80 nm) pour le premier navire, et unimodale (20 nm) pour le second navire. Ces panaches se distinguent également par leurs émissions de soufre, principalement émis sous forme de SO_4^{2-}, pour le premier navire et sous forme de SO_2 pour le second. En ce qui concerne les métaux, la résolution temporelle de 30 minutes de l'analyseur ne permet pas de distinguer les émissions entre les deux navires, mais révèle la présence de V, de Ni, de calcium (Ca) et de fer (Fe). En ce qui concerne les COVNM, seuls des fragments d'hydrocarbures non spécifiés sont détectables.

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

L'échantillon de panaches inclut plus de 50 navires distincts répartis en 8 catégories différentes, et couvre principalement leurs activités portuaires telles que le stationnement, les manœuvres d'accostage et d'appareillage, ainsi que l'entrée et la sortie du port, essentiellement dans un périmètre de moins de 750 mètres des côtes. Cette zone est particulièrement intéressante, car c'est là que les émissions des navires impactent le plus la qualité de l'air des villes portuaires et la santé des populations (Toscano, 2023; Viana et al., 2020).

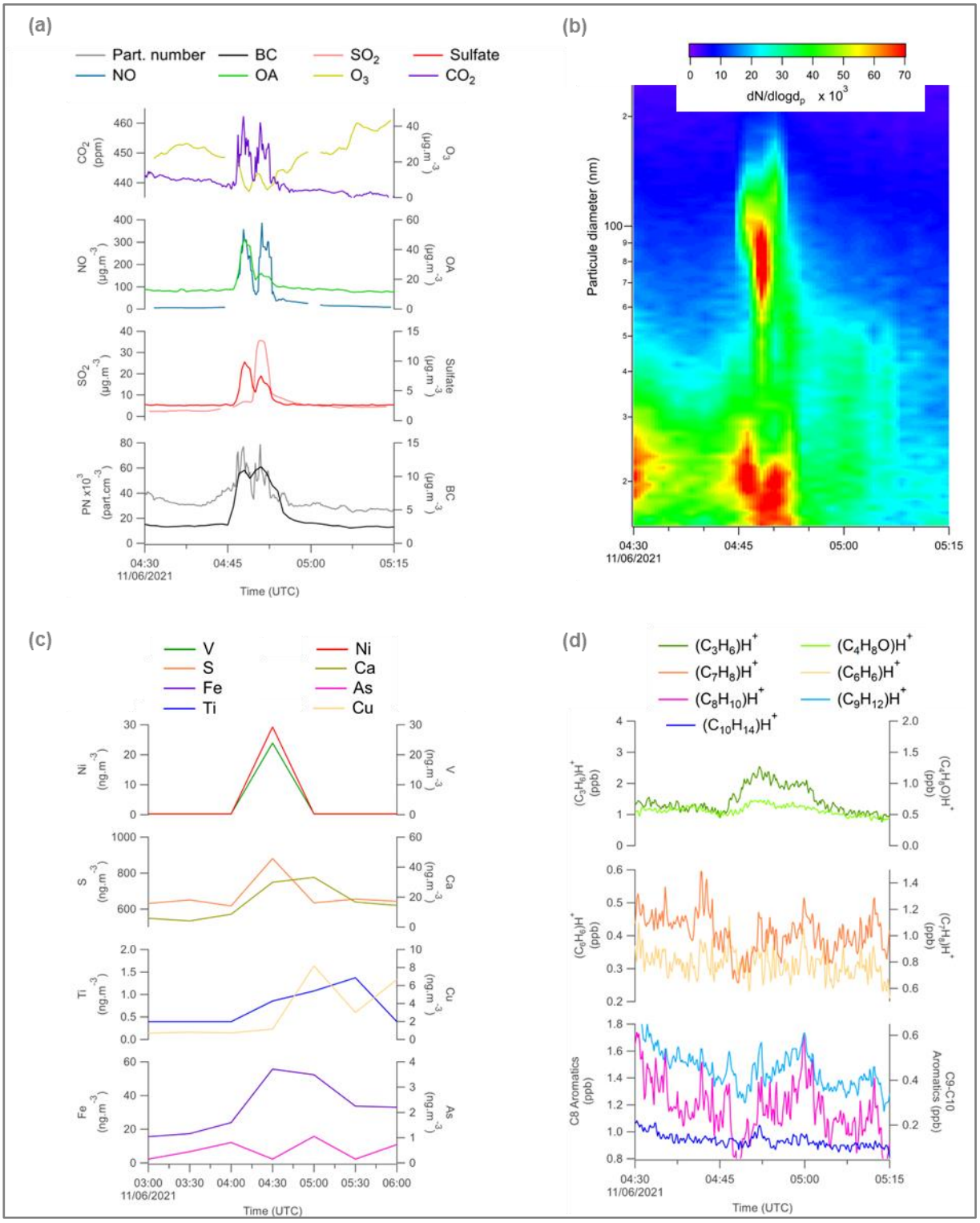


Figure III.9 Panaches de navires détectés à la station PEB le 11 juin 2021. Évolution temporelle (a) des concentrations des principaux polluants, (b) de la distribution granulométrique, (c) des concentrations de certains métaux et (d) des concentrations de certains COVNM mesurées par PTR-ToF-MS.

.

CHAPITRE IV.

Caractérisation physique et chimique des émissions des navires

Ce chapitre présente une analyse détaillée de la composition physico-chimique des émissions de la flotte de navires opérants dans le port de Marseille, établie à partir de la méthode des facteurs d'émission décrite au CHAPITRE II.2.2. Cette analyse examine l'évolution de cette composition incluant la distribution en taille de particules, en fonction de plusieurs paramètres. Ces paramètres, définis à partir de ceux identifiés dans la littérature comme susceptibles d'influencer les émissions des navires, sont : la catégorie et l'âge des navires, la puissance des moteurs, l'âge des panaches ainsi que la phase opérationnelle des navires (à quai, en manœuvres, en navigation lente) intégrant l'effet de la vitesse, et du type de moteur. Cette liste exclut cependant les paramètres pour lesquels les informations ne sont pas disponibles dans les données AIS, tels que le type de carburant utilisé ou les systèmes d'épuration installés sur les navires. Les facteurs d'émission (EF) obtenus sont également comparés à ceux rapportés dans la littérature (compilation des EF de 30 études, voir Tableau I.6, ainsi qu'à ceux employés dans les inventaires d'émissions de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur pour cartographier la pollution moyenne annuelle du trafic maritime sur l'ensemble du territoire (Tableau A.9).

CONTRIBUTION PERSONNELLE

Dans le cadre de ce chapitre, j'ai développé, sous l'environnement Igor Pro 8 (Wavemetrics, Inc., Portland, OR, USA), un outil dédié au calcul de facteurs d'émission à partir de panaches détectés sur des sites de mesures environnementaux (CHAPITRE II.2.2). J'ai également supervisé et assuré l'ensemble des calculs pour les 353 panaches identifiés lors de la campagne et les 110 substances étudiées, ainsi que réalisé les analyses et interprétations, présentées dans ce chapitre, qui en découlent.

PUBLICATION

Les résultats présentés dans ce chapitre font partie d'une publication soumise à EGUsphere pour un "*measurement report*" dans *Atmospheric Chemistry and Physics* et sont en cours de révision (Le Berre et al., soumis).

TABLE DES MATIERES

1 PHASE GAZEUSE 106
1.1 Oxydes d'azote (NO_X) 106
1.2 Dioxyde de soufre (SO_2) 108
1.3 Monoxyde de carbone (CO) 110
1.4 Méthane (CH_4) 111
1.5 Les autres composés gazeux 112
1.6 Synthèse des profils d'émissions de la phase gazeuse 113

2 PHASE PARTICULAIRE 114
2.1 Masse et nombre de particules 114
2.2 Distribution granulométrique des particules 117
2.3 Composition chimique des PM_1 119
2.3.1 Composés carbonés et inorganiques ioniques 119
2.3.2 Éléments traces métalliques 125
2.4 Synthèse des profils d'émission de la phase particulaire 127

3 INTEGRATION DES EF DANS LES INVENTAIRES D'EMISSIONS 129

Comme indiqué précédemment, ce chapitre s'appuie sur les facteurs d'émission (EF) calculés pour chaque panache de navire identifié lors de la campagne et pour chaque composé mesuré. Les instruments utilisés pour mesurer les différents composés n'ayant pas tous la même résolution temporelle — variant de 10 secondes à 30 minutes (voir Tableau II.1) —, des tests de sensibilité à la résolution temporelle ont été réalisés pour prendre en compte les biais éventuels dans l'interprétation des résultats. Ainsi, les EF des NO_X et des PN, représentant respectivement les composés gazeux et particulaires, ont été calculés à partir de résolutions temporelles différentes – de 10 secondes à 5 minutes. Étant donné les résultats obtenus (voir Tableau A.10), les tests n'ont pas été approfondis pour les résolutions de 15 et 30 minutes. Ces tests ont montré que l'écart relatif médian par rapport aux valeurs obtenues à la résolution la plus fine est inférieur à 10 % pour les résolutions inférieures à 2 minutes, inférieur à 30 % pour une résolution de 2 minutes, et supérieur à 80 % pour les résolutions dépassant 5 minutes. Pour les résolutions temporelles supérieures à 1 minute, l'écart médian augmente à mesure que la durée du panache diminue. Ainsi, afin de limiter au maximum les biais liés à la résolution temporelle, la suite de l'étude repose, pour chaque composé, sur la plus fine résolution disponible.

Pour rappel, les distributions des EF (pour l'étude des EF dans leur intégralité ou pour l'étude par groupe dans le cadre de l'évaluation des paramètres qui les influencent) seront représentées sous forme de diagrammes de Tukey. Un tableau sera également associé à chaque diagramme et indiquera le nombre de panaches étudiés (NSP), le nombre de panaches quantifiés (NQP), la durée totale des panaches quantifiés en heures (TDQP) ainsi que le nombre de navires différents dans les panaches quantifiés (NDVQP).

Par ailleurs, il convient également de rappeler que la distribution des EF des panaches étudiés ne suivant pas une loi normale (voir CHAPITRE II.2.3.2), les résultats sont systématiquement présentés sous forme de médiane [25e – 75e percentiles], et les évaluations de significativité des écarts entre groupes sont réalisées à l'aide du test de Kruskal-Wallis suivi de tests post-hoc de Dunn lorsque les groupes ne partagent pas la même tendance centrale.

Enfin, pour améliorer la lisibilité des résultats et des représentations graphiques, certaines caractéristiques de navires ont été regroupées :

- Pour les phases opérationnelles, les phases « en manœuvres » et « navigation lente » ont été regroupées en un seul groupe intitulé « manœuvres/navigation ». Ce regroupement a été réalisé en raison des similitudes observées concernant les facteurs d'émissions de la plupart des composés étudiés.
- Pour les catégories de navires, les catégories de navires suivantes — pétroliers, navettes de passagers, pilotines, remorqueurs et navires destinés au sauvetage en mer — ont toutes été regroupées sous l'appellation « autres navires ». Ce regroupement résulte de la faible diversité des navires représentés et/ou du faible nombre de panaches identifiés. La catégorie des bateaux de plaisance y a également été ajoutée afin de maintenir une cohérence entre la caractérisation de la phase gazeuse et celle de la phase particulaire. En effet, comme les bateaux de plaisance ont été identifiés uniquement sur le site MAJOR, aucune caractérisation chimique de la phase particulaire n'a pu être réalisée pour cette catégorie.

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

1 Phase gazeuse

La Figure III.1 illustre la distribution des facteurs d'émissions (EF) des composés gazeux (pour les résultats statistiques détaillés, se référer au Tableau A.11 de l'ANNEXE 11). Les Composés Organiques Volatiles Non Méthaniques (COVNM) et l'ammoniac (NH_3) sont exclus de ces graphiques, car leurs valeurs médianes et leurs percentiles sont inférieurs aux limites de détection (DL), à l'exception des COVNMs aromatiques en C8 et du toluène. Ces exceptions seront présentées plus en détail au 0.

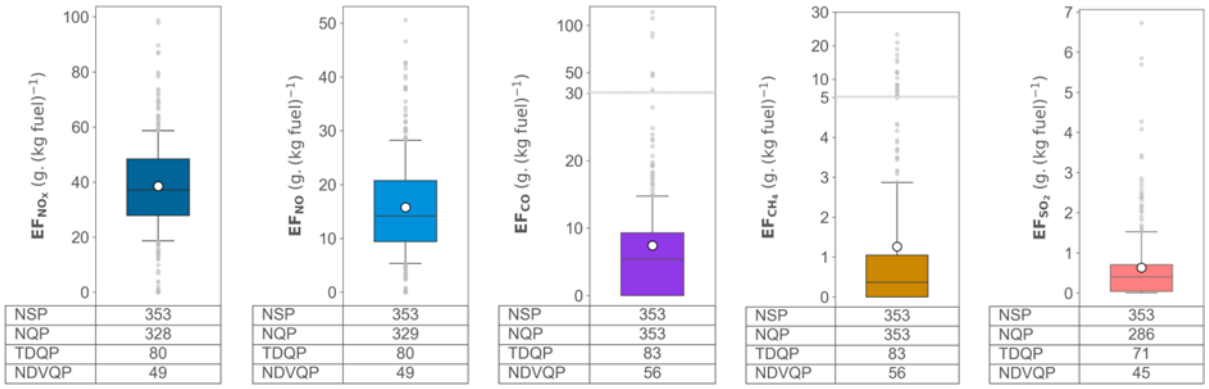


Figure IV.1 Distribution des EF des composés gazeux de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne.

La grande variabilité des EF observée dans cette étude concorde avec celle identifiée dans la revue de littérature présentée au CHAPITRE I (Tableau I.6). Cette variabilité est accentuée lorsque les EF sont comparés sans tenir compte des caractéristiques spécifiques des navires ou des carburants employés.

1.1 Oxydes d'azote (NO_X)

La médiane des EF_{NOx} des panaches étudiés (37 $g.kg_{fuel}^{-1}$ [28-48]) est comparable à la gamme basse des valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fioul (moyenne de 57 ± 26 $g.kg_{fuel}^{-1}$) et 2 fois plus faible que la valeur prise en compte dans l'élaboration des cadastres d'émission (80 $g.kg_{fuel}^{-1}$), qui se situe elle dans la gamme haute des valeurs de la littérature. Seuls 2 % des 350 EF déterminés à partir des panaches de navires dépassent cette valeur.

La médiane des EF_{NO} (14 $g.kg_{fuel}^{-1}$ [9-16]) est, quant à elle, nettement inférieure aux valeurs rapportées dans la littérature (moyenne de 70 ± 34 $g.kg_{fuel}^{-1}$). Pour comprendre cette différence, il est important de rappeler que les EF de la littérature proviennent souvent de mesures réalisées directement à l'échappement des moteurs des navires, où les émissions de NO_X sont constituées à plus de 90 % de NO (Zhao et al., 2020). L'équilibre NO/NO_2 diminue rapidement dans l'atmosphère, car le NO s'oxyde rapidement en NO_2. Dans le cas présent, cette réaction d'oxydation est pilotée par l'ozone (O_3), car les concentrations initiales de NO dans les gaz d'échappement sont beaucoup plus élevées que les concentrations ambiantes d'O_3 ce qui entraîne une réduction locale des concentrations d'O_3 (voir Figure III.9.a). C'est pourquoi la plupart des études ne mentionnent explicitement que l'EF_{NOx}. Néanmoins, les études basées sur des mesures environnementales qui prennent en compte cette oxydation font état d'EF_{NO} du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans cette étude (7 ± 1 $g.kg_{fuel}^{-1}$ (Celik et al., 2020) et 16 ± 11 $g.kg_{fuel}^{-1}$ (Diesch et al., 2013)).

L'analyse de l'influence des différents paramètres listés en introduction révèle que les paramètres influençant le plus les EF_{NOx} sont l'âge du panache (ou le temps de résidence) et dans une moindre mesure la catégorie de navires. Il convient de préciser que, par simplification de langage, lorsque le paramètre « âge du panache » est mentionné comme facteur influençant les EF dans la suite du rapport, cela ne renvoie pas à une évolution intrinsèque du facteur d'émission, mais bien aux effets des transformations physico-chimiques susceptibles d'affecter certains composés réactifs durant le transport atmosphérique, entre le point d'émission et le point de mesure.

Comme l'illustre la Figure IV.2, en journée, plus l'âge du panache augmente, plus les EF_{NOx} et les ratios NO/NO_X diminuent. Les différences entre classes adjacentes ne sont pas statistiquement significatives, mais le deviennent entre des classes plus éloignées. La nuit, en revanche, les EF_{NOx} et les ratios NO/NO_X restent globalement stables : aucun groupe ne présente de tendance centrale significativement différente (p-value > 0.05). Le jour, le ratio NO/NO_X, qui témoigne du vieillissement du panache, diminue rapidement, passant de 0.9 à l'émission (Zhao et al., 2020) à 0.4 pour les panaches de moins de 2 minutes et atteignant 0.3 pour les panaches de plus à 15 minutes. Cette dernière valeur se rapproche de la valeur correspondant à l'équilibre photochimique (0.2) suggérée par Celik et al. (2020), pour les panaches âgés de plus de 30 minutes. De plus, la diminution diurne des EF_{NOx} d'un facteur 2 entre les plus jeunes et les plus vieux panaches suggère l'existence de puits de NO_X impliquant des réactions photochimiques avec des radicaux tels que OH•, •HO_2 et •RO_2 ou avec des COVs (Celik et al., 2020). Ces réactions pourraient conduire à la formation d'acide nitrique et, par le biais de réactions hétérogènes, à la production d'aérosols contenant des nitrates ou des organo-nitrates.

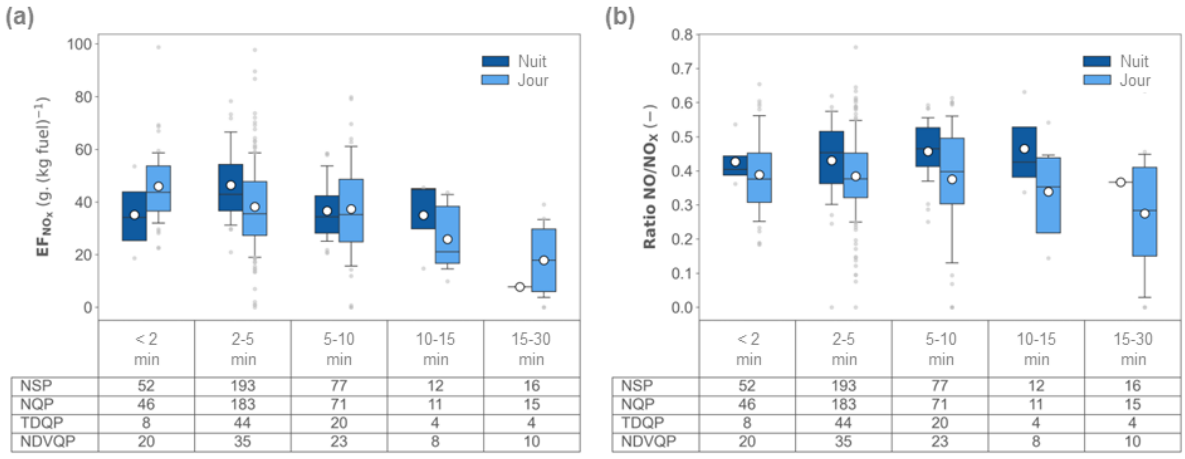
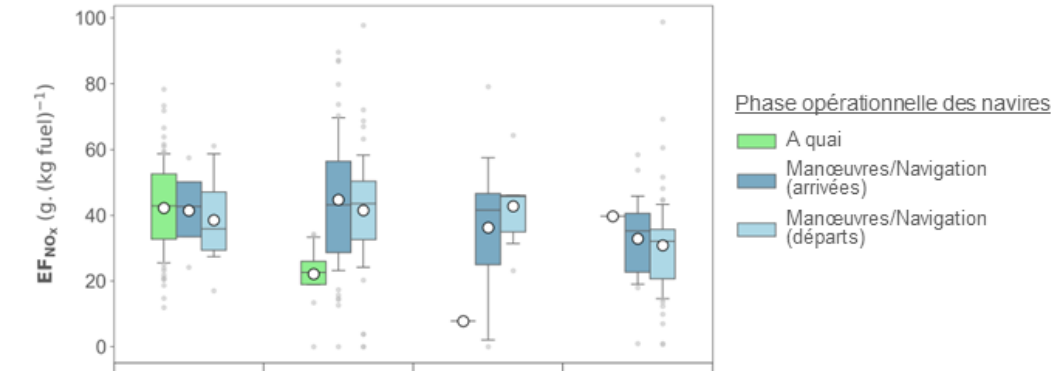


Figure IV.2 Distribution (a) des EF_{NOx} et (b) des ratios NO/NO_X en fonction de l'âge des panaches exprimé en minutes et du moment de la journée (jour et nuit).

De plus, comme le montre la Figure IV.3, les catégories regroupées sous l'intitulé « autres catégories » présentent des EF_{NOx} statistiquement plus faibles (p-value<10^{-3}) que ceux des navires de croisières, des cargos et des ferries. Plus précisément, ce sont les deux catégories « bateaux de plaisance » et « navettes de passagers » incluses dans ce groupe qui présentent des EF_{NOx} 1.3 fois plus faibles que toutes les autres catégories confondues (31 g/kg_{fuel} [23-35] contre 40 g/kg_{fuel} [32-51]). Cette différence est probablement due à la faible puissance moteur de ces navires (Sinha et al., 2003) ou au type de carburant employé (l'essence peut être utilisée pour les bateaux de plaisance). Les autres catégories présentent une tendance centrale similaire. Cette figure suggère également, l'absence de variation significative des EF entre les phases opérationnelles observées dans cette étude et confirme que les

EF_{NOx} des navires « à quai » ou avec une charge moteur <30 % (« Manœuvres » et « Navigation lente ») sont du même ordre de grandeur (p-value>0.5) (Grigoriadis et al., 2021). D'autres études ont mis en évidence l'influence de la phase opérationnelle (à quai, en croisière) ou encore la vitesse du navire / la charge moteur (Celik et al., 2020; Grigoriadis et al., 2021; Huang et al., 2018; Peng et al., 2020; Sugrue et al., 2022), néanmoins ces facteurs ne semblent pas être prédominant lors des opérations portuaires (p-value>0.1) et ce probablement en raison de la faible gamme de vitesse observée.



	Navires de croisière	Ferries	Cargos	Autres catégories
NSP	119	119	27	88
NQP	114	111	18	85
TDQP	30	19	2	28
NDVQP	11	12	13	13

Figure IV.3 Distribution des facteurs d'émission des NO_X de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle.

Enfin, l'analyse des EF_{NOx} en fonction de l'âge des navires (information extraite des données AIS) n'a pas permis de démontrer l'influence des réglementations Tier sur les émissions de NO_X imposées par la convention MARPOL (Tier 0 navires construits avant 2000, Tier I avant 2011, Tier II avant 2016 et Tier III après 2016). Ce résultat suggère, à l'instar de Knudsen et al. (2022) et Sugrue et al. (2022), que ces réglementations influencent peu les émissions de NO_X en particulier dans le cas de faibles charges moteurs et pour les catégories de navires Tier 0 et Tier 1 (catégories les plus représentées (90% des panaches étudiés pour lesquels l'âge du navire était connu).

1.2 Dioxyde de soufre (SO_2)

La médiane des EF du SO_2 des panaches étudiés (0.4 $g.kg_{fuel}^{-1}$ [<0.1-0.7]) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fioul avec des teneurs en soufre <0.1 % (moyenne de 1.1 ± 1.0 $g.kg_{fuel}^{-1}$). Elle est néanmoins plus de 5 fois inférieure à la valeur prise en compte dans l'élaboration de l'inventaire régional des émissions (2.0 $g.kg_{fuel}^{-1}$) pour la même catégorie de teneur en soufre qui représente la gamme haute des valeurs de la littérature.

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les EF_{SO2} (catégorie de navire, phase opérationnelle, puissance moteur, âge du panache…) révèle que les émissions de SO_2 dépendent principalement de la catégorie de navires et de la phase opérationnelle. En effet, comme l'indique la Figure IV.4, les navires équipés de moteur de plus 10 000 kW (navires de croisières, ferries et cargos) émettent statistiquement plus de SO_2 (p-value~0.01) que les navires disposant de moteurs de moins de 4 000 kW (autres catégories). Par ailleurs, les navires « à quai », qui utilisent leurs moteurs auxiliaires

génèrent moins de SO_2 que les navires en « manœuvres/navigation » employant principalement leur moteur principal. Concernant les phases « manœuvres/navigation », une différence statistique significative des émissions de SO_2 est observée entre les arrivées et les départs (p-value<0.001), avec des émissions plus importantes lors des arrivées. Cette distinction est d'autant plus prononcée quand le nombre de panaches identifiés dans ces phases est élevé, comme c'est le cas pour les ferries. Pour les croisières, les cargos et les pétroliers (inclus dans le regroupement « autres navires »), la même tendance est observée, bien que le nombre de panaches à l'arrivée et au départ soit moins important. Deux hypothèses pourraient expliquer la différence d'émissions de SO_2 entre les arrivées et les départs. Cette différence pourrait refléter la période de transition pendant laquelle le navire effectue le changement de carburant requis dans le port de Marseille (temps de purge lié au passage de carburants ayant une teneur en soufre de 0.5 % à 0.1 % en réponse à la réglementation) et/ou être liée à l'utilisation d'épurateurs en circuit ouvert qui doivent être arrêtés dans le port de Marseille. En effet, lors de l'arrêt de ce type de scrubber, une augmentation temporaire des émissions de SO_2 peut être observée (Teinilä et al., 2018). Cette augmentation est généralement attribuée à la purge du système moteur qui accompagne l'arrêt du scrubber, une opération souvent précédée d'un changement de combustible — du HFO vers un carburant plus léger comme le MGO — afin de limiter les émissions une fois le dispositif désactivé. Pour rappel, lors de la campagne en 2021, l'usage de ce type d'épurateur était encore autorisé dans la bande littorale des 3 miles nautiques jusqu'à l'amarrage des navires. Il n'est par ailleurs pas exclu que l'arrêt de scrubbers à circuit fermé produise le même type d'augmentation temporaire.

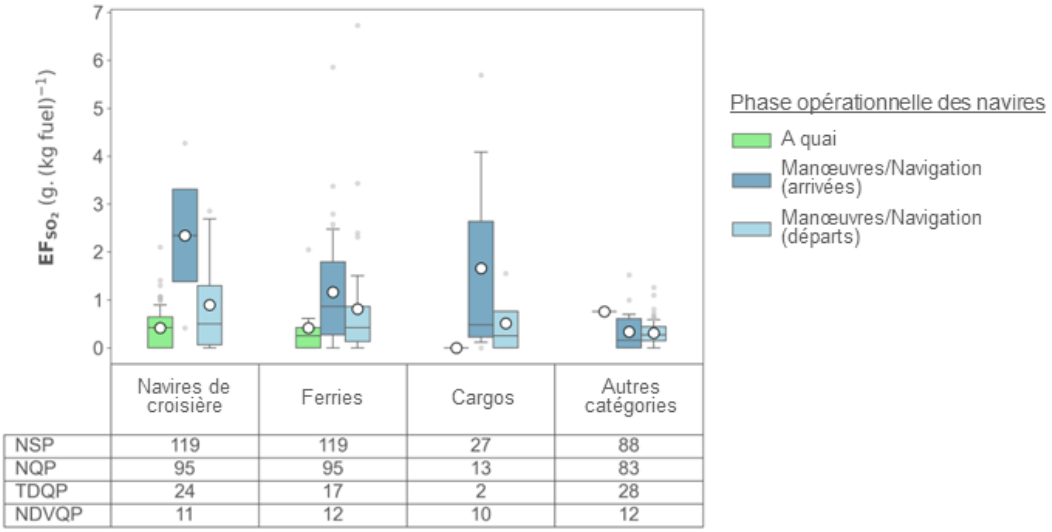


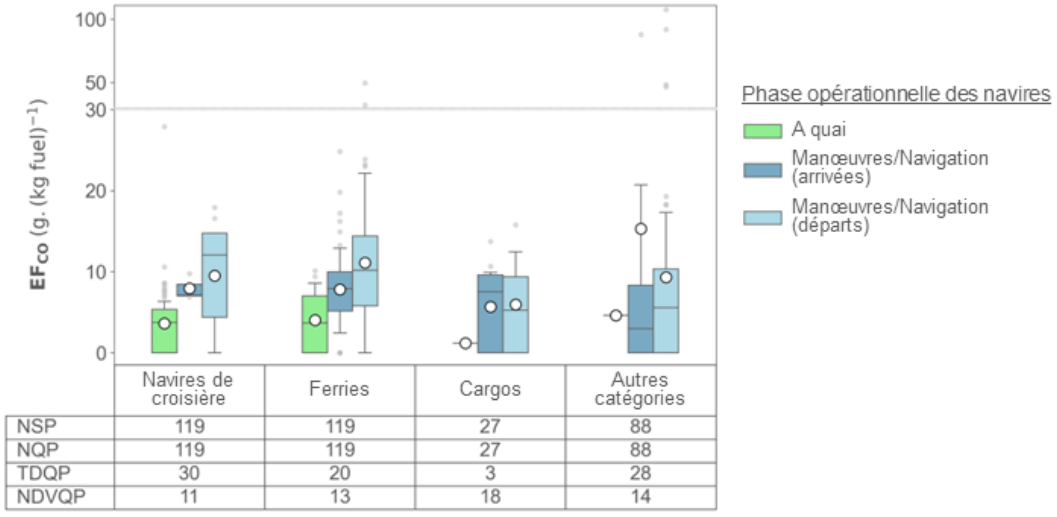
Figure IV.4 Distribution des facteurs d'émission du SO_2 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle.

En conclusion, comme ont pu le souligner de nombreuses études (Grigoriadis et al., 2021; Huang et al., 2018; Zhao et al., 2020), les émissions de SO_2 dépendent principalement de la teneur en soufre dans le combustible employé. Lors de la campagne, tous les panaches de navires « à quai » présentaient des teneurs en soufre <0.1 %. Pour les navires en « manœuvres/navigation », les teneurs en soufre étaient systématiquement <0.5 % et seuls 10 % des panaches mesurés présentaient des teneurs en soufre supérieures à 0.1 % incluant principalement des navires à l'arrivée.

1.3 Monoxyde de carbone (CO)

La médiane des facteurs d'émission du CO des panaches étudiés (5.4 $g.kg_{fuel}^{-1}$ [<1.3-9.3]) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fioul dont la teneur en soufre est <0.1% (moyenne de 5.7 ± 8.6 $g.kg_{fuel}^{-1}$) et à la valeur prise en compte dans l'élaboration de l'inventaire régional des émissions (7.5 $g.kg_{fuel}^{-1}$) pour ce type de carburant.

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les EF_{CO} révèle que les émissions de CO dépendent principalement de la phase opérationnelle (Figure IV.5). Les navires « à quai » émettent statistiquement moins de CO (p-value<10^{-5}) que les navires en « manœuvres/navigation ». Le type de carburant n'ayant peu ou pas d'influence sur les émissions de CO (Petzold et al., 2011), la variation des EF_{CO} au sein des phases opérationnelles est imputable à la charge du moteur. Une augmentation de la charge du moteur entraîne une hausse de la température de combustion, ce qui la rend plus efficace et réduit ainsi les émissions de CO (Agrawal et al., 2010; Zetterdahl et al., 2016). Les navires « à quai », qui utilisent principalement leurs moteurs auxiliaires à une charge stable et optimale, émettent donc moins de CO que les navires en « manœuvres/navigation » qui utilisent surtout leur moteur principal à des charges plus faibles et moins stables. L'effet de la température de combustion se reflète également au sein de la phase de « manœuvres/navigation », avec des émissions plus élevées au départ qu'à l'arrivée, probablement en raison du démarrage « à froid » des moteurs principaux et des conditions de combustion incomplète qui en résultent. Par ailleurs, des panaches avec des facteurs d'émission particulièrement élevés (30-100 $g.kg_{fuel}^{-1}$) ont été observés. Ces niveaux élevés correspondent probablement à des changements de régime moteur lors des phases d'accélération ou de décélération (Bai et al., 2020; Huang et al., 2018; Jiang et al., 2021) car ces panaches sont systématiquement captés à la sortie du port.



	Navires de croisière	Ferries	Cargos	Autres catégories
NSP	119	119	27	88
NQP	119	119	27	88
TDQP	30	20	3	28
NDVQP	11	13	18	14

Figure IV.5 Distribution des facteurs d'émission du CO de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle.

1.4 Méthane (CH_4)

La médiane des EF de CH_4 des panaches étudiés (0.4 $g.kg_{fuel}^{-1}$ [<0.3-2.9]) est comparable aux EF de la littérature pour les navires utilisant du fioul (moyenne de 0.2 ± 0.4 $g.kg_{fuel}^{-1}$) et s'aligne sur la valeur utilisée dans les inventaires d'émissions régionaux (0.3 $g.kg_{fuel}^{-1}$). Toutefois, la moyenne des EF (1.3 ± 0.3 $g.kg_{fuel}^{-1}$) est plus élevée car 10 % des panaches présentent des EF > 1.0 $g.kg_{fuel}^{-1}$, certains atteignant jusqu'à 23 $g.kg_{fuel}^{-1}$. L'analyse des différents paramètres des navires à notre disposition (e.g. phase opérationnelle, vitesse de circulation, catégorie de navire) ne permet pas de mettre en évidence de facteur influençant significativement le cluster avec des EF > 1.0 $g.kg_{fuel}^{-1}$ (p-value > 0.05). De plus, l'analyse de la distribution des EF de NO_X et de SO_2 n'indique pas non plus l'utilisation de carburants à base de méthane, tels que le LNG ou le GTL, carburants généralement associés à des EF de CH_4 plus élevées (~100 $g.kg_{fuel}^{-1}$) et à des EF de NO_X et de SO_2 plus faibles (respectivement ~9 $g.kg_{fuel}^{-1}$ et ~0.01 $g.kg_{fuel}^{-1}$). Sur la base de notre connaissance de la zone d'étude, plusieurs hypothèses, qui pourraient potentiellement être combinées, ont été envisagées afin d'expliquer les EF plus élevés observés ; celles-ci sont présentées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 Hypothèses susceptibles d'expliquer les facteurs d'émission de méthane élevés de certains panaches

N°	Description
1	Certains panaches identifiés pouvant provenir de plusieurs navires de même catégorie (cas principalement des navires « à quai »), un des navires pourrait employer un moteur hybride à 2 carburants (fioul + GNL) ou un moteur fonctionnant au LNG et augmenter le facteur d'émission sans que celui-ci ne soit du niveau d'un navire fonctionnant au GNL en raison du mélange de panaches de plusieurs navires. Cette hypothèse serait la plus probable pour les EF des navires de croisière « à quai » souvent issus de plusieurs navires.
2	Les pilotines, qui assistent systématiquement les navires lors de leurs entrée et sortie du port et qui fonctionnent au GTL, pourraient également expliquer les EF de méthane plus élevés. Ces pilotines suivent les navires depuis l'entrée du port jusqu'au poste d'amarrage et vice-versa. Ainsi, pour les navires en « manœuvres/navigation », la mesure simultanée des panaches du navire et de la pilotine pourrait donner lieu à des EF de méthane plus élevés. Dans ce cas de figure, le facteur d'émission de CH_4 calculé tend à sous-estimer les émissions de CH_4 provenant de la pilotine, car les concentrations sont exprimées en fonction des émissions combinées de CO_2, majoritairement émises par le navire. À l'inverse, ce calcul conduit à une surestimation du facteur d'émission de CH_4 attribué uniquement au navire.
3	Certains panaches pourraient être issus d'émissions de navires au moment du démarrage du moteur, où une combustion incomplète pourrait entraîner une augmentation des émissions de CH_4. Toutefois, l'absence de corrélation entre le CH_4 et le CO (traceur reconnu de la combustion incomplète (Latarche, 2021)) ne favorise pas cette hypothèse.
4	L'hypothèse d'émissions océaniques diffuses de CH_4 a également été envisagée dans le cas des navires « en navigation », en raison de la faible profondeur des fonds au droit des sites de mesures (inférieur à 10 m (Pairaud et al., 2011), de la température de l'eau et des conditions météorologiques en cette période de l'année. Des études spécifiques sur le méthane émis par les océans montrent que les émissions diffuses océaniques proches des côtes (<2 000 m) contribue au flux diffusif de méthane le plus important en raison de la sursaturation des eaux de surface (Vogt et al., 2023). Cette sursaturation à proximité des côtes est à la fois liée aux émissions du plancher océanique et à la méthanogenèse du cycle microbien des composés de la matière organique dissoute dans l'eau et notamment du diméthylsulfure (DMS) (Weber et al., 2019). Le brassage de l'eau liée au passage d'un navire pourrait accroitre ces émissions diffuses. Toutefois, l'absence de DMS dans les panaches présentant des niveaux de CH_4 plus élevés ne favorise pas cette hypothèse

1.5 Les autres composés gazeux

Composés Organiques Volatiles Non Méthanique (COVNM)

Pour la majorité des COV, les moyennes, médianes et percentiles des EF des panaches étudiés, basées sur les mesures environnementales mises en œuvre, sont inférieurs aux limites de détection (DL) qui varient entre 5 et 200 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ selon les composés (Tableau A.11 de l'ANNEXE 11). Ces résultats corroborent les EF rapportés dans la littérature, où les valeurs, exclusivement dérivées de mesures directes à l'émission, sont généralement inférieurs à 30 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ (Agrawal et al., 2008a, 2010; Huang et al., 2018; Timonen et al., 2022).

Toutefois, pour certains composés tels que les aromatiques en C8 et le toluène, les 90e percentiles (P90) sont supérieurs aux limites de détection ce qui indique que ces composés peuvent occasionnellement être émis en plus grandes quantités et ce qui induit une valeur moyenne principalement gouvernée par les maximas. Cependant, les limites de détection et les incertitudes de mesure de ces composés, rendent difficile l'identification statistiquement robuste des paramètres associés à des émissions élevées. Il semblerait toutefois que, parmi les paramètres examinés, la phase opérationnelle — et par conséquent le type de moteur et de carburant utilisé — exerce l'influence la plus significative.

En effet, un examen détaillé des EF selon la phase opérationnelle, détaillé dans le Tableau A.12, indique que :

- Les EF du toluène des navires en phase « manœuvres » sont plus élevés que pour les autres phases opérationnelles. Huang et al. (2018) et Timonen et al. (2022) ont également mis en évidence ce phénomène lors de l'étude des émissions de navires (cargo et ferry) au cours de leurs différentes phases de navigation. L'étude de Huang et al. (2018) a même permis de mettre en évidence que, en phase « manœuvres », la quantité de toluène émise était 4 fois plus élevée lors de l'utilisation de carburant à faible teneur en soufre (0.4 %) que pour des carburants à teneurs en soufre plus élevée (1.1 %).
- Les aromatiques en C8 sont, quant à eux, émis en plus grande quantité lors des phases « à quai » et en « manœuvres » comme ont également pu l'observer Huang et al. (2018) et Timonen et al. (2022).

L'ammoniac (NH_3)

Les facteurs d'émission de l'ammoniac des panaches analysés sont systématiquement inférieurs à la limite de détection de 0.1 $g.kg_{fuel}^{-1}$ à l'exception de deux panaches dont les EF sont très proches de cette limite, avec des valeurs de 0.12 et 0.15 $g.kg_{fuel}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature, qui rapportent une moyenne de 0.07 ± 0.14 $g.kg_{fuel}^{-1}$ (tous types de carburants confondus).

1.6 Synthèse des profils d'émissions de la phase gazeuse

La Figure IV.6 illustre le profil médian global des émissions gazeuses (CO_2 exclu) et illustre sa variabilité en fonction des phases opérationnelles des navires, paramètre permettant le plus fréquemment d'expliquer les variations des facteurs d'émission des différents composés.

Les émissions gazeuses des navires hors CO_2 sont majoritairement composées d'oxydes d'azote (NO_X : 86%) et de monoxyde de carbone (CO : 12 %) tandis que le dioxyde de soufre (SO_2) et le méthane (CH_4) constituent chacun environ 1 %. Les autres composés, comme les composés organiques volatiles non méthaniques (COVNM), représentent moins de 0,1 % de la phase gazeuse, mais peuvent représenter jusqu'à 10 % dans certaines conditions opérationnelles (« à quai » et/ou « en manœuvres » selon le type de navire), ce qui peut avoir un impact significatif sur la formation de polluants secondaires.

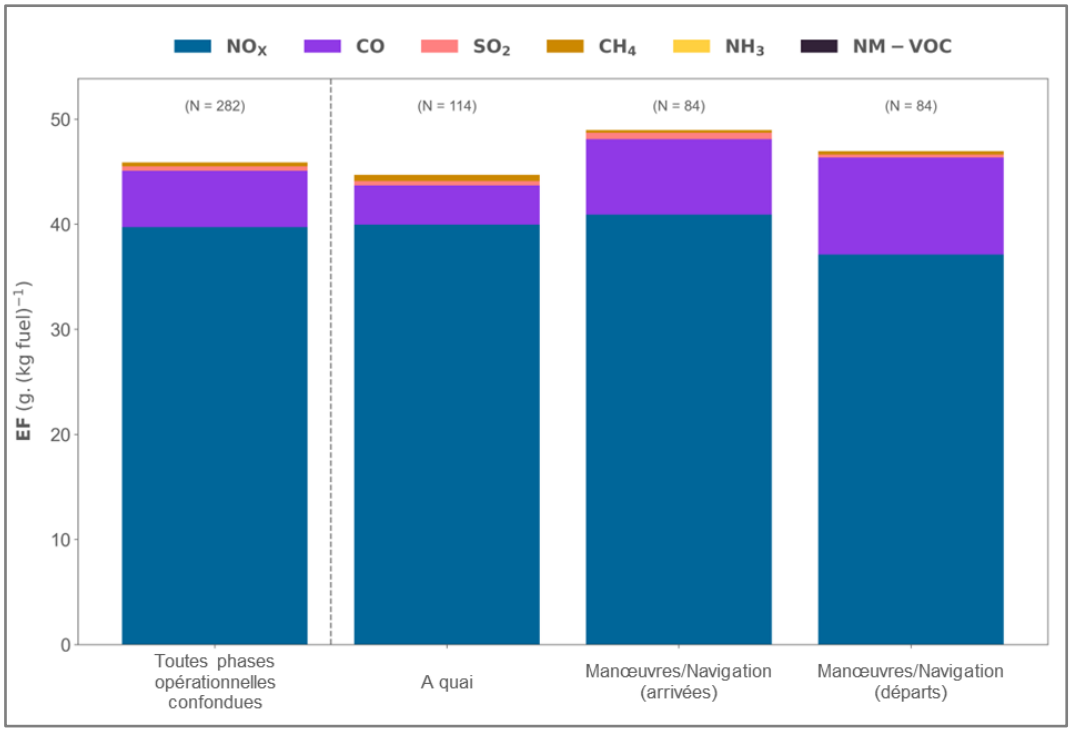


Figure IV.6 Composition gazeuse médiane des émissions des navires hors dioxyde de carbone en fonction de la phase opérationnelle des navires (bateaux de plaisance exclu car cette catégorie de navires n'est représentée que pour la phase gazeuse). N indique le nombre de panaches considérés pour chaque phase opérationnelle.

2 Phase particulaire

2.1 Masse et nombre de particules

La phase particulaire des émissions des navires a été caractérisée à la fois en masse et en nombre de particules. Les distributions des EF_{PN} obtenus à partir des mesures du compteur de particules (CPC), et des EF_{PM1} obtenus à partir des mesures de la granulométrie des particules (SMPS) sont représentées sous forme de diagramme de Tukey en Figure IV.7 (pour les résultats statistiques détaillés se référer au Tableau A.11 de l'ANNEXE 11).

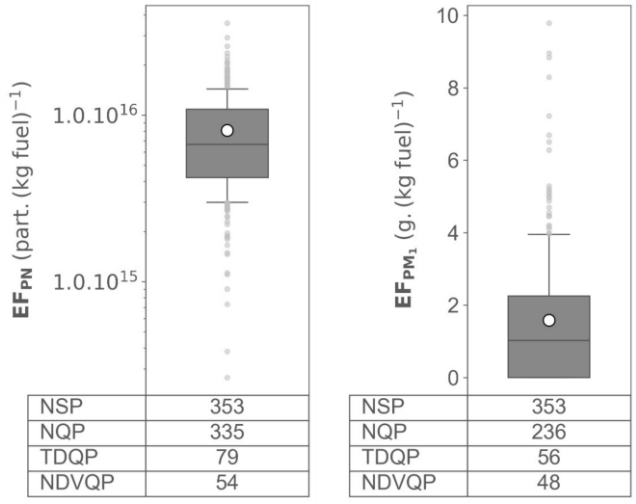


Figure IV.7 Distribution des facteurs d'émission des PN et des PM_1 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne.

La médiane des EF_{PN} (6.7 10^{15}.part.kg_{fuel}^{-1} [4.2-10.8]) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fuel avec des teneurs en soufre <0.1 % (moyenne de 8.1 ± 14.1 10^{15}.part.kg_{fuel}^{-1}).

Concernant les facteurs d'émission de la masse des particules submicroniques (EF_{PM1}), l'utilisation de l'analyseur SMPS a été préférée à celle de l'OPC pour le calcul en raison des résultats des inter-comparaisons réalisées entre les différents analyseurs permettant d'obtenir la masse des particules (voir ANNEXE 4). Ces inter-comparaisons ont montré que l'OPC pouvait sous-estimer les concentrations en PM_1 jusqu'à un facteur 3, en particulier lorsque les sites de mesures étaient sous les vents de panaches de navires, et ce en raison de son incapacité à mesurer les particules de diamètre inférieur à 250 nm. De plus, l'utilisation du SMPS a été préféré à l'utilisation du HR-ToF-AMS associé au MAAP, malgré le pas de temps relativement élevé (2 minutes) du SMPS, car le HR-ToF-AMS n'était déployé que sur le site PEB. Le calcul des EF_{PM1} et des $EF_{PM2.5}$ à partir de l'OPC a néanmoins permis de mettre en évidence que les $PM_{2.5}$ émises par les navires sont principalement constituées de PM_1, contribuant en moyenne à plus 80 % des $PM_{2.5}$ du fait de la sous-estimation des PM_1.

La médiane des EF_{PM1} des panaches étudiés ainsi obtenue (1.0 $g.kg_{fuel}^{-1}$ [<0.4-2.25]) est comparable à la gamme haute des valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fioul à teneur en soufre <0.1 % (moyenne de 0.6 ± 0.2 g/kg_{fuel}^{-1}). Si l'on considère le rapport $PM_1/PM_{2.5}$ — bien que probablement sous-estimé (valeur moyenne : 0.8) —, l'$EF_{PM2.5}$ médian estimé est également conforme à l'$EF_{PM2.5}$ considéré dans les calculs de l'inventaire régional des émissions des navires (1.4 $g.kg_{fuel}^{-1}$).

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les EF_{PN} et EF_{PM1} révèle une dépendance statistiquement significative des émissions à la phase opérationnelle (p-value < 10^{-15}). En effet, comme en témoigne la Figure IV.8, les navires « à quai » génèrent plus de PN et moins de PM_1 que lorsqu'ils sont en « manœuvres/navigation » :

- Pour les EF_{PN}, 9.9 10^{15}.part.kg_{fuel}^{-1} [7.9-12.1] « à quai » contre 5.2 10^{15}.part.kg_{fuel}^{-1} [3.4-8.1] en « manœuvres/navigation » ;
- Pour les EF_{PM1}, 0.6 g.kg_{fuel}^{-1} [<0.4-0.9] pour les navires « à quai » contre 1.7 g.kg_{fuel}^{-1} [0.8-3.3] pour ceux en « manœuvres/navigation ».

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

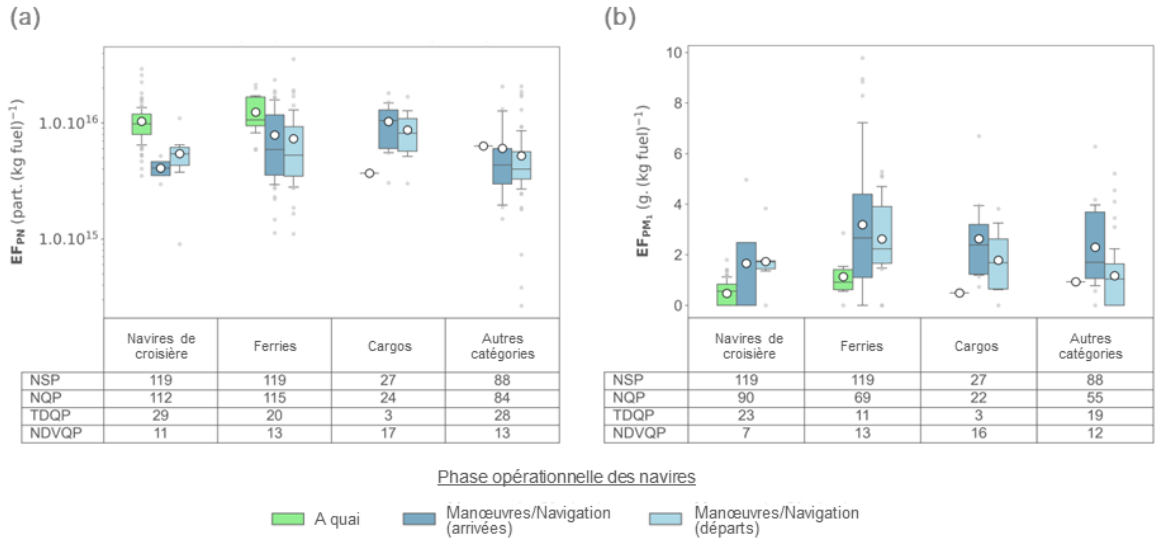


Figure IV.8 Distribution des facteurs d'émission (a) des PN et (b) des PM_1 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle.

Ces variations s'expliquent principalement par l'usage « à quai » des moteurs auxiliaires fonctionnant à un régime moteur stable et optimal avec un carburant distillé à faible teneur en soufre (<0.1 %) tandis que les navires en « manœuvres/navigation » dans l'enceinte du port mobilisent principalement leur moteur principal à une charge moteur plus faible (<25 %) et moins stable. Ces observations indiquent que les émissions de PN et de PM_1 sont influencées par la charge moteur (Anderson et al., 2015a; Grigoriadis et al., 2021; Zetterdahl et al., 2016) et le régime moteur (Diesch et al., 2013). L'évolution différenciée de la masse et du nombre de particules observée sur la Figure IV.8 entre les navires « à quai » et en « manœuvres/navigation » a également été mis en évidence par Anderson et al. (2015b) et Chu-Van et al. (2018). Cette évolution inhabituelle est imputable à la distribution granulométrique des particules (voir CHAPITRE IV.2.2) et non à la formation de particules. Lorsque les navires sont à quai, les particules émises sont principalement de diamètre inférieur à 50 nm, tandis qu'en « manœuvres/navigation » un mode autour de 100 nm apparaît et peut même devenir prédominant, contribuant ainsi davantage à la masse totale de PM_1 que les particules plus fines.

De plus, comme pour le SO_2, une différence statistiquement significative (p-value~0.03) est observée entre les émissions de PN et de PM_1 lors des arrivées et des départs, les arrivées présentant des émissions plus élevées (Figure IV.8). Cependant, pour les navires de croisière cette tendance ne se vérifie pas, mais le faible nombre de panaches identifiés pour cette catégorie durant ces phases

opérationnelles rend ce résultat incertain. Dans l'analyse de l'évolution du SO_2 deux hypothèses avaient été envisagées pour expliquer les écarts entre arrivées et départs : la transition de carburant et l'arrêt de scrubbers à circuit ouverte. Le fait que cette distinction entre les arrivées et les départs soit également marquée tant pour le nombre que pour la masse des particules suggère que la transition de carburant soit l'hypothèse la plus probable. En effet, les émissions de PM_1 diminuent à la fois avec la teneur en soufre du carburant et l'amélioration de la qualité du carburant (passage de fuel résiduel à fuel distillé), tandis que les émissions de PN diminuent uniquement avec l'amélioration de la qualité du carburant (voir CHAPITRE I.4.2.2).

Enfin, la Figure IV.8 indique également qu'en « manœuvres/navigation », les ferries et les cargos équipés de moteur de plus 10 000 kW émettent statistiquement plus de particules en masse et en nombre que les autres navires disposant de moteurs de moins de 4 000 kW (p-value~10^{-5}). Pour les navires de croisière, équipés de moteurs similaires à ceux des ferries et des cargos, il est difficile de conclure avec certitude au regard du faible nombre de panaches identifiés lors de ces phases opérationnelles, d'autant plus que les facteurs d'émission des navires de croisière « à quai » sont comparables à ceux de des ferries.

L'âge des panaches semble également avoir un impact sur le nombre et/ou la masse des particules comme l'illustre la Figure IV.9. Pour le nombre de particules, les panaches les plus jeunes (de moins de 5 minutes pour les navires « à quai » et de moins de 2 minutes pour les navires en « manœuvres/navigation »), présentent des facteurs d'émission statistiquement plus élevés (d'un facteur 1,5 et 2 respectivement) que ceux des panaches plus anciens (p-value<10^{-2}). Cette observation suggère l'apparition de processus d'accumulation et/ou de coagulation des particules, qui réduisent le nombre de particules mais augmentent leur taille moyenne (Celik et al., 2020; Lack et al., 2009). Pour la masse des particules (PM_1), une tendance à la hausse, est observée mais uniquement pour les navires « à quai ». Cette tendance n'est toutefois pas confirmée par les tests statistiques de Kruskal-Wallis qui indiquent que tous les groupes présentent une tendance centrale similaire, signifiant une stabilité de la masse d'aérosols pour la gamme d'âge des panaches étudiés dans cette étude (<30 min). Ainsi, l'augmentation de la masse totale des aérosols due au vieillissement photochimique, observée par plusieurs auteurs utilisant des réacteurs simulant l'oxydation atmosphérique sur des périodes de 2 à 6 jours (Lanzafame et al., 2022; Timonen et al., 2022), n'est pas perceptible pour les panaches âgés de moins de 30 minutes. Cependant, la grande variabilité des facteurs d'émission des PM_1 dans les différentes classes d'âge ne permet pas de conclure avec certitude de l'absence de vieillissement.

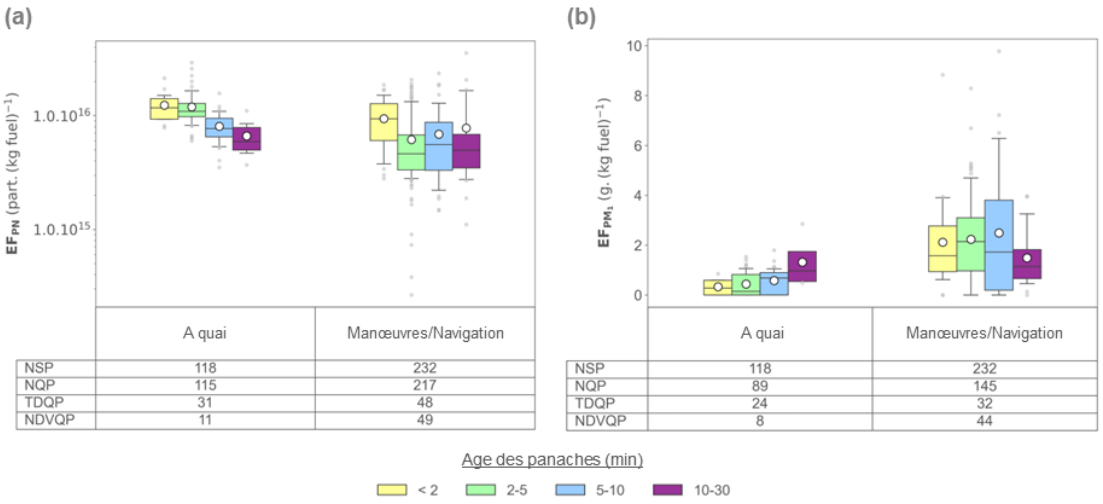


Figure IV.9 Distribution des facteurs d'émission (a) des PN et (b) des PM_1 en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches.

2.2 Distribution granulométrique des particules

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

Parmi les paramètres des navires examinés, c'est encore la phase opérationnelle qui a l'impact le plus important sur la distribution granulométrique des 158 panaches sélectionnés (voir méthode de sélection au CHAPITRE II.2.2). Cette distribution granulométrique des particules se présente sous forme :

- Unimodale (30 nm) pour les navires « à quai » qui utilisent leurs moteurs auxiliaires à une charge stable et optimale avec du combustible distillé à faible teneur en soufre (<0.1 %) (Figure IV.10.a)
- Bimodale (35 nm – 100 nm) pour les navires en « manœuvres/navigation » qui utilisent principalement leurs moteurs principaux à des charges plus faibles (<25%) et moins stables (Figure IV.10.b). Le mode à 35 nm est généralement le plus abondant tandis que l'intensité du mode à 100 nm varie d'un panache à l'autre. Il est important de noter que ce mode est particulièrement marqué pour les ferries, une catégorie de navires du port de Marseille qui sont connus pour être partiellement équipés d'épurateurs.

Ces résultats sont corroborés par l'analyse des profils journaliers du diamètre moyen des particules (Figure III.7), qui montre un déplacement vers des particules plus petites (environ 50 nm) pendant les périodes de mouvements des navires. Bien que les causes spécifiques d'une distribution unimodale ou bimodale puissent varier d'une étude à l'autre, la présence du mode 30 nm est systématiquement observée. D'après des analyses de la morphologie des particules réalisées par microscope électronique à transmission (Aakko-Saksa et al., 2023; Alanen et al., 2020), les particules de 30 nm sont sphériques, non volatiles et proviennent de la combustion de carburants et d'huiles lubrifiantes.

Le mode autour de 100 nm pourrait, quant à lui, être attribué (1) à une combustion incomplète pendant les phases de manœuvre, qui favorise la formation de suie et la coagulation des particules (Diesch et al., 2013), (2) à l'utilisation d'épurateurs lorsque le mode 100 nm est dominant (Jeong et al., 2023; Kuittinen et al., 2021; Winnes et al., 2020), ou (3) à l'utilisation de carburant résiduel (HFO, VLSHFO, ULSHFO) lorsque le mode 100 nm n'est pas dominant (Anderson et al., 2015a; Fossum et al., 2024). Fossum et al. (2024) ont même montré que (1) les panaches des navires « à quai » qui employaient, dans leur étude, principalement un combustible de type MGO, présentaient une distribution granulométrique unimodale et centrée autour de 30 nm alors que (2) pour les panaches des navires en « manœuvres/navigation » dans le port qui utilisaient un combustible de type ULSFHO, la distribution était bimodale avec les deux modes retrouvés dans la présente étude. Le type de carburant et la présence ou non de système de traitement n'étant pas renseignées par le système AIS, ces hypothèses n'ont pas pu être confirmées.

L'analyse de l'évolution du diamètre modal des particules en fonction du vieillissement du panache, illustrée en Figure IV.11, indique une augmentation marginale du diamètre. Ce résultat suggère qu'en dehors de la dilution naturelle, qui réduit progressivement les concentrations de particules dans les panaches, aucun autre processus physico-chimique significatif ne se produit sur les courtes échelles de temps étudiées (moins de 30 minutes). Toutefois, bien que l'augmentation du diamètre modal ne soit pas statistiquement significative, cette observation, associée à la diminution statistiquement significative des EF_{PN}, suggère que des phénomènes de condensation ou de coagulation pourraient se produire et contribuer à l'augmentation du diamètre modal des particules.

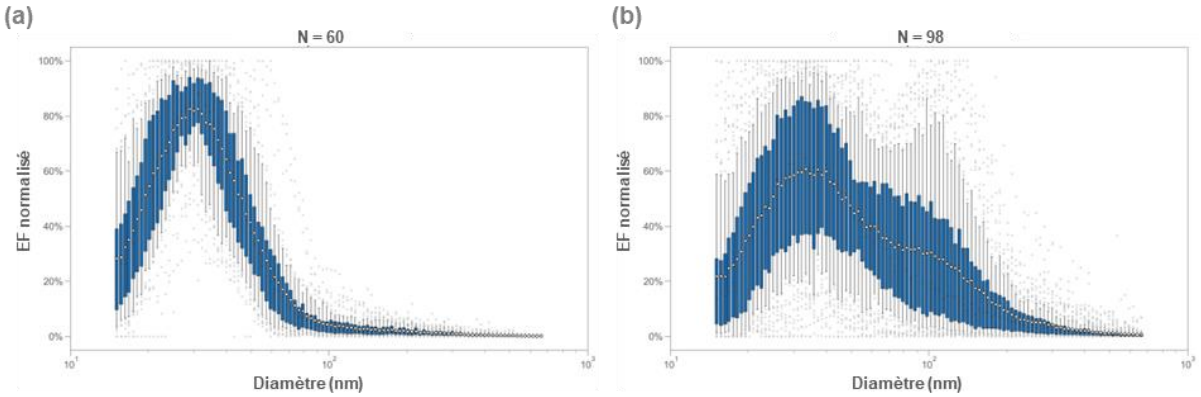
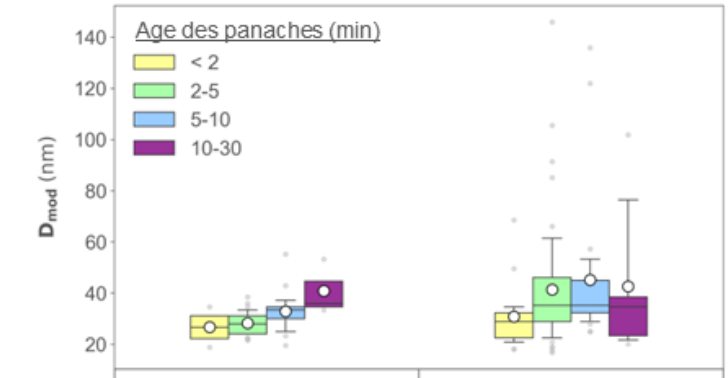


Figure IV.10 Distribution granulométrique des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la phase opérationnelle (a) « à quai » et (b) en « manœuvres/navigation ». N indique le nombre de panaches dans chaque groupe.



	A quai	Manœuvres/Navigation
NSP	118	232
NQP	60	96
TDQP	19	24
NDVQP	8	35

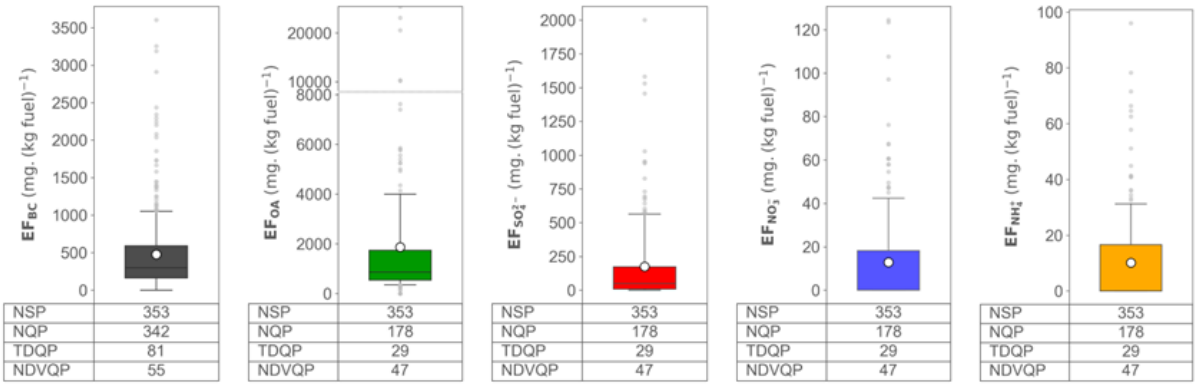
Figure IV.11 Distribution des diamètres modaux des particules des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches.

Par ailleurs, les graphiques de corrélations entre les EF_{PN} mesurés à l'aide de l'analyseur CPC (2.5 nm (PEB) ou 7 nm (MAJOR) – 2.5 µm) et les EF_{PN} mesurés avec l'analyseur SMPS (15 nm – 660 nm) pour chaque panache révèlent des coefficients directeurs supérieurs à 1.3 pour 30 % des panaches analysés. Ce résultat suggère que, pour ces panaches, environ 30 % des particules ont un diamètre inférieur à 15 nm. Il est intéressant de noter que le pourcentage de panaches présentant cette caractéristique augmente à mesure que l'âge des panaches diminue. Par exemple, 100 % des panaches provenant de navires à quai, âgés de moins de 2 minutes, présentent ce biais, contre 40 % pour ceux dont l'âge est compris entre 2 et 5 minutes. Cette observation est cohérente avec les résultats de Lack et al. (2009), qui avaient également constaté la présence de particules de diamètre inférieur à 15 nm dans des panaches âgés de moins de 4 minutes.

2.3 Composition chimique des PM_1

2.3.1 Composés carbonés et inorganiques ioniques

La Figure IV.12 illustre la distributions des facteurs d'émissions (EF) des composés carbonés et inorganiques ioniques (pour les résultats statistiques détaillés se référer au Tableau A.11 de l'ANNEXE 11). Le chlorure (Cl^-) est exclu de ces graphiques car sa médiane et ses percentiles sont inférieures à la limite de détection (DL).



Note : Le nombre de panaches pour lesquels les composés ont été quantifiés à l'aide de l'analyseurs HR-ToF-AMS (OA, SO_4^{2-}, NH_4^+ et Cl^-) représente environ la moitié de celui du BC, en raison du déploiement exclusif de cet analyseur sur le site PEB.

Figure IV.12 Distribution des facteurs d'émission des composés carbonés et inorganiques ioniques des PM_1 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne.

Les valeurs des facteurs d'émission déterminées dans cette étude sont généralement comparables à celles documentées dans la littérature : pour le BC, l'OA et les SO_4^{2-} les EF médians sont respectivement de 298 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ [163-592], 863 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ [543-1,742] et 50 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ [<28-174]. Ces valeurs sont comparables aux moyennes rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fioul à teneur en soufre <0.1 % (respectivement de 238 ± 305 $mg.kg_{fuel}^{-1}$, 624 ± 335 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ et 120 ± 50 $mg.kg_{fuel}^{-1}$, Tableau I.6). Pour le NO_3^- et le NH_4^+, les EF médians sont inférieures aux DL (5.4 et 5.0 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ respectivement) mais restent en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les navires utilisant du fioul à teneur en soufre <0.1 % (moyenne de 3 ± 6 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ et 2 ± 3 $mg.kg_{fuel}^{-1}$ respectivement, Tableau I.6).

La Figure IV.13 et la Figure IV.14 présentent comment la catégorie des navires, leur phase opérationnelle et l'âge des panaches influencent les facteurs d'émissions des composés carbonés et inorganiques ioniques. Parmi les paramètres étudiés, ces trois facteurs apparaissent comme ayant l'impact le plus significatif sur leurs facteurs d'émission.

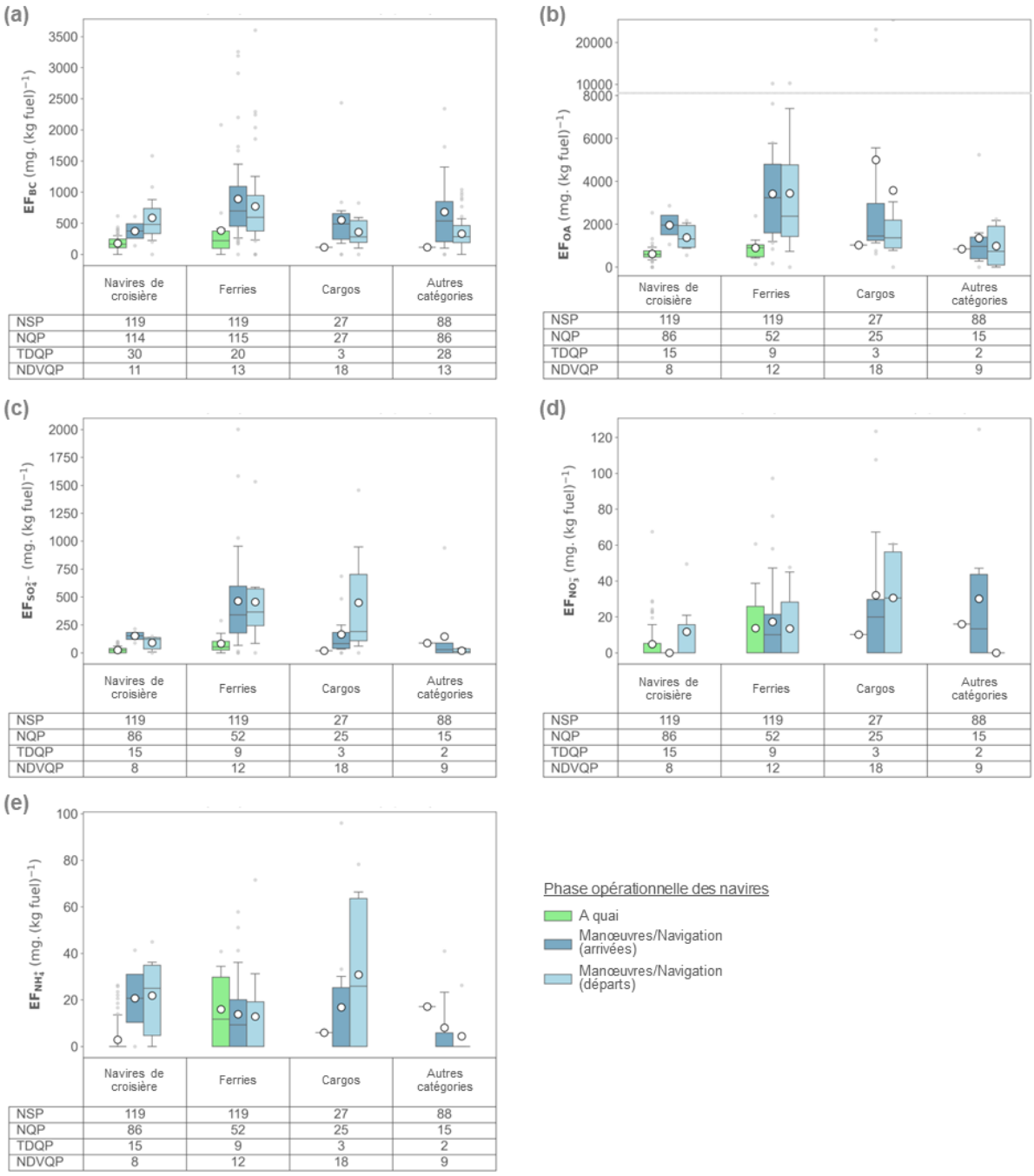


Figure IV.13 Distribution des facteurs d'émission de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium.

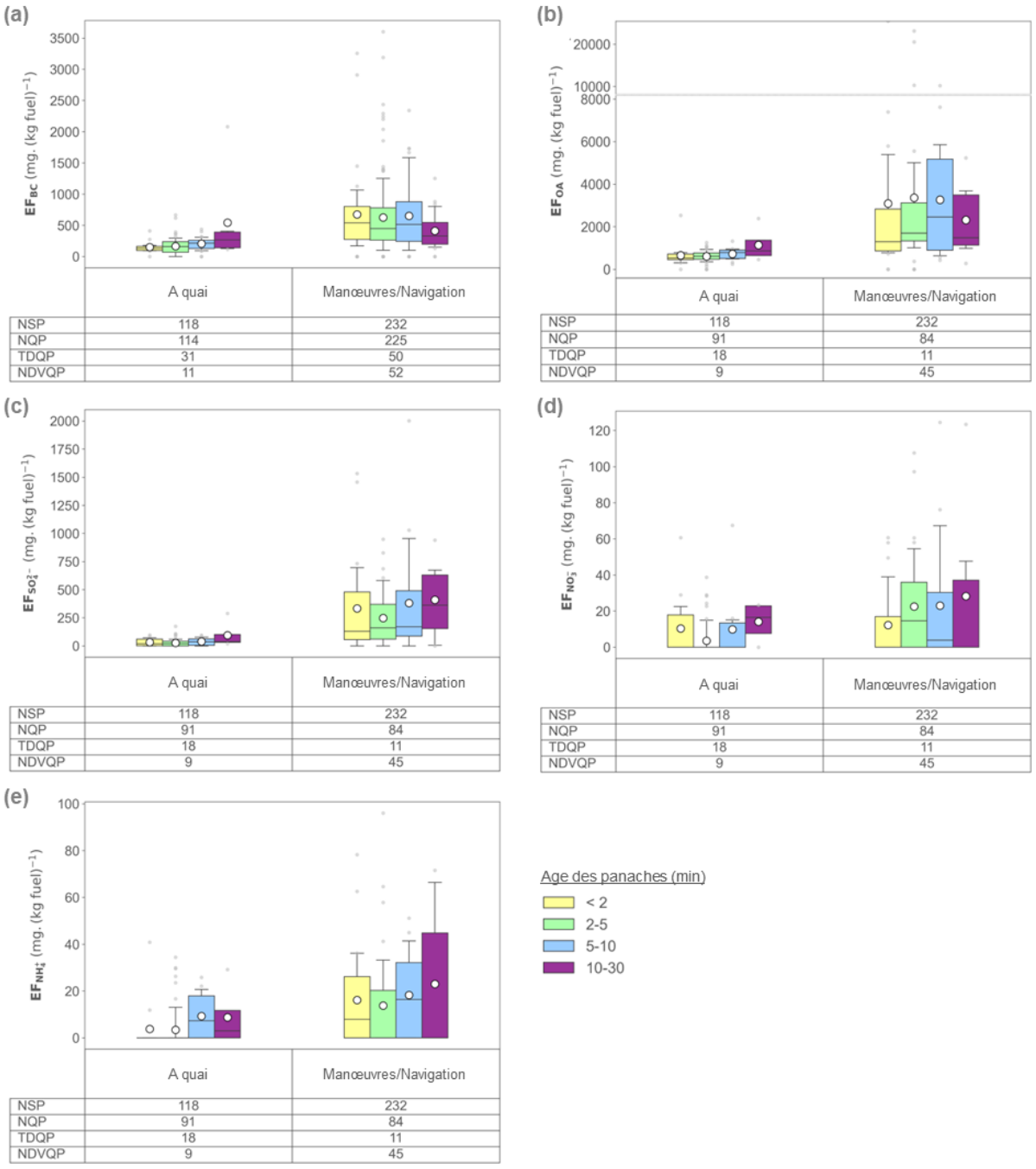
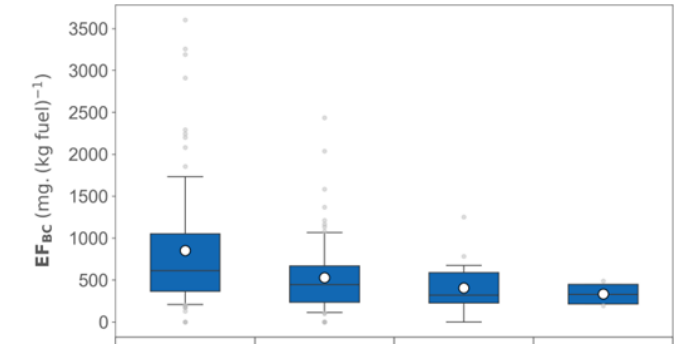


Figure IV.14 Distribution des facteurs d'émission de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium.

Black Carbon (BC)

L'analyse des paramètres susceptibles d'influencer les émissions de BC révèle qu'elles dépendent principalement de la phase opérationnelle. Les navires en « manœuvres/navigation » génèrent statistiquement plus de BC (479 mg.kg$_{fuel}^{-1}$ [261-801]) que les navires « à quai » (165 mg.kg$_{fuel}^{-1}$ [105-247]) (Figure IV.13.a) (p-value~10^{-21}). Comme pour de nombreux composés, ce phénomène est lié à la faible charge du moteur principal et à sa moindre stabilité lors de la navigation et des manœuvres ayant lieu dans l'enceinte du port (Sugrue et al., 2022; Zhao et al., 2020). Comme pour le SO_2, une distinction significative (p-value~0.002) est également observée entre les arrivées (601 mg.kg$_{fuel}^{-1}$ [349-1,039]) et les départs (389 mg.kg$_{fuel}^{-1}$ [230-621]), probablement en raison du changement de carburant requis lors de l'entrée au port, passage à un carburant plus raffiné en réponse aux réglementations (Grigoriadis et al., 2021; Huang et al., 2018; McCaffery et al., 2021). Enfin, pour ce composé, l'analyse des EF en fonction de l'âge du navire a permis de démontrer l'influence des réglementations Tier imposées par la convention MARPOL sur la production de BC (Tier 0 navires construits avant 2000, Tier I avant 2011, Tier II avant 2016 et Tier III après 2016). En effet, une diminution statistiquement significative (p-value~0.01) est observée (Figure IV.15) entre les navires de classe Tier 0 et Tier I (catégories les plus représentées (90% des panaches étudiés pour lesquels l'âge du navire était connu)). La même tendance est observée pour les classes Tier II et Tier III, même si elle n'est pas statistiquement significative en raison du faible nombre de panaches pour ces catégories. Ce résultat corrobore ceux de Sugrue et al. (2022) et suggère que ces réglementations influencent les émissions de BC et ce même dans le cas de faibles charges moteurs. Il est important de noter que la répartition des 4 classes Tier est similaire dans les différentes phases opérationnelles et classe d'âge des panaches, éliminant ainsi tout biais systématique qui pourrait altérer les interprétations précédentes.



	Tier 0	Tier I	Tier II	Tier III
NSP	89	79	15	4
NQP	86	76	15	4
TDQP	13	17	2	0
NDVQP	17	19	5	4

Figure IV.15 Distribution des facteurs d'émission du BC en fonction de la réglementation Tier imposée par la convention MARPOL.

Les tests statistiques effectués sur les autres paramètres (catégorie de navires (Figure IV.13.a) et âge des panaches (Figure IV.14.a) indiquent que tous les groupes présentent une tendance centrale similaire (p-value>0.05).

De nombreuses études ont été menées sur la relation entre les quantités de BC et de CO émises lors de divers processus de combustion. Dans la plupart des cas, des corrélations élevées ont été observées entre ces deux composés (Guo et al., 2017; Taketani et al., 2022; Zhou et al., 2009) car les deux composants proviennent de la combustion incomplète de combustibles à base de carbone. La pente de

la régression linéaire (ΔBC/ΔCO) est souvent utilisée pour identifier des sources telles que les véhicules essence/diesel ou la combustion de biomasse (Guo et al., 2017) mais aucune de ces études ne fait référence aux émissions des navires. La corrélation entre les EF_{BC} et EF_{CO} des panaches identifiés dans la présente étude est faible ($R^2 < 0.1$) indiquant que les émissions de ces composés évoluent de façon indépendante probablement en raison de l'utilisation de différents carburants. En effet, l'étude de Zhao et al. (2020) a montré une très forte corrélation entre les EF de ces deux composés pour un cargo et un carburant HFO (R^2=0.91) obtenus à différentes charges moteur, mais l'analyse de la corrélation pour ce même navire avec un autre type de carburant (MDO) montre une moins bonne corrélation (R^2=0.4). En effet, si l'on introduit une multitude de navires avec des carburants différents, la corrélation est également faible ($R^2 < 0.1$) (corrélation déterminée à partie de l'ensemble des EF compilés dans le Tableau I.6).

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

Les émissions d'OA et de SO_4^{2-} dépendent aussi principalement de la phase opérationnelle. Les navires en « manœuvres/navigation » génèrent statistiquement plus d'OA et de SO_4^{2-} que les navires « à quai » (p-value<10^{-13}). Pour l'OA, la médiane des EF est de 1 603 mg.kg_{fuel}^{-1} [1 095-3 382] en « manœuvres/navigation » contre 611 mg.kg_{fuel}^{-1} [470-800] « à quai » (Figure IV.13.b) et pour le SO_4^{2-}, la médiane des EF est de 171 mg.kg_{fuel}^{-1} [55-466] en « manœuvres/navigation » contre <28 mg.kg_{fuel}^{-1} [<28-50] (Figure IV.13.c).

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

Pour l'OA, comme pour le BC, une différence statistiquement significative est observée entre les EF à l'arrivée et au départ des navires (2 365 mg.kg_{fuel}^{-1} [1 241-4 141] versus 1 399 mg.kg_{fuel}^{-1} [470-800]), les arrivées présentant des émissions 1.7 fois plus élevées (Figure IV.13.b). Cette distinction statistique résulte probablement du changement de carburant requis à l'entrée du port, avec un passage à un carburant plus raffiné (Gysel et al., 2017; McCaffery et al., 2021). En revanche, ce phénomène n'est pas constaté pour les sulfates (Figure IV.13.c). Cette observation pourrait être mis en relation avec les résultats de l'étude de Gysel et al. (2017) qui montre que la diminution des émissions de sulfates due à la réduction de la teneur en soufre dans les carburants est négligeable, en particulier pour les carburants dont la teneur en soufre est déjà faible.

De plus, lorsqu'ils sont en « manœuvres/navigation », les ferries présentent des EF_{OA} deux fois plus élevés que les autres catégories (3 102 mg.kg_{fuel}^{-1} [1 479-4,933] contre 1 303 mg.kg_{fuel}^{-1} [807-2 221]) (Figure IV.13.b) et des EF_{SO4} quatre fois plus élevées que les autres catégories (358 mg.kg_{fuel}^{-1} [195-582] contre 86 mg.kg_{fuel}^{-1} [<28-174]) (Figure IV.13.b). Cette observation n'étant pas identique pour les navires de puissance moteur équivalente, l'hypothèse envisagée est que cette catégorie de navire emploierait un carburant et/ou un système d'épuration des fumées différent des autres catégories pendant la navigation et/ou les manœuvres. Cette hypothèse gagne en crédibilité en considérant que, dans le port de Marseille, certains ferries sont équipés de scrubbers, une caractéristique notable pour cette catégorie de navires.

Les tests statistiques effectués sur l'âge des panaches de l'OA et des sulfates (Figure IV.14.b,c) indiquent, quant à eux, que tous les groupes présentent une tendance centrale similaire.

Nitrates (NO_3^-)

Les facteurs d'émission de NO_3^- sont souvent inférieurs à la DL (plus de 60% des mesures), et ce même la nuit. Par conséquent, les analyses statistiques de l'influence des différents paramètres indiquent une tendance centrale similaire pour tous les groupes, quel que soit le paramètre analysé. Les faibles EF de nitrates et l'absence de variation significative de NO_3^- en fonction de l'âge du panache (Figure IV.14.d) ne soutiennent pas l'hypothèse émise précédemment sur les puits de NO_X dus aux réactions photochimiques conduisant à la production d'aérosols de nitrates mais selon Celik et al (2020), les températures ambiantes élevées observées lors de la campagne de mesure limitent la présence de cette espèce dans la phase particulaire.

Ammonium (NH_4^+)

Les facteurs d'émission de NH_4^+ sont souvent inférieurs à la DL (plus de 60 % des mesures). L'analyse du ratio entre $NH_4^+{}_{mesuré}$ et $NH_4^+{}_{predit}$ (Figure A.20 de l'ANNEXE 12) — traceur de l'acidité des particules (Zhang et al., 2007) — pour les panaches des navires et les conditions de fond suggère que si les particules du bruit de fond sont entièrement neutralisées, celles provenant des navires ne le sont pas ou seulement partiellement. Le niveau de neutralisation des particules dans les panaches de navires dépend des émissions de sulfates et, par conséquent, de la phase opérationnelle des navires. Lorsque les émissions de sulfate sont élevées (EF >250 $mg.kg_{fuel}^{-1}$) la pente proche de zéro, similaire à celle observée par Fossum et al. (2024), suggère que le sulfate mesuré est principalement sous forme d'acide sulfurique. Pour les émissions de sulfate inférieures à ce seuil, une neutralisation partielle se produit. Dans ces deux cas, le temps qui sépare l'émission du panache de sa mesure (30 minutes maximum) ne semble pas suffisant pour que l'ammoniac ambiant (3 ppb [2.3-3.7] (Tableau A.7 de l'ANNEXE 7)) neutralise le sulfate émis par le navire. Le temps nécessaire à la neutralisation des sulfates peut varier considérablement, de quelques secondes à plusieurs heures, en fonction des proportions relatives d'ammoniac, de sulfates et de matière organique particulaire. En particulier, l'association de la composition chimique des PM_1 dans les panaches (riches en matière organique par rapport aux sulfates) et de faibles concentrations environnementales en ammoniac peut contribuer à ralentir le processus de neutralisation (Liggio et al., 2011; Nault et al., 2020).

2.3.2 Éléments traces métalliques

La résolution temporelle de 30 minutes de l'analyseur de métaux en ligne (Xact) n'a pas permis de déterminer de facteurs d'émission. En effet, cette résolution temporelle nécessaire pour maintenir des limites de détection acceptables n'est pas adaptée à la durée réelle des panaches, qui est généralement inférieure à 15 minutes (CHAPITRE III.4). Comme le montre la Figure III.9.c, cette inadéquation se traduit par un pic ponctuel au-dessus des niveaux de fond pour chaque panache détecté, contrairement aux autres composés mesurés avec un pas de temps plus fin. De plus, comme les tests de sensibilité à la résolution temporelle ont pu le mettre en évidence, au-delà d'une résolution temporelle de 5 minutes, l'écart relatif médian par rapport aux valeurs obtenues à la résolution la plus fine est supérieur à 80 % et ce en particulier en raison des valeurs de ΔCO_2 relativement faibles résultant de ce pas de temps qui augmentent considérablement les incertitudes dans les calculs EF.

Face à cette limitation, la méthode PMF (Positive Matrix Factorisation) a été privilégiée pour établir les profils d'émission de cette famille de composés. Cette méthode permet de déterminer la contribution de facteurs aux concentrations ambiantes tout en caractérisant leurs profils d'émission. Ces facteurs peuvent être associés à des sources, à condition que le profil obtenu ne soit pas une combinaison de plusieurs sources et qu'il ne soit pas altéré par les transformations atmosphériques entre la source et le récepteur. La contribution du trafic maritime aux concentrations environnementales sera abordée dans le prochain chapitre, et présentera la méthode permettant d'obtenir le ou les profils d'émission des métaux pour cette source.

Toutefois, à titre indicatif, pour chaque panache identifié lors de la campagne de mesures, les concentrations additionnelles moyennes des différents métaux ainsi que leurs contributions par rapport aux concentrations globales ont été calculées, bien que la résolution temporelle de l'Xact puisse engendrer une sous-estimation des concentrations additionnelles moyennes. En effet, les concentrations restituées par l'Xact sont lissées sur un pas de temps de 30 minutes alors que la durée réelle de l'augmentation des concentrations (durée du panache) est généralement inférieure à 15 minutes.

Le Tableau IV.2 présente les médianes ainsi que les 25e et 75e percentiles des concentrations additionnelles moyennes observées sous le vent des panaches de navires identifiés pendant la campagne, pour les métaux dont la contribution aux concentrations globales est supérieure à zéro. Il détaille également ces résultats en fonction des phases opérationnelles des navires.

Parmi les métaux traces, seuls le vanadium (V) et le nickel (Ni) présentent des contributions médianes non nulles (30 %). Elles correspondent à des concentrations médianes supplémentaires de 0.5 ng.m^{-3} et 0.9 ng.m^{-3} respectivement et conduisent à un rapport V/Ni d'environ 0.5. Ce rapport s'aligne sur celui qui a récemment été identifié dans la littérature comme représentatif de l'utilisation de carburants plus raffinés (voir CHAPITRE I.4.2.3). Par ailleurs, l'analyse des concentrations additionnelles en métaux catégorisées par phase d'exploitation, paramètre identifié comme ayant la plus grande influence sur les facteurs d'émission des autres composés, met en évidence des différences significatives en fonction de la phase d'exploitation. Pour les navires « à quai », les concentrations en métaux additionnelles sont systématiquement non détectées, seul le potassium (K) peut être occasionnellement détecté (75e percentile = 1.5 ng.m^{-3}). L'exclusion des navires à quai double la contribution médiane de V et Ni pour les phases en « manœuvres/navigation », la portant à environ 70 %. Par ailleurs, comme pour les facteurs d'émission, une distinction peut également être faite entre les arrivées et les départs. Des facteurs de 2.1 et de 1.5 sont observés entre les concentrations supplémentaires lors des arrivées et des départs pour le V et Ni respectivement. Ce résultat doit cependant être interprété avec prudence,

car contrairement aux facteurs d'émission, les concentrations excédentaires dépendent aussi de la dilution du panache, d'autant plus que les arrivées de navires ont lieu principalement tôt le matin, lorsque les conditions météorologiques sont moins favorables à la dispersion des polluants. La séparation par phase opérationnelle rend également plus systématique la présence de fer (Fe) dans les émissions des navires pendant les phases « manœuvres/navigation ». Pour ces phases, les contributions médianes des navires sont de 11 % lors des arrivées et de 5 % lors des départs, contre 0 % pour l'ensemble des phases opérationnelles. Le Ca et le Zn sont également occasionnellement détectés lors des phases « manœuvres/navigation » (75e percentile en moyenne de 3.4 ng.m^{-3} et 0.5 ng.m^{-3} respectivement). Les métaux K, Fe, Ca et Zn sont souvent associés aux substances additives des combustibles marins et aux huiles de lubrification des moteurs des navires (Anderson et al., 2015a; Yang et al., 2023).

Tableau IV.2 Métaux PM_1 – concentrations additionnelles et contribution du transport maritime dans les panaches en fonction de la phase opérationnelle. Les valeurs sont présentées comme suit : médiane [25e percentile / 75e percentile].

Composé	Phase opérationnelle des navires	N(1)	Concentrations additionnelles des navires (2) (ng/m^3)	Contribution relative des navires (3) (%)
Ca	Toutes phases confondues	69	<DL [<DL / 1.4]	– [– / 4.5 %]
	À quai	22	<DL [<DL / <DL]	– [– / –]
	Manœuvres/Navigation (arrivées)	27	<DL [<DL / 2.5]	– [– / 3.7 %]
	Manœuvres/Navigation (départs)	20	<DL [<DL / 4.3]	– [– / 12.2 %]
Fe	Toutes phases confondues	69	<DL [<DL / 3.4]	– [– / 18.0 %]
	À quai	22	<DL [<DL / <DL]	– [– / –]
	Manœuvres/Navigation (arrivées)	27	2.4 [<DL / 4.7]	11.2 % [- / 31.2 %]
	Manœuvres/Navigation (départs)	20	1.2 [<DL / 3.8]	5.2 % [- / 16.2 %]
K	Toutes phases confondues	69	<DL [<DL / 2.0]	– [– / 11.4 %]
	À quai	22	<DL [<DL / 1.5]	– [– / 9.5 %]
	Manœuvres/Navigation (arrivées)	27	<DL [<DL / 3.0]	– [- / 15.7 %]
	Manœuvres/Navigation (départs)	20	<DL [<DL / 2.0]	– [– / 10.8 %]
Ni	Toutes phases confondues	69	0.9 [<DL / 4.3]	32.2 % [- / 90.7 %]
	À quai	22	<DL [<DL / <DL]	– [– / –]
	Manœuvres/Navigation (arrivées)	27	4.4 [0.4 / 7.5]	86.4 % [10.8 % / 94.3 %]
	Manœuvres/Navigation (départs)	20	2.1 [0.6 / 3.0]	67.5 % [23.5 % / 91.1 %]
V	Toutes phases confondues	69	0.5 [<DL / 2.5]	28.2 % [- / 85.1 %]
	À quai	22	<DL [<DL / <DL]	– [– / –]
	Manœuvres/Navigation (arrivées)	27	1.9 [0.4 / 8.5]	71.8 % [12.7 % / 93.8 %]
	Manœuvres/Navigation (départs)	20	1.3 [0.3 / 2.1]	58.1 % [39.4 % / 84.8 %]
Zn	Toutes phases confondues	69	<DL [<DL / 0.2]	- [- / 4.6 %]
	À quai	22	<DL [<DL / <DL]	– [– / –]
	Manœuvres/Navigation (arrivées)	27	<DL [<DL / 1.0]	– [– / 13 %]
	Manœuvres/Navigation (départs)	20	<DL [<DL / 0.1]	– [– / 0.8 %]

(1) N représente le nombre total de panaches utilisés dans les calculs statistiques ; (2) statistiques de l'excès de concentration moyen de chaque panache ; (3) statistiques de la contribution relative de chaque panache par rapport aux concentrations globales ; (4) Inférieur à la limite de détection (<DL).

2.4 Synthèse des profils d'émission de la phase particulaire

La Figure IV.16 présente la composition chimique médiane des émissions de PM_1 selon la phase opérationnelle des navires, paramètre permettant le plus fréquemment d'expliquer les variations des EF des différents composés particulaires.

La quantité de PM_1 émise par les navires peut varier d'un facteur trois entre les différentes phases opérationnelles et présente une plus grande variabilité lors des phases de « manœuvres/navigation » que lorsque les navires sont à quai. Les particules émises par les navires, toutes phases opérationnelles confondues, sont majoritairement composées de matière organique (OA : 75 %), de black carbon (BC : 21 %) et de sulfates (SO_4^{2-} : 4 %). Cette composition peut cependant varier selon les phases opérationnelles : la proportion de BC augmente jusqu'à 34 % pendant les manœuvres, tandis que la proportion de sulfate peut augmenter jusqu'à 8 % pendant la navigation lente et diminue jusqu'à 2 % lorsque les navires sont à quai.

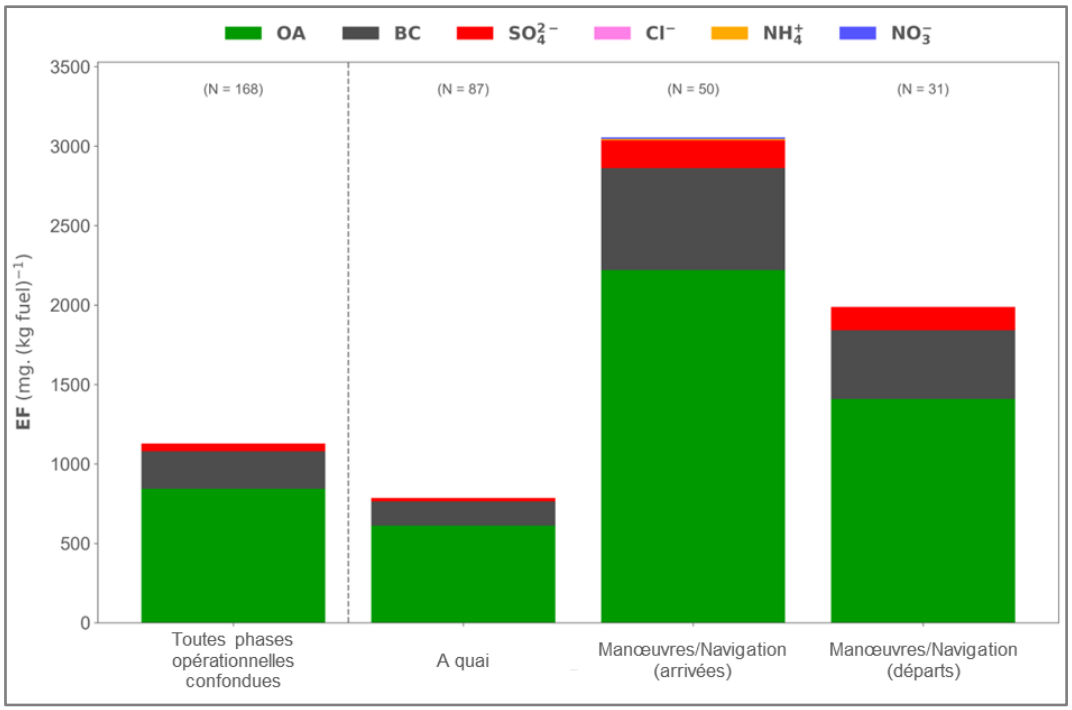


Figure IV.16 Composition massique médiane des émissions de PM_1 des navires hors métaux en fonction de la phase opérationnelle des navires. N indique le nombre de panaches considérés pour chaque phase opérationnelle.

Les caractéristiques de la composition chimique des PM_1 (faible teneur en sulfates, mais forte teneur en matières organiques) relevées dans la présente étude présentent des similitudes avec la composition des PM_1 « riches en matières organiques » récemment identifiée dans une analyse PMF de mesures effectuées dans le port de Dublin (Fossum et al., 2024). Ce résultat suggère que la signature globale des panaches de navires dans le port de Marseille est dominée par des navires utilisant du VLSFO, de l'ULSFO ou du MGO plutôt que du HFO combiné à un système d'épuration, pour lequel le sulfate constitue 60 % des PM_1 (Fossum et al., 2024). Il convient de noter qu'à Marseille, les PM_1 ont une

teneur relative en BC deux fois plus élevée que les PM_1 « riches en matières organiques » détectées dans le port de Dublin (21 % contre 9 %). Une des raisons de cette valeur plus élevée est que les deux campagnes de terrain ont été réalisées dans des conditions climatiques contrastées (été pour Marseille contre hiver pour Dublin). La température plus élevée à Marseille (24 °C en moyenne contre 8 °C à Dublin) pourrait favoriser l'évaporation d'une partie de la fraction organique volatile des particules émises par les navires.

Les résultats soulignent la nécessité d'intégrer des mesures des particules ultrafines ($PM_{0.1}$), qui incluent les deux modes granulométriques potentiellement caractéristiques des carburants utilisés par les navires et de leurs composants chimiques, tels que le black carbon (BC) et les métaux, dans les évaluations de la qualité de l'air. Ces particules, émises en quantités significatives par les navires, jouent un rôle crucial dans l'évaluation des risques sanitaires associés pour les populations (WHO, 2021) tout comme la quantification de leur composition, notamment en black carbon et en métaux (Briffa et al., 2020, p.4; Rönkkö et al., 2023)

3 Intégration des EF dans les inventaires d'émissions

Les facteurs d'émission déterminés pour les phases gazeuse et particulaire dans les sections précédentes pourront être directement intégrés dans l'inventaire des émissions de la région afin de produire un cadastre adapté à la flotte de navires observée à Marseille. L'intégration de ces facteurs permettra d'aller au-delà d'une simple estimation basée sur la puissance moteur ou la consommation de carburant, et d'affiner les résultats en prenant en compte les catégories de navires ainsi que leurs phases opérationnelles.

Des modélisations, réalisées dans le cadre du projet PAREA sur la période de la campagne de juin 2021, en utilisant les facteurs d'émission standardisés recommandés par le CITEPA (voir ANNEXE 9) ont révélé une sous-estimation des concentrations de $PM_{2.5}$ de 50 % par rapport aux mesures (Le Berre et al., 2024). Cette sous-estimation pourrait être en partie due aux écarts observés dans les facteurs d'émission selon les phases opérationnelles des navires. En effet, bien que le facteur médian des $PM_{2.5}$, établi dans cette étude (1.3 $g.kg_{fuel}^{-1}$), soit proche de celui utilisé dans les inventaires (1.4 $g.kg_{fuel}^{-1}$), une différence d'un facteur 3 a été observée entre les émissions des navires à quai et celles des navires en manœuvre ou en navigation à l'arrivée dans le port.

À l'inverse, les concentrations de NO_X étaient surestimées par ce modèle. Une des hypothèses envisagées pour expliquer cette surestimation est la difficulté d'estimer une valeur de bruit fond pour les NO_X étant donné leurs réactivités, mais la différence significative constatée entre les EF déterminés dans cette étude (37 $g.kg_{fuel}^{-1}$) et les EF standardisés recommandés par le CITEPA (80 $g.kg_{fuel}^{-1}$) pourrait également expliquer cette surestimation.

En parallèle, l'analyse fine de la composition chimique des particules présentes dans les panaches via l'intégration d'un module de chimie dans le modèle a montré que la spéciation utilisée dans ces derniers surestime le BC et sous-estime l'OA. La composition chimique des particules définie dans la présente pourra dorénavant être intégrée dans l'inventaire ce qui facilitera leur intégration dans les modélisations à l'échelle locale et régionale.

Enfin, le nombre de particules, jusqu'ici absent des inventaires, pourra également être inclus pour enrichir les futures estimations.

CHAPITRE V.

Contributions du trafic maritime aux concentrations environnementales

Ce dernier chapitre présente des tests exploratoires de la méthode des modèles récepteurs de factorisation en matrice positive (PMF) intégrant les éléments traces métallique (ETM ou métaux) comme variables d'entrée pour estimer la contribution du trafic maritime à la dégradation de la qualité de l'air dans la ville de Marseille. Les ETM ont été sélectionnés comme variables d'entrée car, en plus d'être reconnus comme traceurs permettant de différencier les émissions des navires des émissions industrielles (voir CHAPITRE I.4.2.3), les métaux sont des espèces peu volatiles et peu réactives dans l'atmosphère, limitant la variation des profils en fonction de la distance aux sources (Salameh et al., 2018).

La première partie de ce chapitre porte des tests de la méthode pour estimer la contribution du trafic maritime dans la zone portuaire (champ proche) et pour caractériser les profils d'émission de métaux spécifiques aux navires. La seconde partie étend ces tests à la station urbaine de fond « Marseille-Longchamp » et inclut une comparaison des contributions et des profils d'émissions entre avant et après l'instauration de la nouvelle réglementation sur les émissions de SO_2 en 2020.

CONTRIBUTION PERSONNELLE

Dans le cadre de ce dernier chapitre, j'ai assuré l'ensemble des étapes d'évaluation de la méthode : test, l'étude des solutions et l'interprétation des résultats.

TABLE DES MATIERES

1 CONTRIBUTION AU CŒUR DE LA ZONE PORTUAIRE 133

1.1 Runs PMF exploratoires pour définir la paramétrisation des modèles 133

1.1.1 Tests de sélection des substances prises en compte 133

1.1.2 Tests concernant la matrice d'incertitudes 134

1.2 Facteurs identifiés les plus fréquemment 136

2 CONTRIBUTION AU CŒUR DE LA VILLE DE MARSEILLE 141

1 Contribution au cœur de la zone portuaire

Pour tester la capacité de la méthode PMF à identifier le ou les profils d'émissions de métaux de la source « navires », des modélisations PMF (méthodologie présentée au CHAPITRE II.3) ont été menées à partir des mesures d'ETM effectuées sur le site « Phares et Balises » (PEB) lors de la campagne de juin 2021 du projet PAREA, campagne clé de cette thèse (voir CHAPITRE II.1 et CHAPITRE III). Pour rappel, ce site était équipé d'un analyseur de métaux en ligne (Xact 625i) capable de mesurer les concentrations de 45 métaux avec une résolution temporelle de 30 minutes.

En complément, des mesures de métaux effectuées dans le cadre du projet européen H2020 SCIPPER ont également été exploitées. Ce projet visait notamment à évaluer l'efficacité de diverses techniques de mesures pour vérifier la conformité des émissions des navires, via des campagnes de mesures menées dans plusieurs ports européens. L'une de ces campagnes s'est déroulée à Marseille en juillet 2021, après celle du projet PAREA et incluait la mesure de métaux sur le site « La Major » (MAJOR) à l'aide du même analyseur Xact 625i et avec la même résolution temporelle.

1.1 Runs PMF exploratoires pour définir la paramétrisation des modèles

De nombreux tests ont été réalisés afin de définir une paramétrisation optimale des modèles.

1.1.1 Tests de sélection des substances prises en compte

L'approche la plus courante pour sélectionner les espèces à inclure en entrée d'une PMF repose sur le pourcentage de données au-dessus de la limite de détection (DL) (Phillips-Smith et al., 2017; Rai et al., 2020b, 2021; Wang et al., 2018). Certains éléments peuvent cependant être ajoutés lorsqu'ils présentent une très bonne corrélation avec un autre élément sur l'ensemble de la période ou lors de pics de pollution (Belis et al., 2019; Rai et al., 2020a). Des éléments peuvent également être exclus lorsqu'ils présentent peu de variations temporelles sur la période étudiée (Belis et al., 2019). Ainsi, bien que l'analyseur Xact soit associé à des DLs fournies par le constructeur, il était indispensable de vérifier la pertinence de ces valeurs pour s'assurer qu'elles étaient adaptées aux conditions spécifiques des mesures effectuées. Les DLs de l'analyseur Xact ont donc été déterminées expérimentalement après la campagne de mesures (voir ANNEXE 13).

Sur les sites de mesures de typologie « fond urbain », un pourcentage compris entre 10 % et 20 % est très souvent appliqué pour sélectionner les éléments à prendre en compte en entrée d'une modélisation PMF (Phillips-Smith et al., 2017; Rai et al., 2020b, 2021). Pour les sites de mesures de la zone portuaire (à proximité immédiate des quais de stationnement des navires), l'analyse des panaches détectés (CHAPITRE III.4) a montré que les panaches des navires étaient caractérisés par des pics intenses, mais de courte durée (<15 minutes). De plus, la résolution temporelle de l'analyseur (30 minutes), choisie pour correspondre au mieux à la durée des panaches des navires tout en maintenant des limites de détection acceptables, entraîne, malgré tout, des DLs relativement élevées et conduit donc fréquemment à des concentrations en dessous des DLs. Appliquer un pourcentage compris entre 10 % et 20 % pour sélectionner les éléments à prendre en compte sur les sites de proximité portuaire pourrait donc conduire à exclure des éléments essentiellement traceurs de la source « navires ». Afin de définir la liste optimale de substances à prendre en compte pour ce type de sites de mesures, plusieurs listes de substances ont donc été testées à l'aide d'un panel de tests PMF (voir ANNEXE 14).

Dans la suite, les éléments écartés sont ceux pour lesquels les concentrations en métaux dans les PM_1 étaient inférieures à la DL plus de 98 % du temps (Figure V.1). Avec cette approche, 21 éléments (As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cu, Fe, I, K, Mn, Ni, Pb, Rb, S, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn) ont été inclus en entrée du PMF parmi les 45 éléments mesurés par l'Xact 625i (Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, I, In, K, La, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr).



Figure V.1 Pourcentage de données supérieures à la limite de détection (DL) pour les 45 éléments mesurés par l'Xact 625i sur le site PEB en juin 2021 (a) et sur le site MAJOR en juillet 2021 (b).

1.1.2 Tests concernant la matrice d'incertitudes

Au regard des incertitudes de mesures élevées et ce même pour les valeurs supérieures aux DLs (qui peuvent atteindre à titre d'exemple 240 % pour le sélénium), des tests de pondération de la matrice d'incertitudes ont été effectués afin de ne pas de donner de poids plus important aux données inférieures aux DLs qu'aux données supérieures aux DLs (voir ANNEXE 15).

Ces tests ont montré que les solutions étaient plus stables après avoir appliqué une pondération à la matrice d'incertitudes pour les valeurs inférieures aux DLs, en les fixant à deux fois l'incertitude maximale de la substance lorsque cette dernière dépasse les DLs. En plus, de cette « pré-pondération », la pondération classique de la matrice d'incertitudes basée sur le rapport signal sur bruit (S2N) a été appliquée par cellule de matrice, car dans les jeux de données étudiés les variables présentent des périodes avec des S2N faibles et d'autres élevées.

Toutefois, malgré ces optimisations, le signal sur bruit reste faible comme l'illustre la Figure V.2. Les tests préliminaires ont ainsi permis de mettre en évidence qu'au-delà des limites engendrées par la résolution temporelle de l'analyseur de métaux en ligne pour l'évaluation des EF, dans le cas de l'emploi de ces données dans un PMF, ce sont les limites de détection élevées qui ne permettent pas d'obtenir de solutions stables.

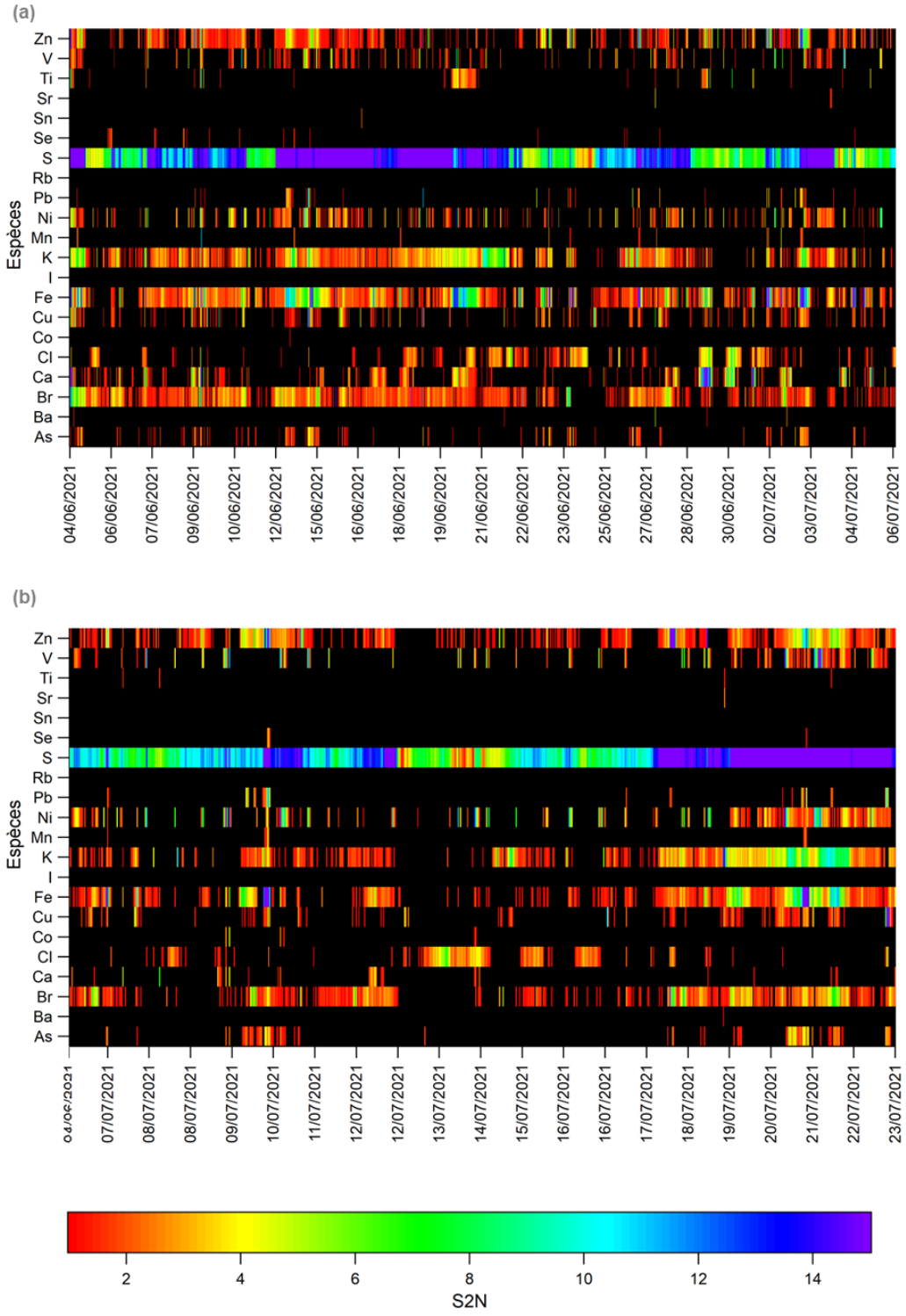


Figure V.2 Signal sur bruit (S2N) des matrices de métaux (a) sur le site PEB en juin 2021 et (b) sur le site MAJOR en juillet 2021. La couleur noire indique que S2N est inférieur à 1.

1.2 Facteurs identifiés les plus fréquemment

Malgré un rapport signal sur bruit faible qui complique le processus de bootstrapping, l'analyse de 20 runs pour chacune des solutions, variant de 2 à 8 facteurs, a montré que les solutions à 5 facteurs étaient le plus souvent optimales. Les 5 facteurs identifiés sont également très similaires entre les deux sites, bien que les périodes d'échantillonnage diffèrent, renforçant ainsi la robustesse de cette analyse, malgré l'absence de bootstrapping et de contraintes dans ces résultats préliminaires.

Les figures, pages suivantes, présentent, pour chacun des sites, la composition chimique des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés, leur profil d'évolution journalière, ainsi qu'une analyse de régression non paramétrique du vent (NWR, pour Non-Parametric Wind Regression). La NWR est une méthode graphique en coordonnées polaires, couramment utilisée pour identifier et localiser des sources d'émissions. Elle estime la concentration moyenne sur la période étudiée pour une gamme donnée de secteurs et de vitesses de vent. Les 5 facteurs les plus fréquemment identifiés sont :

- **Navires en circulation – carburant non distillé :** Ce facteur contribue à plus de 90 % des concentrations totales en V et Ni. Alors que la masse de ce facteur est dominée par S (30-50 %) et dans une moindre mesure par V, Ni, Ca et Fe. Le rapport de masse V/Ni est compris entre 0.5 et 0.8 selon les sites (0.5 pour PEB et 0.8 pour MAJOR). De plus, les NWR de ce facteur montrent que les concentrations maximales (représentées en rouge) sont observées le long des voies d'accès des navires au port.
- **Navires fonctionnant au diesel ou à l'essence :** La masse de ce facteur est principalement dominée par le Fe et le S, mais inclut également des éléments tels que As, Mn, Cu et Pb, associés aux émissions d'échappement du trafic automobile (Jiang et al., 2019). Les concentrations maximales sont observées le long des voies de circulation, et notamment sur le site de MAJOR, à proximité de l'accès au Vieux-Port, ce qui suggère que ce facteur est plutôt lié aux navires de plaisance opérant à proximité du port. De nombreux panaches de ces navires, utilisant des carburants similaires à ceux des véhicules automobiles, ont été identifiés dans le CHAPITRE III.4. Comme l'indique l'analyse NWR du site MAJOR lors de vents de secteur est plaçant le site sous les émissions d'axes routiers situés à proximité mais également le profil journalier du site PEB, ce profil peut également être mixé avec le trafic automobile de la ville ou du port.
- **Facteur spécifique à certains navires :** La masse de ce facteur est principalement dominée par le Zn et le S. Le Zn est fréquemment associé aux huiles de lubrification des moteurs de navires (Anderson et al., 2015a; Yang et al., 2023). Les concentrations maximales sont observées lorsque les sites sont sous le vent de certaines catégories de navires, notamment les vieux cargos ou les vieux ferries, arrivant au port à des moments spécifiques, généralement de nuit pour les cargos et vers 10 h pour les ferries sur le site PEB et 12 h sur le site MAJOR.
- **Émissions urbaines :** Un facteur caractérisé par une forte contribution en potassium, contient également des métaux tels que le Ba, le Cu, le Pb et l'As, typiques des émissions urbaines. Son profil journalier montre une augmentation pendant la nuit, en présence de la brise de terre, comme le confirme l'analyse NWR de ce facteur.
- **Bruit de fond régional :** Ce facteur représente près de 80 % de la masse totale des métaux, principalement en raison de sa contribution élevée en soufre. Il est identifié par son profil journalier stable, suggérant un transport à longue distance des composés. L'analyse NWR montre des concentrations élevées associées aux vents venant majoritairement du secteur sud (mer Méditerranée) et, dans une moindre mesure, du secteur nord-est (brises de terre), confirmant un transport de masses d'air enrichies en sulfates.

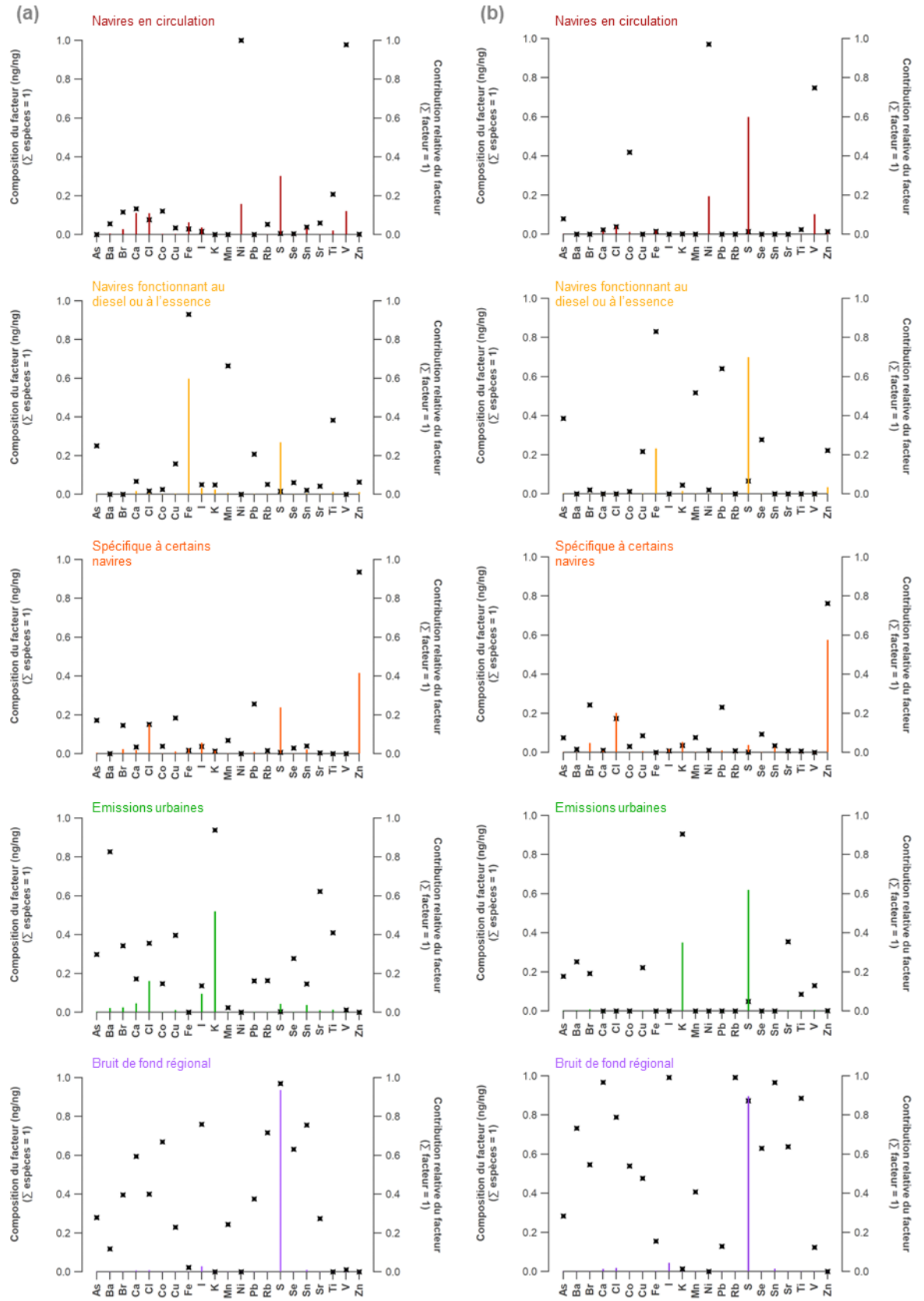


Figure V.3 Composition des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés (a) sur le site PEB en juin 2021 et (b) sur le site MAJOR en juillet 2021. Les axes des ordonnées de gauche indiquent la proportion de chaque variable dans le facteur (bâtons de couleur), et les axes de droite montrent la contribution de chaque variable à la concentration totale de cette variable (marqueurs noirs).

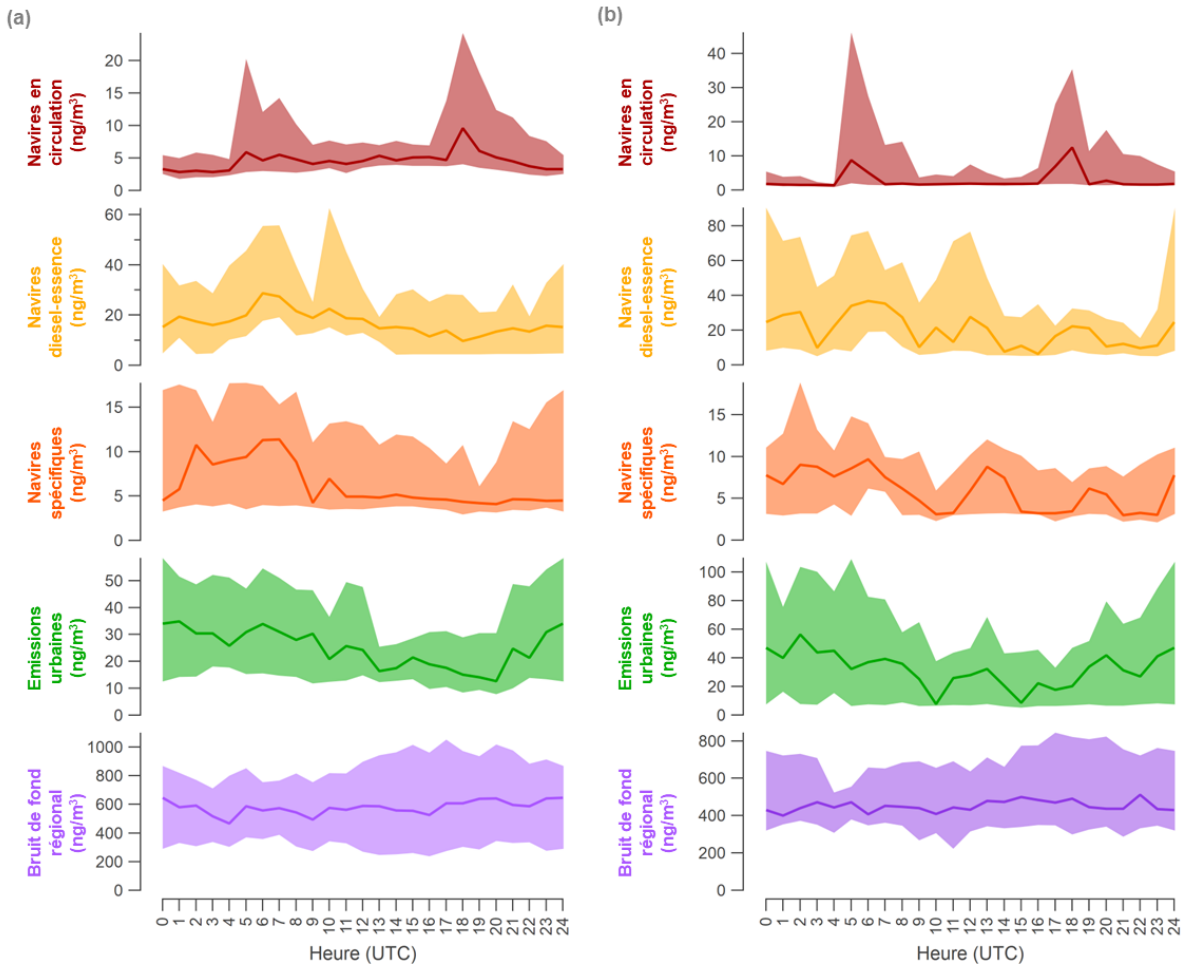


Figure V.4 Profils journaliers des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés (a) sur le site PEB en juin 2021 et (b) sur le site MAJOR en juillet 2021. Les axes des ordonnées indiquent la concentration en ng.m^{-3} de chaque facteur et l'axe des abscisses l'heure de la journée en UTC.

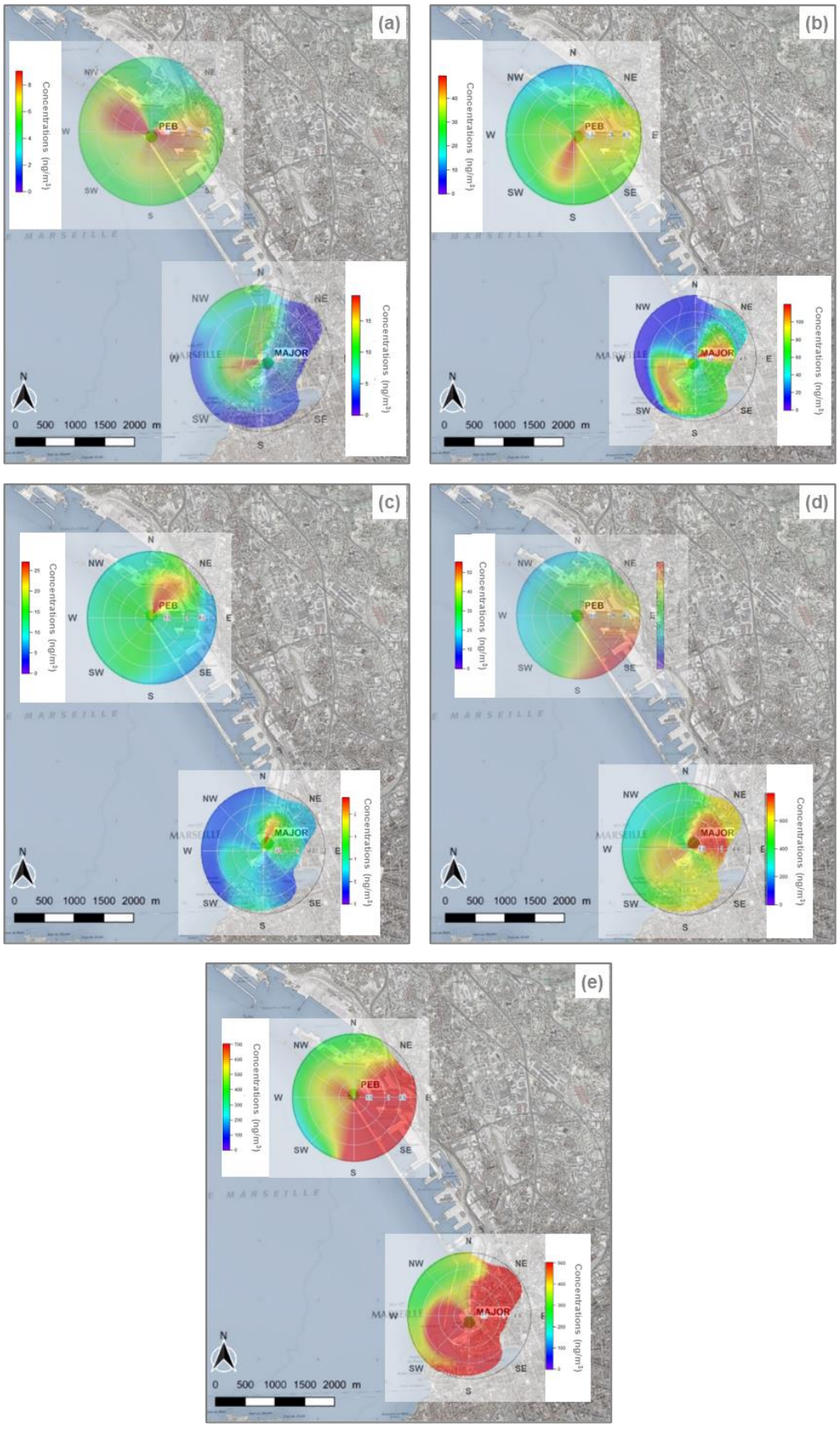


Figure V.5 NWR des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés (a) Navires en circulation, (b) Navires fonctionnant au diesel ou à l'essence, (c) Huile moteur, (d) Émissions urbaines et (d) bruit de fond régional. L'axe radial indique la vitesse du vent en m/s, et la barre de couleur indique la concentration moyenne du facteur en ng/m^3.

Toutefois, aucun de ces facteurs n'a permis de mettre en évidence les émissions des navires à quai. La comparaison de l'évolution temporelle des mesures, lorsque des panaches de navires à quai ont été identifiés, ne coïncide jamais avec ces profils contrairement aux navires en navigation ou en manœuvres (Figure V.6). Cette absence de correspondance s'explique par les limites de détection élevées de l'analyseur de métaux à la résolution temporelle utilisée, qui empêchent de capter les faibles émissions des navires à quai et qui ne signifie pas que ces navires n'émettent pas d'ETM, mais que leurs émissions se situent en dessous des seuils de détection de l'analyseur.

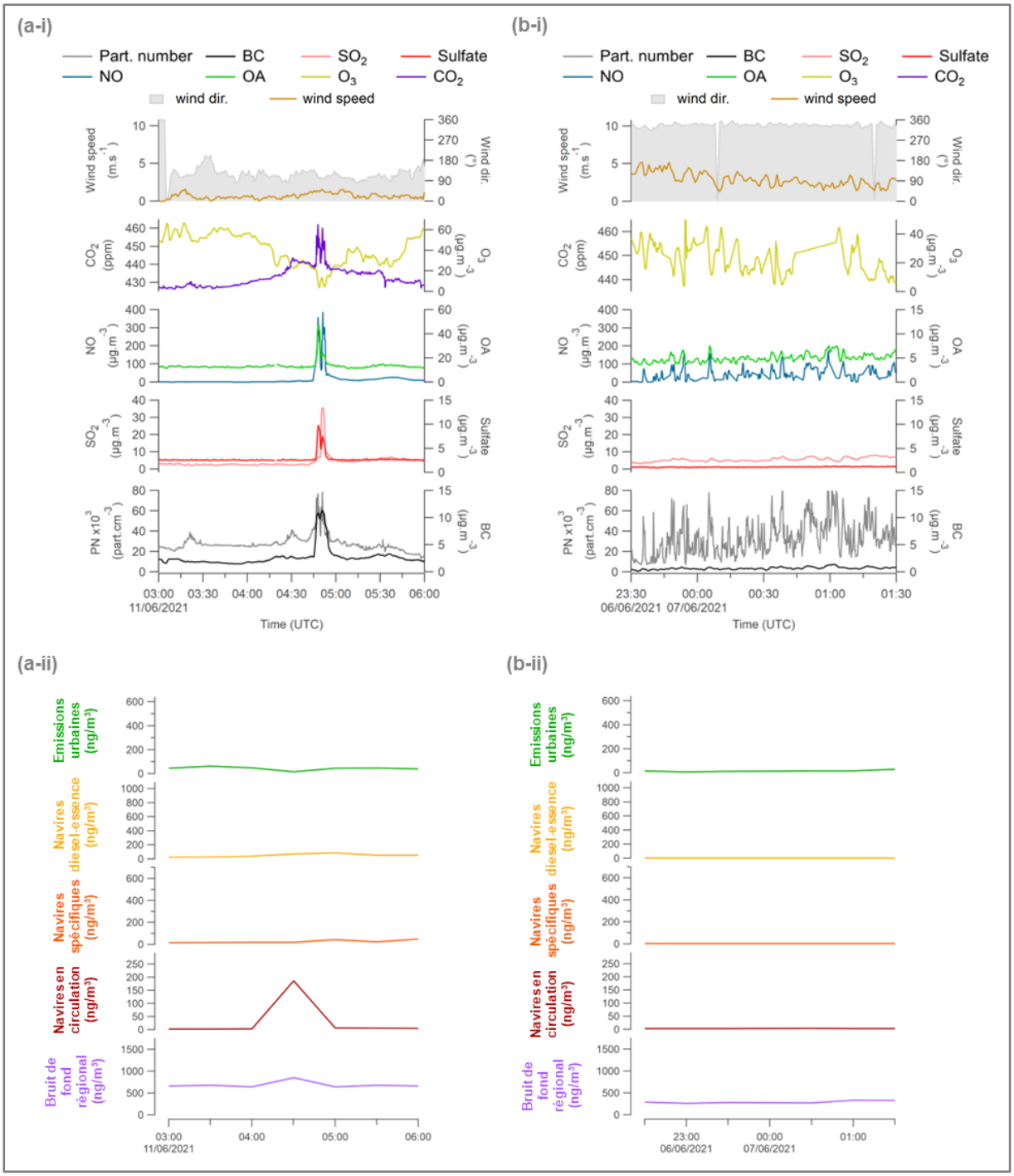


Figure V.6 Panaches détectés sur le site PEB (a) pour des navires en navigation (11/06/2021) et (b) pour des navires à quai (06/06/2021). Les graphiques représentent (i) l'évolution temporelle des concentrations des principaux polluants et (ii) l'évolution temporelle des facteurs issus du PMF métaux réalisée sur ce site.

2 Contribution au cœur de la ville de Marseille

Dans cette section, les modélisations PMF ont été réalisées à partir des données du site de « Marseille Longchamp » (MRS-LCP) en suivant la même méthodologie que celle utilisée dans la section 1 du présent chapitre. Pour rappel, le site MRS-LCP, situé dans le centre-ville de Marseille, au cœur du parc Longchamp, est un site stratégique pour le suivi de la pollution urbaine de fond de la ville de Marseille, car il est éloigné des sources primaires ponctuelles de pollution. Ce site est équipé d'un analyseur de métaux en ligne (Xact 625i) fonctionnant à un pas de temps de 2 heures depuis le 1er juillet 2019.

Dans ce cadre, deux périodes ont été étudiées :

- la période estivale 2019 (de juillet à septembre), avant la mise en œuvre de la nouvelle réglementation sur la teneur en soufre des carburants marins (jeu de données de 889 échantillons) ;
- la période estivale 2021 (de juin à septembre), après la mise en place de cette réglementation (jeu de données de 1 349 échantillons).

Les tests préliminaires réalisés sur ces périodes se sont concentrés sur les substances pour lesquelles les concentrations étaient supérieures à la limite de détection (DL) plus de 7 % du temps en tenant compte, comme pour les sites de proximité portuaire des DLs déterminées expérimentalement (voir ANNEXE 13). Ainsi, 18 métaux ont été intégrés dans les tests PMF (As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Se, Si, Ti, V et Zn). À ce stade ces tests incluent 10 runs pour chacune des solutions variant de 2 à 10 facteurs, mais aucune contrainte spécifique n'a été appliquée pour optimiser les profils et aucun bootstrap n'a été effectué pour limiter l'ambiguïté rotationnelle.

Les premiers résultats, non contraints à ce stade, indiquent une grande variabilité de certains facteurs, rendant nécessaire l'application de contraintes pour améliorer la robustesse des solutions, en particulier celui du facteur attribuable au trafic maritime. Ce facteur, correspondant à la compilation des facteurs déterminés dans la zone portuaire, a été identifié sur les deux périodes étudiées (été 2019 et 2021) grâce à sa forte proportion à la masse totale de vanadium (V) et de nickel (Ni), à une domination du soufre dans le profil, ainsi qu'à son profil journalier corrélé avec les périodes d'arrivées et de départs des navires (Figure V.7 et Figure V.8). Cependant, alors qu'en 2019, ce facteur apparait dès les solutions PMF à trois facteurs, en 2021, il n'émerge qu'à partir de six à neuf facteurs selon les runs, et engendre une séparation non réaliste d'autres facteurs, comme celui associé au bruit de fond régional. En effet, que ce soit pour 2019 ou 2021, les solutions à 6 facteurs semblent être les plus constantes. Bien que ces résultats ne soient pas validés par un bootstrap complet, le facteur attribuable au trafic maritime présente une différence significative du ratio V/Ni entre 2019 et 2021. En 2019, avant la mise en place de la nouvelle réglementation, le ratio V/Ni est de 1.95 ± 0.05 selon les runs, tandis qu'en 2021, ce ratio diminue à 0.90 ± 0.02, et ce en accord avec les tendances à la baisse de ce ratio décrites dans la littérature (CHAPITRE I.4.2.3) et le ratio déterminé en 2021 dans la zone portuaire (CHAPITRE V.1.2). Il est cependant important de noter qu'en 2021, le ratio V/Ni retrouvé sur le site MRS-LCP se rapproche plus du ratio V/Ni retrouvé sur le site MAJOR (0.8) que de celui du site PEB (0.5) et ce probablement en raison d'une plus grande proportion de vents de sud-ouest observé pendant l'été 2021 qui place le site MRS-LCP plus souvent sous les vents de la partie sud du port que sous les vents de la partie nord (9 % du temps contre 1 % du temps).

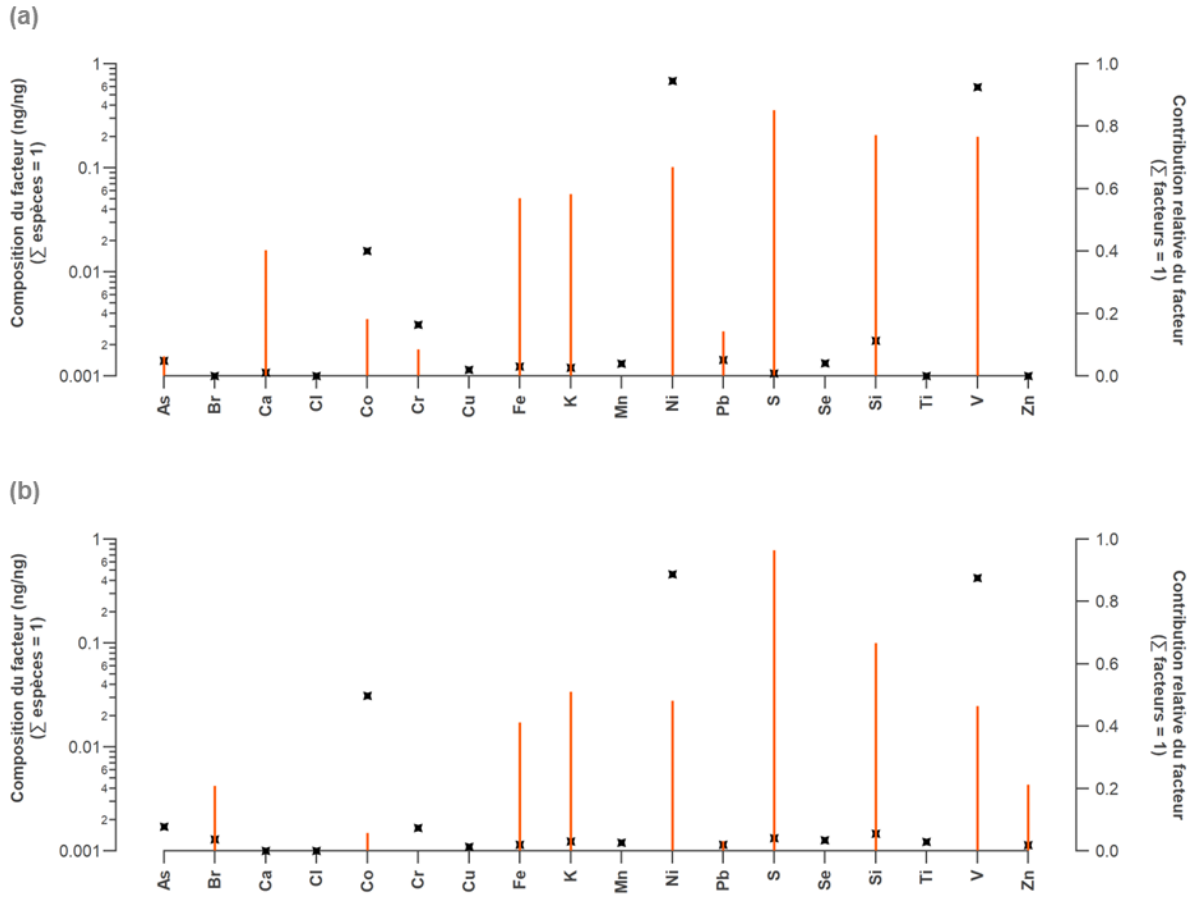


Figure V.7 Profils d'émissions typiques des runs tests du facteur attribué au trafic maritime sur le site MRS-LCP pour (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (période estivale 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (période estivale 2021). Les axes des ordonnées de gauche indiquent la proportion de chaque variable dans le facteur (bâtons de couleur), et les axes de droite montrent la contribution de chaque variable à la concentration totale de cette variable (marqueurs noirs).

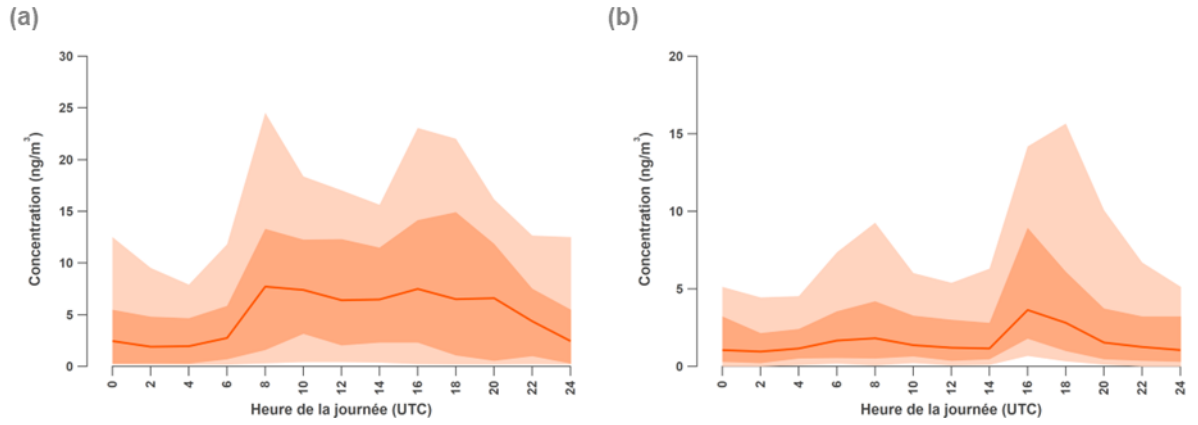


Figure V.8 Profils journaliers typiques des runs tests du facteur attribué au trafic maritime sur le site MRS-LCP pour (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (période estivale 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (période estivale 2021)

De plus, ces résultats confirment également les résultats de la Figure III.8, qui soulignaient l'impact positif de la nouvelle réglementation sur les concentrations en dioxyde de soufre. Cette tendance pourrait devenir encore plus marquée avec l'instauration de la zone SECA en Méditerranée en 2025, rendant l'identification des navires encore plus difficile avec cette méthode. Néanmoins, ce facteur contribue, systématiquement, peu à la masse totale des 18 métaux pris en compte dans les PMF (entre 1 et 4 % en 2021 et 3 et 10 % en 2019), en sachant que le soufre représente à lui seul 80 % de la masse et est principalement inclus dans le bruit de fond régional (voir description des autres facteurs dans la suite du paragraphe).

Toutefois, comme mentionné dans la section précédente, la matrice des métaux seule permet d'identifier les navires uniquement lors des phases de navigation et de manœuvres, et ne permet pas de détecter les émissions des navires à quai. La combinaison d'une matrice organique et d'une matrice de métaux pourrait potentiellement améliorer cette identification en distinguant les deux phases opérationnelles des navires. En effet, les composés organiques sont émis aussi bien lors des phases de navigation que lors du stationnement à quai, tandis que les métaux ne sont, à ce jour, émis que lors des phases de navigation et de manœuvres (voir CHAPITRE IV.2.3). Une récente étude menée sur ce site, basée sur les données de 2018, a d'ailleurs montré que cette approche combinée permet de mieux déconvoluer les sources maritimes et industrielles (Camman et al., 2023). Jusqu'alors, les modélisations PMF basées uniquement sur la fraction organique des aérosols n'avaient pas réussi à distinguer clairement ces deux sources (Chazeau et al., 2022). Malheureusement, en raison des dysfonctionnements au cours des étés 2019 et 2021 de l'analyseur ACSM, mesurant la fraction organique, il ne sera pas possible de tester cette approche pour ces périodes.

Les composés organiques volatils (COV), identifiés au 0 et par plusieurs auteurs (Agrawal et al., 2008a, 2010; Huang et al., 2018; Timonen et al., 2022) comme émis par les navires à quai, pourraient également permettre d'intégrer la contribution des navires à quai à celle des activités maritimes au droit du site de MRS-LCP. Cependant, une modélisation PMF réalisée sur ce site avec la matrice des COVs n'a pas permis d'identifier clairement un facteur associé à cette source en particulier (Dufresne, 2022). Quant à la combinaison des phases gazeuse et particulaire dans les modélisations PMF, elle reste encore peu fréquente à ce jour, bien que des avancées rapides dans ce domaine soient observées. Des modélisations PMF combinées commencent en effet à émerger (Rivellini et al., 2024), ouvrant de nouvelles perspectives pour mieux identifier les différentes phases opérationnelles des navires.

Concernant les autres facteurs non contraints et non validés par bootstrap pour limiter l'ambiguïté rotationnelle, ils sont présentés de manière qualitative et correspondent aux facteurs identifiés par Camman et al. (2023) à l'exception du profil « feux d'artifice » qui, comme le profil « navires » en 2021, n'émerge qu'en poussant le PMF vers un nombre de facteurs non représentatif d'une réalité environnementale. À la différence de l'étude de Camman et al. (2023), l'analyseur Xact mesure des métaux supplémentaires, tels que le soufre (S), le silicium (Si) et le chlore (Cl), qui n'étaient pas inclus dans leur étude. Cette intégration modifie considérablement les proportions de chaque source, en raison de la contribution importante du soufre à la masse totale des métaux (~80 %). Des tests ont été réalisés pour évaluer si la suppression du soufre permettrait d'améliorer la résolution de certains facteurs, mais ces essais n'ont pas donné de résultats concluants.

Les principaux facteurs identifiés, en dehors de celui associé aux navires, sont les suivants :

- **Bruit de fond régional :** Ce facteur représente près de 80 % de la masse totale des métaux, principalement en raison de sa contribution élevée en soufre. Il est identifié par son profil journalier stable, suggérant un transport à longue distance des composés. L'analyse NWR montre des concentrations élevées associées aux vents venant majoritairement du secteur sud (mer

Méditerranée) et, dans une moindre mesure, du secteur nord-est (brises de terre), confirmant un transport de masses d'air vieilles enrichies en soufre.

- **Remise en suspension des poussières :** Ce facteur est dominé par le calcium (Ca), le titane (Ti) et le fer (Fe), des constituants majeurs des sols (Manousakas et al., 2017; Weber, 2020). Son profil journalier qui suit les variations de la vitesse du vent, augmentant et diminuant en fonction de celle-ci, confirme l'identification de ce profil. L'analyse NWR montre également des concentrations élevées lors de vents forts. Ce facteur inclut parfois la remise en suspension de poussières générées par la circulation automobile (hors échappement), notamment en raison de la présence de cuivre (Cu) (Jandacka and Durcanska, 2021).
- **Sources industrielles :** Ce facteur présente une contribution importante en fer (Fe), manganèse (Mn), chrome (Cr), plomb (Pb) et arsenic (As), avec des similitudes avec les profils industriels observés dans la région de Fos (Camman et al., 2023; Sylvestre, 2016). Le profil journalier montre, dès l'apparition de la brise de mer, des concentrations croissantes qui diminuent progressivement au cours de la journée. L'analyse NWR associe ce facteur à des concentrations élevées principalement lors de vents forts venant du nord-ouest.

D'autres facteurs ne sont pas systématiquement retrouvés ou peuvent être mélangés avec d'autres sources, et nécessitent des contraintes supplémentaires pour être correctement identifiés :

- **Usure des pneus et des freins :** Ce facteur, lorsqu'il n'est pas confondu avec la remise en suspension de poussières ou le facteur industriel, présente une contribution importante en zinc (Zn), un traceur reconnu de l'usure des freins (Grigoratos and Martini, 2015) et des pneus (Panko et al., 2018).
- **Une source industrielle spécifique :** Ce facteur est caractérisé par une contribution élevée en brome (Br) et a été identifié grâce à l'analyse NWR, qui montre des concentrations élevées associées à des vents d'est (brise de terre). Cette identification est confirmée par la forte corrélation entre l'évolution temporelle de ce facteur et celle des concentrations en benzène (R^2 = 0.8 et $R_{pearson}$ = 0.6), un composé fortement émis par cette source (Dufresne, 2022).
- **Les embruns marins :** Ce facteur, observé uniquement en 2021 et de manière extrêmement ponctuelle, est dominé par le chlore (Cl) et le brome (Br). L'analyse NWR suggère une origine marine, associée à des vents forts en provenance de la mer. L'absence de corrélation avec le facteur industriel laisse penser à une contribution biogénique marine.

La méthode PMF basée uniquement sur la matrice de métaux montre ses limites lorsqu'il s'agit d'identifier la contribution complète des activités maritimes, notamment lorsque les navires sont à quai. L'utilisation de carburants distillés, tels que le MGO, par ces navires, réduit considérablement la présence de métaux dans les émissions, compliquant ainsi leur identification. De plus, la réglementation de 2020 visant à réduire les émissions de soufre a accentué cette difficulté, et la mise en place de la zone SECA en Méditerranée en 2025 rendra cette tâche encore plus complexe. Seuls les navires utilisant des carburants non distillés pourront encore être détectés via cette approche.

Pour pallier ces limitations, il devient donc nécessaire de combiner la matrice métaux avec d'autres matrices tels que la matrice organique ou de granulométrie des particules, car la combinaison d'une matrice de composés particulaires avec une matrice de composés gazeux tels que les COVs reste encore techniquement complexe.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Les émissions des navires jouent un rôle important dans l'exposition des populations aux polluants atmosphériques dans les villes portuaires telles que Marseille. Cependant, ces émissions ne sont pas bien toujours bien caractérisées, notamment lors des opérations portuaires des navires durant lesquelles les émissions varient considérablement et ont un impact plus direct sur la qualité de l'air et la santé des populations. De plus, les évolutions réglementaires concernant ces émissions conduisent à des avancées significatives dans les technologiques moteurs et les solutions de post-traitement des fumées ainsi qu'à l'utilisation d'une grande diversité de carburants par les exploitants des navires qui complexifie la caractérisation de ces émissions.

Au regard de ces éléments, une campagne de mesures a été menée à Marseille, qui héberge en plein cœur de son tissu urbain l'un des plus grands ports de la mer Méditerranée et qui deviendra une zone de contrôle des émissions (ECA) pour les SOx en 2025. Lors de cette campagne, réalisée en juin 2021, des mesures ont été effectuées simultanément au droit de deux stations situées dans la zone portuaire et d'une station implantée au cœur de la ville. Ces stations ont été instrumentées pour recueillir des données à haute résolution temporelle afin de caractériser la composition chimique de la phase gazeuse (par exemple SO_2, CO_2, NO_X, CH_4) et de la phase particulaire submicronique (par exemple BC, OA, SO_4^{2-}), ainsi que sur la distribution de la taille des particules. Au total, près de 110 composés ont été mesurés simultanément, dont 45 éléments métalliques à l'état de traces et 41 COVNMs, créant ainsi une base de données unique et complète.

La comparaison des concentrations mesurées sur les sites de la zone portuaire (PEB et MAJOR) avec celles de la station MRS-LCP, qui sert de référence pour la pollution urbaine de fond, ainsi que l'analyse de leur évolution temporelle, démontrent clairement l'impact des activités portuaires sur les niveaux de polluants. Pour le nombre de particules (PN), les $PM_{2.5}$, les PM_1 et les NO_X, l'influence est significative, les concentrations moyennes de ces composés étant 1.5 à 2 fois plus élevées à proximité du port qu'au cœur de la ville. En revanche, pour les polluants tels que le SO_2 et certains métaux (As, Cd, Co, Fe, Ni, Sb, Se, Sn, V, Zn et Zr), seules les concentrations maximales sont affectées, avec des maxima 2 à 10 fois plus élevés à proximité du port qu'en centre-ville, indiquant des épisodes intenses, mais de courte durée.

En outre, une méthode a été développée et appliquée aux stations de la zone portuaire pour identifier les panaches d'émission des navires et caractériser leur composition physique et chimique, en croisant les données de mesures avec les données météorologiques et les informations des mouvements des navires (AIS). Au total, plus de 350 panaches de navires ont été identifiés et ont permis de déterminer

les quantités d'espèces gazeuses et particulaires émises par les navires, appelées facteurs d'émission (EF) exprimés en fonction de la quantité de carburant consommé. Les EF des navires déterminés dans cette étude, qui couvrent principalement leurs opérations portuaires (amarrage, accostage et entrée ou sortie du port), sont cohérents avec les valeurs documentées dans la littérature, mais peuvent être jusqu'à cinq fois inférieurs à ceux utilisés dans les cadastres d'émissions, en particulier pour les oxydes d'azote (NO_X) et le dioxyde de soufre (SO_2).

Ces EF ont également été utilisés pour étudier l'influence des différentes caractéristiques des navires sur les émissions. L'étude a révélé que la phase opérationnelle des navires est le paramètre qui influe le plus sur les émissions principalement en raison des différences d'exploitation des navires au cours des différentes phases. En effet, à quai, les navires utilisent leurs moteurs auxiliaires à une charge stable et optimale et emploient des carburants à faible teneur en soufre (<0.1 %), tandis que les navires « en manœuvres » ou en « navigation lente » dans l'enceinte portuaire, ils utilisent surtout leurs moteurs principaux à des charges plus faibles (<25 %) et moins stables. La catégorie des navires (cargo, croisières…) et l'âge du panache peuvent également affecter ces EF. En termes de composition chimique, les émissions gazeuses des navires sont principalement composées de NO_X (86 %) et de CO (12 %). Le SO_2 et le CH_4 représentent chacun environ 1 %. D'autres composés, tels que les COVNM, qui constituent le plus souvent moins de 0.1 % de la phase gazeuse, peuvent représenter jusqu'à 10 % dans certaines conditions opérationnelles (principalement à quai ou en manœuvres) ; ce qui signifie que l'impact de ces espèces sur la pollution secondaire peut être important. En ce qui concerne la phase particulaire, la quantité de particules submicroniques (PM_1) émises par les navires peut varier d'un facteur 3 en fonction de la phase opérationnelle, avec des émissions plus importantes pendant les phases de « manœuvres/navigation » par rapport à celles « à quai ». Les particules émises par les navires, toutes phases opérationnelles confondues, sont principalement composées d'aérosols organiques (OA) (75 %), de black carbon (BC) (21 %) et de sulfate (SO_4^{2-}) (4 %). La proportion de BC et de sulfate passe à 34 % et 8 %, respectivement, pendant les phases de manœuvres et de navigation. L'étude montre également que la combinaison de l'analyse de la distribution de la taille des PM_1 avec leur composition chimique (fraction organique, sulfate, black carbon et rapport vanadium/nickel) peut aider à identifier les différents types de carburants utilisés par les navires ainsi que les systèmes d'épuration des gaz d'échappement installés sur les navires. Bien que la résolution temporelle de l'analyseur de métaux n'ait pas permis de déterminer, à l'aide de la méthode des EF, les quantités émises par les navires. Une analyse détaillée des concentrations de métaux dans les panaches montre que ces composés ne sont pas des traceurs appropriés de la pollution des navires lorsqu'ils sont à quai. En revanche, certains métaux tels que le vanadium (V), le nickel (Ni) et le fer (Fe) semblent encore être de bons traceurs lors des phases de « manœuvres/navigation ». Le ratio V/Ni correspond aux nouveaux ratios observés depuis 2020. Les résultats de cette étude fournissent une base solide pour améliorer l'évaluation de la qualité de l'air dans les zones portuaires et enrichir les inventaires d'émissions, notamment en intégrant la spéciation chimique des composés. Les facteurs d'émissions déterminés pourront être directement intégrés dans l'inventaire des émissions de la région, offrant un cadastre plus adapté à la flotte de navires observée à Marseille. Plutôt que de se limiter à une approche basée uniquement sur la puissance moteur ou la consommation de carburant, ces facteurs permettront d'affiner les estimations en fonction des catégories de navires et de leurs phases opérationnelles. De plus, cette approche permet d'intégrer la spéciation des particules, ce qui facilitera leur inclusion dans les modélisations à l'échelle locale et régionale. Ces résultats pourront également servir de référence pour évaluer les avantages de la mise en place de la zone ECA en Méditerranée en 2025.

Enfin, des tests exploratoires de la méthode des modèles récepteurs PMF, intégrant les éléments traces métalliques comme variables d'entrée, ont été réalisés afin d'évaluer le potentiel de cette méthode pour estimer la contribution des activités maritimes à la dégradation de la qualité de l'air à Marseille. Appliquée aux sites de la zone portuaire, cette méthode a permis d'identifier certains profils d'émissions liés aux activités portuaires. Cependant, comme constaté lors de l'analyse des concentrations de métaux dans les panaches, cette approche ne permet pas de détecter efficacement les émissions des navires à quai, une limitation qui s'observe également sur le site de fond urbain. Basée uniquement sur la matrice des métaux, la méthode PMF montre ainsi ses limites pour estimer la contribution complète des activités maritimes. L'utilisation de carburants distillés, comme le MGO, par les navires à quai réduit considérablement la présence de métaux dans les émissions, rendant leur identification plus difficile. De plus, la réglementation de 2020 visant à réduire les émissions de soufre a accentué cette difficulté, et la mise en place de la zone SECA en Méditerranée en 2025 compliquera encore davantage cette tâche. À terme, seuls les navires utilisant des carburants non distillés pourraient continuer à être détectés via cette approche.

Pour pallier ces limitations, il sera nécessaire à l'avenir d'intégrer d'autres matrices à celles des ETM dans l'analyse PMF. Comme l'ont montré Camman et al. (2023), la combinaison de la matrice organique avec la matrice des métaux permet de mieux distinguer les émissions des navires de celles issues d'autres sources industrielles. Toutefois, cette étude repose sur des données de 2018, donc antérieures à la mise en œuvre des récentes réglementations environnementales : cette approche reste donc à valider à partir de mesures plus récentes. Par ailleurs, l'intégration de la granulométrie des particules, en complément des métaux et de la matière organique, pourrait également améliorer l'identification de la contribution du trafic maritime, notamment en exploitant les différences de profils granulométriques selon les phases opérationnelles des navires (manœuvre/navigation versus stationnement à quai), telles qu'observées dans cette étude. Ces pistes, prometteuses, devront néanmoins être testées et validées dans de futurs travaux.

Bien que les résultats de contribution restent préliminaires, il convient de souligner que, même si les navires en phase de « manœuvres/navigation » ne représentent qu'une faible part de la masse totale des métaux (moins de 4 % en 2021 sur le site de fond urbain), ils contribuent significativement aux concentrations d'espèces spécifiques, comme le nickel (Ni) et le vanadium (V), pour lesquels la contribution des navires atteint près de 80 %. Ces métaux sont reconnus pour leurs effets néfastes sur la santé, en particulier concernant les maladies cardio-pulmonaires (Rojas-Lemus et al., 2021; Zhang et al., 2009). Ainsi, comme le suggèrent plusieurs auteurs (Dai et al., 2024; Fakhri et al., 2023; Lin et al., 2024), dès lors que la contribution des émissions maritimes pourra être estimée de manière robuste, il sera pertinent d'évaluer la contribution des navires en termes de risques sanitaires, via le calcul d'indicateurs de risque basés sur les profils de sources identifiés.

ANNEXES

ANNEXE 1. ARTICLES INTEGRES A LA REVUE DE LITTERATURE DES EF 150

ANNEXE 2. TRAVAUX PRELIMINAIRES A LA CAMPAGNE DE MESURES.....151

ANNEXE 3. COMPLEMENTS D'INFORMATION SUR L'INSTRUMENTATION DEPLOYEE LORS DE LA CAMPAGNE DE MESURES.....161

ANNEXE 4. INTER-COMPARAISONS REALISEES LORS DE LA CAMPAGNE 167

ANNEXE 5. CLASSIFICATION DES CATEGORIES DE NAVIRES.....174

ANNEXE 6. DISPONIBILITE DES DONNEES PAR INSTRUMENT DEPLOYE LORS DE LA CAMPAGNE DE MESURES 175

ANNEXE 7. CONCENTRATIONS DES 110 COMPOSES MESURES LORS DE LA CAMPAGNE DE MESURES : STATISTIQUES.....177

ANNEXE 8. PANACHES IDENTIFIES EN JUIN 2021 : STATISTIQUES.....180

ANNEXE 9. FACTEURS D'EMISSION EMPLOYES DANS LES INVENTAIRES D'EMISSIONS DE LA REGION PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR.....183

ANNEXE 10. SENSIBILITE DES FACTEURS D'EMISSION A LA RESOLUTION TEMPORELLE DES MESURES.....184

ANNEXE 11. FACTEURS D'EMISSIONS RELATIFS AUX COMPOSES MESURES EN JUIN 2021 : STATISTIQUES.....185

ANNEXE 12. BALANCE IONIQUE DES PANACHES DE NAVIRES.....189

ANNEXE 13. DETERMINATION DES LIMITES DE DETECTION DES XACT 625I.....190

ANNEXE 14. RUNS EXPLORATOIRES POUR SELECTIONNER LES ETM A PRENDRE EN COMPTE DANS LES PMF DE PROXIMITE PORTUAIRE 192

ANNEXE 15. RUNS EXPLORATOIRES POUR SELECTIONNER LA MATRICE D'INCERTITUDES A PRENDRE EN COMPTE DANS LES PMF DE PROXIMITE PORTUAIRE 196

ANNEXE 1. Articles intégrés à la revue de littérature des EF

Tableau A.1 Éléments de littérature pris en compte dans le **Tableau I.6** selon les composés.

Composés		Référence
GAS PHASE	CO_2	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Bai et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Winnes et al. (2020), Zhao et al. (2020)
	NO_X	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Bai et al. (2020), Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Diesch et al. (2013), Fridell and Salo (2016), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Jeong et al. (2023), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016)
	NO	Aakko-Saksa et al. (2019), Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Timonen et al. (2022), Zhao et al. (2020)
	NO_2	Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Zhao et al. (2020)
	CO	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Bai et al. (2020), Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Cooper et al. (1996), Cooper(2001) , Fridell and Salo (2016), Fridell et al. (2008) , Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
	SO_2	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2010), Bai et al. (2020), Celik et al. (2020), Comer et al. (2017), Diesch et al. (2013), Jeong et al. (2023), Lehtoranta et al. (2019), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
	NH_3	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Cooper(2001), Timonen et al. (2017)
	CH_4	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Anderson et al. (2015a), Comer et al. (2017), Cooper(2001), Lehtoranta et al. (2019), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020)
	COVNM	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2010), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Huang et al. (2018)
	HCHO	Celik et al. (2020), Peng et al. (2020)
	O_3	Celik et al. (2020)
PARTICULATE PHASE	PN	Anderson et al. (2015a), Celik et al. (2020), Corbin et al. (2020), Diesch et al. (2013), Fridell and Salo (2016), Jeong et al. (2023), Kuittinen et al. (2021), Lack et al. (2009), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
	D_{mode}	Corbin et al. (2020), Diesch et al. (2013), Jeong et al. (2023), Zetterdahl et al. (2016)
	PM_1	Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Fridell et al. (2008), Lack et al. (2009), Moldanová et al. (2013), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016)
	$PM_{2.5}$	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Celo et al. (2015), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Jeong et al. (2023), McCaffery et al. (2021), Moldanová et al. (2013), Peng et al. (2020)
	PM_{10}	Fridell et al. (2008), Moldanová et al. (2013)
	PM_{TOT}	Aakko-Saksa et al. (2016), Aakko-Saksa et al. (2019), Anderson et al. (2015a), Comer et al. (2017), Cooper(2001), Fridell et al. (2008), Gysel et al. (2017), Huang et al. (2018), Lehtoranta et al. (2019), Moldanová et al. (2013), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020), Zetterdahl et al. (2016)
	BC	Aakko-Saksa et al. (2016), Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Agrawal et al. (2010), Anderson et al. (2015a), Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Comer et al. (2017), Corbin et al. (2020), Diesch et al. (2013), Fridell and Salo (2016), Jeong et al. (2023), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, McCaffery et al. (2021), Peng et al. (2020), Timonen et al. (2017), Timonen et al. (2022), Zetterdahl et al. (2016), Zhao et al. (2020)
	OA	Celik et al. (2020), Diesch et al. (2013), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, Timonen et al., 2022
	SO_4^{2-}	Celik et al. (2020), Celo et al. (2015), Diesch et al. (2013), Huang et al. (2018), Jeong et al. (2023), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, McCaffery et al. (2021), Timonen et al., 2022
	NH_4^+	Celik et al. (2020), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, Huang et al. (2018), Timonen et al., 2022
	NO_3^-	Celik et al. (2020), Lack et al. (2009), Lanzafame et al., 2022, Huang et al. (2018), Timonen et al., 2022
	Cl^-	Huang et al. (2018), Lanzafame et al., 2022, Timonen et al., 2022
	HAP	Agrawal et al. (2008a), Agrawal et al. (2008b), Celik et al. (2020), Cooper et al. (1996), Cooper(2001), Diesch et al. (2013), Huang et al. (2018), Timonen et al. (2022), Winnes et al. (2020)

ANNEXE 2. Travaux préliminaires à la campagne de mesures

Cette annexe présente l'ensemble des travaux préliminaires ayant permis de définir au mieux l'emplacement des sites de mesures et notamment ceux implantés dans le Grand Port Maritime de Marseille (GPMM).

CONTRIBUTION PERSONNELLE

Dans le cadre des travaux préliminaires, j'ai contribué à l'identification des principales zones d'émissions à travers des visites terrain. J'ai également réalisé l'intégralité de l'analyse des données météorologiques. Enfin, j'ai participé activement à la préparation et à la réalisation de la campagne exploratoire de juillet 2020, et j'ai effectué le traitement, l'analyse et la mise en base de données de l'ensemble des campagnes exploratoires.

PUBLICATION

Les données de la campagne exploratoire de juillet 2020, réalisée dans le cadre du projet SCIPPER, ont été récemment publiées dans une étude dont je suis co-auteur portant sur la modélisation des particules ultrafines et des aérosols organiques secondaires générés par les navires à Marseille (Karl et al., 2023).

Identification des principales zones d'émissions des navires de la zone portuaire

De nombreuses visites des terrains ont été effectuées afin d'identifier les principales zones d'émissions des navires dans l'enceinte de la zone portuaire. La synthèse de ce travail est présentée en Figure A.1.



Figure A.1 Principales zones d'émissions des navires dans le Grand Port Maritime de Marseille.

Analyse des conditions météorologiques de la zone d'étude

L'analyse des conditions météorologiques a été réalisée à partir des données des stations météorologiques présentes à Marseille et exploitées par le Grand Port Maritime de Marseille (GPMM), par l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (AtmoSud) ou par Météo France. La localisation et le nom de chacune de ces stations météorologiques sont présentés en Figure A.2.

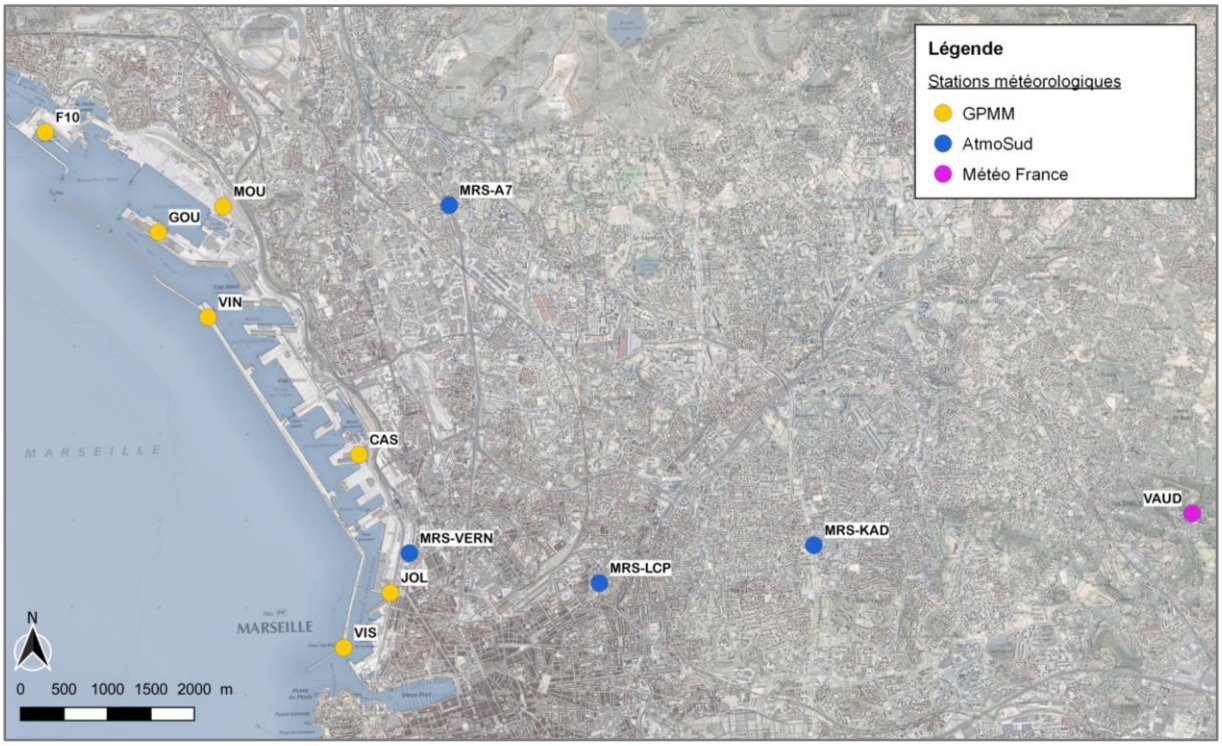


Figure A.2 Localisation des stations météorologiques étudiées.

L'analyse statistique de ces données couvrant les années 2017 à 2020 se concentre sur la période estivale, cette période correspond à la période prévisionnelle de la campagne de mesures. Pour chacune des 12 stations météorologiques, des roses des vents ainsi que des profils journaliers des directions et des vitesses de vents ont été élaborés. À titre d'exemple, la Figure A.3 illustre les résultats obtenus pour les stations météorologiques « Vigie Nord » (VIN), « Joliette » (JOL), « Marseille Verneuil » (MRS-VERN), « Marseille Longchamp » (MRS-LCP) et « Marseille Vaudrans » (VAUD).

Ces analyses confirment la complexité des dynamiques atmosphériques propres à Marseille (Delbarre et al., 2005; Puygrenier et al., 2005). Dans la zone portuaire, les vents, principalement influencés par les brises marines en l'absence de Mistral, varient considérablement en fonction de l'orientation des côtes. En périphérie du port, les brises se lèvent légèrement plus tard dans la journée qu'à proximité, tandis que les vents synoptiques, tels que le Mistral, peuvent être modifiés par la topographie locale. Par exemple, à la station VAUD, située dans la vallée de l'Huveaune, les vents sont canalisés le long de l'axe ouest-est de la vallée, et cette canalisation reste perceptible à la station MRS-LCP. Des effets similaires dus aux infrastructures urbaines sont également observés, notamment à la station MRS-VERN, où les bâtiments dirigent les vents de manière spécifique, principalement selon un axe sud-ouest.

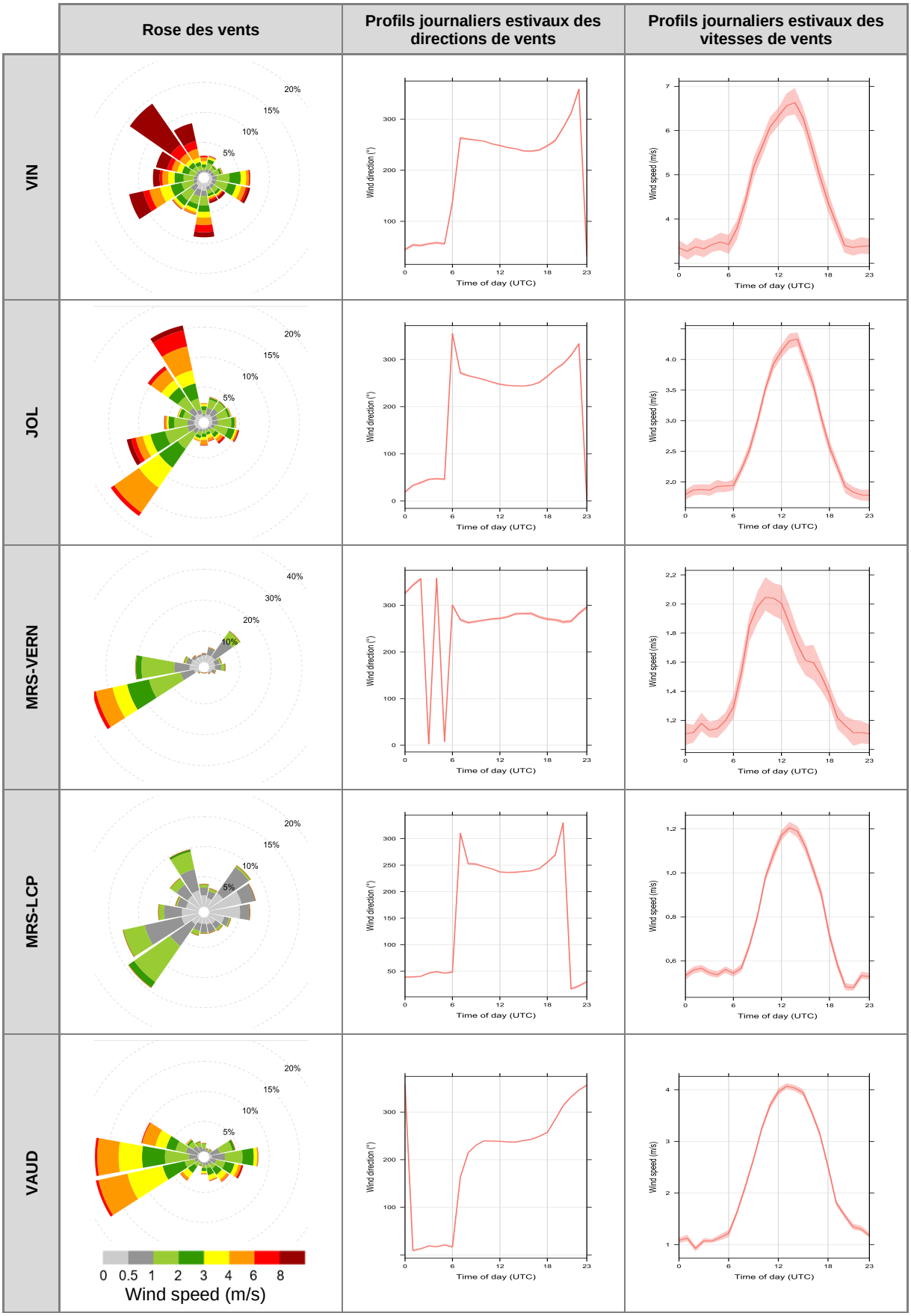


Figure A.3 Roses des vents, profils journaliers des directions et des vitesses de vents (colonnes) des stations météorologiques VIN, JOL, MRS-VERN, MRS-LCP et VAUD (lignes) : données juin-juillet-août des années 2017 à 2020.

Ces analyses ont également permis d'identifier les zones préférentiellement sous les émissions des navires. Le recoupement de ces données météorologiques avec la localisation des principales zones d'émissions des navires du GPMM (Figure A.1) et l'emplacement des sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures (Figure A.4) présentée au paragraphe suivant (« Campagnes de mesures exploratoires ») a permis d'estimer :

- la probabilité, pour chacun des sites de mesures envisagés, d'être sous les vents des émissions des navires ;
- la probabilité d'obtenir un alignement des différents sites de mesures envisagés avec le site MRS-LCP (observatoire de la qualité de l'air de Marseille Longchamp situé en plein cœur de la ville), site envisagé pour les mesures en zone urbaine.

Ces probabilités sont présentées dans le Tableau A.1.

Tableau A.2 Probabilité d'être sous les vents des émissions de navires pour chacun des sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures.

Site de mesures envisagé (**Figure A.**4)	**Station météo associée** (**Figure A.**2)	**Principales zones d'émissions** (Figure A.1)	**Probabilité d'être sous les vents des émissions de navires (%)**	**Vitesses de vent associées (m/s) Moy. (Q1 – Q3)**
PEB	VIN	Accès au port – passe Nord	22 %	8.4 (4.4 - 12.0)
		Terminaux Croisières et conteneurs	18 %	7.9 (3.7 - 11.5)
		Autres zones d'émissions	4 %	3.1 (0.6 - 3.7)
PAF	GOU	Accès au port – passe Nord	39 %	2.5 (1.2 - 3.2)
		Terminaux Croisières et conteneurs	34 %	5.3 (2.2 - 7.7)
		Autres zones d'émissions	12 %	2.5 (0.8 - 3.3)
GARD	MOU	Accès au port – passe Nord	17 %	2.9 (1.4 - 3.9)
		Terminaux Croisières et conteneurs	26 %	2.9 (1.4 - 3.6)
		Autres zones d'émissions	3 %	2.9 (0.8 - 3.8)
MAJOR	JOL	Accès au port – passe Sud et Gare croisière J4	15 %	3.0 (1.5 - 3.9)
		Autres zones d'émissions	18 %	4.0 (2.1 - 5.6)
MRS-VERN	MRS-VERN	-*	-*	-*
MRS-LCP	VIN	Zones d'émissions au nord du port	7 %	6.2 (2.2 - 11.0)
	JOL	Zones d'émissions au sud du port	11 %	2.0 (0.8 - 2.5)
	VIN	Alignement avec le site PEB	4 %	6.6 (2.8 - 10.0)
	JOL	Alignement avec le site MAJOR	4 %	2.7 (0.6 - 3.2)
	GOU	Alignement avec le site PAF	4 %	3.9 (1.6 - 6.1)
	MOU	Alignement avec le site GARD	5 %	5.3 (2.6 - 7.4)

* Non estimé en raison de la circulation des masses d'air spécifiques sur ce site (canalisée par la présence de bâtiments) qui ne permet pas de distinguer l'origine réelle des vents

Le site PAF bénéficie de la probabilité d'être sous les vents des émissions des navires la plus élevée (≈80 %) suivi des sites MAJOR et GARD (≈35 %) et du site PEB (≈30 %). Les sites PEB et PAF sont, statistiquement, les sites les plus influencés par les émissions des navires entrant dans le port par la passe Nord et le site PAF le plus impacté par les émissions des terminaux de croisières et conteneurs. Le site MAJOR est, quant à lui, le seul exposé aux émissions des navires entrant par la passe Sud. Quel que soit le site envisagé, la probabilité d'obtenir un alignement du site avec le site MRS-LCP (observatoire de la qualité de l'air de Marseille Longchamp) est faible (inférieure à 5 %).

L'analyse statistique des données météorologiques a permis :

- **de mettre en évidence la complexité de circulation des masses d'air sur la zone d'étude : les directions de vents varient de façon importante entre les différentes zones du port en fonction de l'orientation des côtes ;**
- **de déceler une circulation de masse d'air spécifique sur le site « Marseille – Verneuil » (MRS-VERN), canalisée par la présence de bâtiments ;**
- **d'évaluer, pour chacun des sites envisagés, la probabilité d'être sous le vent des principales zones d'émissions maritimes : 30 % pour le site PEB, de l'ordre de 35 % pour les sites GARD et MAJOR et de 80 % pour PAF. Mais quel que soit le site, la probabilité d'obtenir l'alignement du site de mesures avec le site MRS-LCP (observatoire de la qualité de l'air de Marseille Longchamp) reste faible (inférieure à 5 %).**

Campagnes de mesures exploratoires

Afin de définir au mieux le plan d'échantillonnage pour la campagne de mesures intensives 2021 du projet PAREA, 3 campagnes de mesures exploratoires ont été réalisées dans différentes zones du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM) :

- une campagne en juillet 2019 (1 semaine)
- une campagne en septembre 2019 (2 semaines)
- une campagne en juillet 2020 (3 semaines)

Ces 3 campagnes de mesures exploratoires, nécessaires au regard de la difficulté d'évaluation de la représentativité des sites, ont été réalisées au-delà du seul projet PAREA. Elles ont été organisées dans le cadre du projet européen H2020 SCIPPER « Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations » (convention de subvention n° 814893) qui a notamment pour objectif d'évaluer l'efficacité de différentes techniques de mesures pour vérifier le respect de la législation sur les émissions maritimes via des campagnes de mesures réalisées dans différents ports européens.

La carte de localisation des sites de mesures envisagés lors de ces 3 campagnes exploratoires ainsi que les composés mesurés sur chacun d'entre eux sont présentés respectivement en Figure A.4 et dans le Tableau A.3. En complément de ces campagnes, les mesures réalisées par AtmoSud à proximité de la zone portuaire ont également été exploitées (Figure A.4 et Tableau A.3).



Figure A.4 Localisation des sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures – campagnes exploratoires.

Tableau A.3 Composés mesurés sur les sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures intensives 2021 – campagnes exploratoires

Quantité mesurée		Campagne exploratoire					Toutes campagnes Site AtmoSud	
		juil. 2019			sept 2019	juil. 2020		
		MAJOR	PAF	GARD	PEB	MAJOR	MRS-LCP	MRS-VERN
		Résolution temporelle						
PHASE PARTICULAIRE	**PN**	1 s	1 s	1 s	1 s	1 s	1 min	1 min
	Distribution en taille				2 min	2 min	5 min	
	PM_{10} – $PM_{2.5}$ – PM_1						1 min	1 min
	OA, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-					1 min	15 min	
	BC				5 min	30 s	1 min	
	Métaux					24 h	2 h	
	HAP					24 h		
PHASE GAZEUSE	**COV**					1 min	15 min	
	SO_2				1 min	10 s	10 s	10 s
	NO_X – NO – NO_2				1 min	10 s	10 s	10 s
	O_3				1 min	10 s	10 s	
	CO_2				10 s	5 s	10 s	

Des exemples de résultats obtenus sont présentés en Figure A.5, Figure A.6 et Figure A.7.

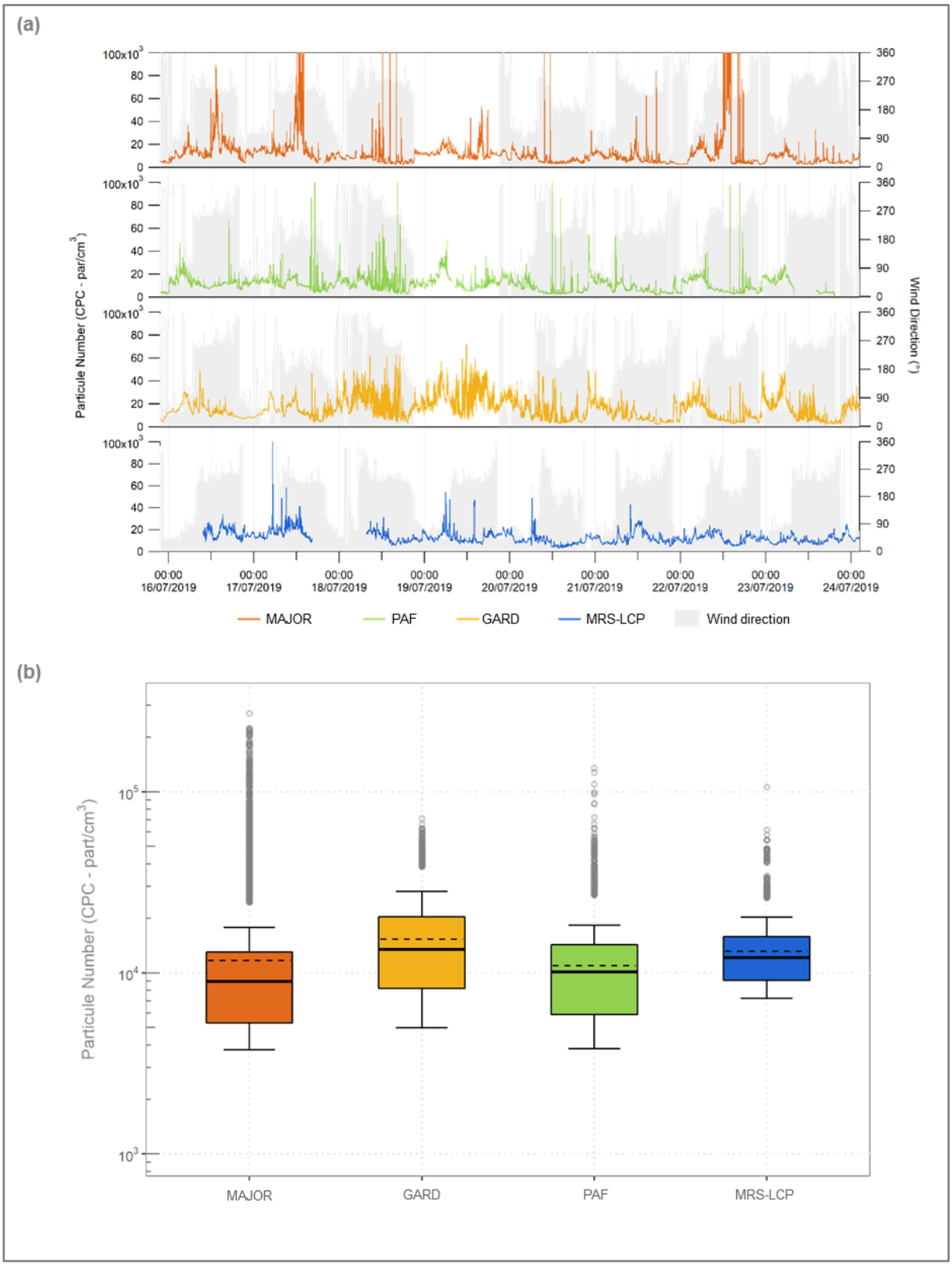


Figure A.5 Évolution temporelle (a) et diagramme de Tukey (b) de la concentration en nombre de particules mesurée simultanément sur les 4 sites présélectionnés lors de la campagne exploratoire de juillet 2019. Pour chaque diagramme de Tukey, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25e et le 75e percentile, la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10e et le 90e percentile, la ligne pleine horizontale représente la médiane et la ligne pointillée la moyenne.

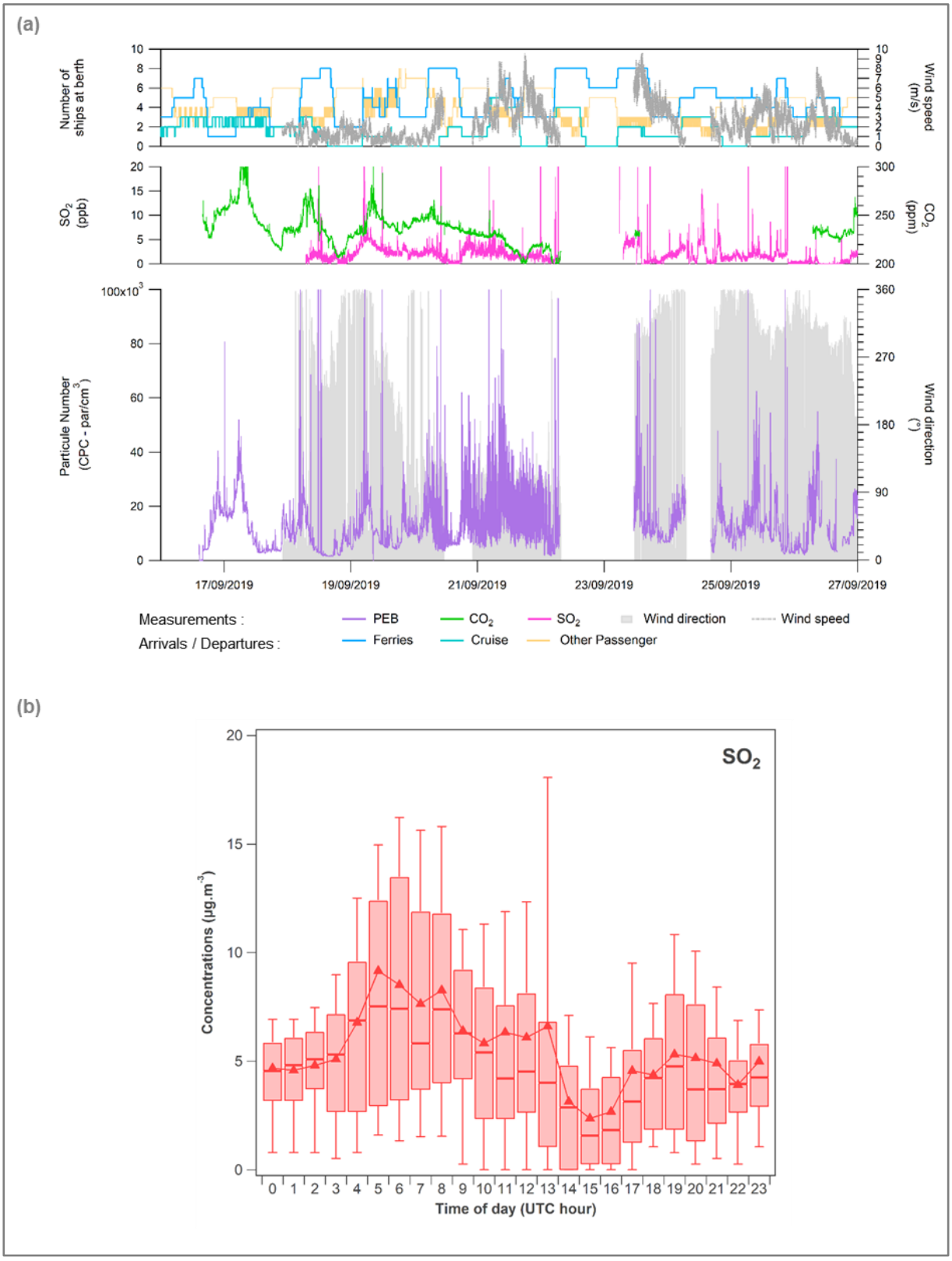


Figure A.6 Suivi temporel des concentrations en nombre de particules, en CO_2 et en SO_2 en fonction du nombre et de la nature des navires à quai et des conditions de vent (a) et cycle journalier du SO_2 (b) sur le site PEB lors de la campagne exploratoire de septembre 2019. Pour chaque diagramme de Tukey, la boite colorée représente l'intervalle entre le 25e et le 75e percentile, la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10e et le 90e percentile, la ligne pleine horizontale représente la médiane et la triangle la moyenne.

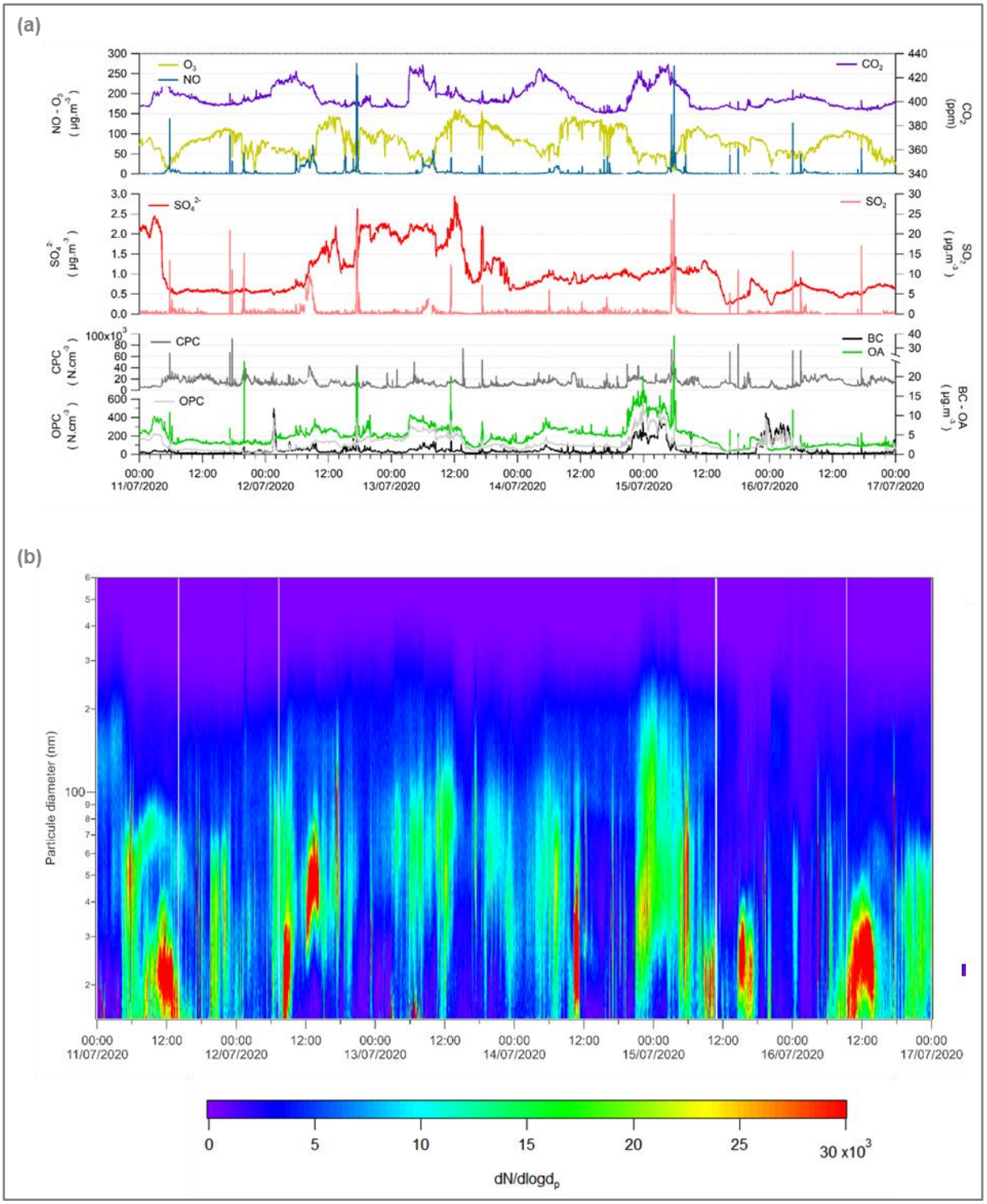


Figure A.7 Évolution temporelle de la concentration en nombre, de la composition chimique des PM_1 et des principaux polluants gazeux règlementés (a) ainsi que de la distribution granulométrique (b) sur le site MAJOR lors de la campagne exploratoire de juillet 2020 (projet SCIPPER H2020).

L'analyse de ces campagnes exploratoires, nous a principalement permis de mettre en évidence que :

- les sites GARD et PAF sont fortement influencés par d'autres émissions que celles des navires telles que l'autoroute qui passe à moins de 250 m à l'est du site GARD et les coactivités du port ;
- en fonction de la localisation du site de mesures, les panaches détectés ne sont pas issus des mêmes types de navires. Ainsi, les émissions des navires de croisières sont principalement observées au nord du port (sites PEB, GARD et PAF) tandis que les émissions des ferries sont observées à la fois au nord du port (sites PEB et PAF) et au sud (site MAJOR). Au Nord, ce sont principalement des ferries en provenance et à destination de la Corse qui accostent alors qu'au sud des ferries en provenance et à destination du Maghreb ou de l'international peuvent également s'amarrer ;
- les pics importants de dioxyde de soufre sont systématiquement corrélés avec les arrivées ou les départs de navires ayant un tonnage brut (volume intérieur du navire) élevé ;
- la durée d'observation des panaches est en moyenne de 6 minutes.

Les campagnes exploratoires ont permis de mettre en exergue la nécessité d'échantillonner à la fois la passe nord et la passe sud du port afin d'obtenir des résultats représentatifs de la diversité des navires présents sur le port de Marseille, mais également la nécessité de réaliser des mesures à très haute résolution temporelle (de la seconde à la minute selon les paramètres) au regard de la courte durée des panaches.

ANNEXE 3. Compléments d'information sur l'instrumentation déployée lors de la campagne de mesures

Principe de fonctionnement des instruments

Analyseurs dédiés à la caractérisation de la phase particulaire

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

- **Le BAM 1020** permet la mesure des concentrations massiques de $PM_{2.5}$ par atténuation de rayonnement de type bêta. Ces rayons sont émis par une source de ^{14}C au travers d'une bande de collecte et l'énergie absorbée est mesurée via un détecteur à scintillation. Une première mesure sur un emplacement vierge de la bande permet de mesurer un indice de référence. Les particules sont ensuite collectées sur la bande filtrante. L'atténuation du rayonnement bêta à travers le spot d'échantillonnage est reliée à la masse de particules sur la bande. La concentration des $PM_{2,5}$ est calculée à partir des deux mesures et du volume d'air échantillonné. Le BAM 1020 fonctionne avec une ligne chauffée. La limite de détection pour les $PM_{2.5}$ est de 3 $\mu g.m^{-3}$ en mesure horaire.
- **Les analyseurs de Black Carbon (BC)** utilisés dans la présente étude permettent de mesurer la concentration en masse de carbone suie exprimée en $\mu g.m^{-3}$. Le principe de ces analyseurs repose sur l'absorption du BC à différentes longueurs d'onde entre l'IR et l'UV. Les particules sont collectées en continu sur une bande filtrante. Une source lumineuse est pointée sur le spot de collection. L'atténuation du rayonnement lumineux mesuré est proportionnelle à la quantité de BC déposées sur la bande. Les deux analyseurs employés dans la présente étude présentent néanmoins une différence notable :
  - le MAAP 5012 est un analyseur à une longueur d'onde (637 nm vs 670 nm indiquée par le constructeur) avec un système de mesures d'atténuation du rayonnement basé sur l'utilisation de photodétecteurs mesurant la lumière transmise et réfléchie par les molécules de BC permettant ainsi de déterminer l'intensité lumineuse réellement atténuée par les molécules de BC
  - l'AEE33 est un analyseur multi-longueurs d'onde allant du proche IR au proche UV (370, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm) qui mesure la différence de transmission de la lumière passant simultanément par le spot de collection et par une zone vierge de la bande servant d'intensité de référence et ce pour chacune des 7 longueurs d'onde. L'utilisation de 7 λ permet de distinguer le BC issue de la combustion de fuel fossile du BC issu de la combustion de bois à l'aide d'un modèle intégré à l'analyseur.
- **Les analyseurs de métaux en ligne Xact 625i** déployés lors de la campagne permettent de déterminer les concentrations, exprimées en ng/m^3, de plus de 30 métaux. Les aérosols submicroniques sont échantillonnés par l'intermédiaire d'une tête de prélèvement PM_1 puis collectés sur un ruban filtrant. À la fin de la période de prélèvement, le ruban filtrant avance pour que le spot de collection soit analysé par fluorescence à rayons-X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence : EDXRF). Cette analyse non destructive est basée sur la mesure d'énergie et d'intensité d'émission de rayons X caractéristiques d'un élément métallique. Des contrôles automatisés d'Assurance Qualité (AQ) ont lieu une fois par jour (entre 0 h et à 0 h 30) : contrôle des niveaux d'énergie de la source RX, contrôle du débit de prélèvement et vérification de la réponse de l'analyseur à 3 étalons internes. Des contrôles supplémentaires de 10 et 30 étalons ont également été réalisés en début et en fin de campagne.
- **L'Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)** permet de quantifier en continu et en temps réel les principales composantes chimiques (matière organique, les sulfates, nitrates, chlorures et ammonium) des particules de diamètre compris entre 30 nm et 1 µm. Le principe repose l'échantillonnage des particules au travers d'un orifice critique, puis leur concentration et focalisation après passage au travers d'une série de lentilles aérodynamiques. L'impaction des particules focalisées sur un cône en tungstène maintenu à 600 °C associé à un filament provoque la vaporisation et l'ionisation par impact électronique des espèces réfractaires. Les ions formés sont détectés et quantifiés par spectrométrie de masse, à l'aide d'un analyseur de type temps de vol.

- Le fonctionnement de l'**« Aerosol Chemical Speciation Monitor » (ToF-ACSM)** repose sur les mêmes principes que l'AMS. Cette version simplifiée de l'AMS développé plus récemment, est initialement destinée à être utilisée pour le suivi à long terme des espèces non réfractaires.

- Analyseurs dédiés à la caractérisation chimique de la phase gazeuse

  - **Les analyseurs d'oxydes d'azote (NO_X, NO_2, NO)** employés dans le présent projet reposent tous sur le même principe de mesure : la chimiluminescence. L'analyse se décompose en deux temps :
    - La détermination des concentrations en NO : l'air prélevé est aspiré jusqu'à une chambre de réaction où le monoxyde d'azote (NO) réagit avec de l'ozone (O_3), générée au préalable par un ozoneur. Cette réaction produit un rayonnement dans le proche IR (entre 600 et 900 nm) qui est ensuite détecté via un photomultiplicateur. L'intensité des rayons est proportionnelle à la concentration de NO exprimée en ppb ou en µg.m $^{-3}$.
    - La détermination des concentrations en NO_X. : l'air prélevé passe d'abord dans un four en molybdène chauffé à 315 °C afin de réduire le NO_2 présent en NO avant d'entrer dans la chambre de réaction et suivre le même processus que pour le NO. L'intensité des rayons émis correspond, dans ce cas, à la concentration totale de NO_X.
    - La mesure directe de NO_2 n'étant pas possible, les concentrations de NO_2 sont obtenues par calcul de la différence entre les concentrations de NO_X et celles de NO.
  - **Les analyseurs de dioxyde de soufre (SO_2)** déployés reposent tous sur le même principe de mesure : la fluorescence UV. Le flux d'air aspiré traverse d'abord un dispositif d'élimination des hydrocarbures aromatiques et du sulfure d'hydrogène (H_2S) qui peuvent interférer dans la mesure. Après injection dans la chambre de mesure, l'air est soumis à un rayonnement UV de longueur d'onde 214 nm, intensité nécessaire pour porter les molécules de SO_2 à un état d'énergie électronique excité. Ces molécules instables se désexcitent spontanément pour revenir à leur état fondamental en émettant un rayonnement de fluorescence UV entre 320 et 380 nm. Ce rayonnement est détecté par un photomultiplicateur qui fournit un signal proportionnel à la concentration de SO_2 suivant l'application de la loi de Beer-Lambert (l'intensité référence I_0 de la lampe UV est quant à elle détectée par une photodiode).
  - **Les analyseurs d'ozone (O_3)** utilisés reposent tous sur le même principe de mesure : la spectroscopie UV. L'air prélevé en continu au moyen d'un système de pompage est, au préalable, filtré afin d'éliminer les particules supérieures à 5 µm susceptible d'interférer dans la mesure. L'air est ensuite introduit dans une chambre de mesure soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde 254 nm émis par une lampe à vapeur de mercure basse pression. Un détecteur (spectromètre UV) mesure alors l'atténuation de l'intensité du faisceau lumineux entre un air purifié (sans ozone) et l'air prélevé, ce qui permet de déterminer les concentrations d'O_3, exprimées en ppb ou en µg/m^3, selon la loi de Beer Lambert. L'air purifié est obtenu à l'aide d'un épurateur d'ozone qui utilise du dioxyde de manganèse (MnO_2) pour détruire de façon sélective l'ozone présent dans l'échantillon d'air par voie catalytique.
  - **Les analyseurs de CO/CO_2/CH_4.** Les mesures des gaz de monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2), méthane (CH_4) ont été faites par une méthode d'analyse spectrale en cavités, ou en anglais *Cavity Ringdown spectroscopy* (CRDS), qui est basé sur le principe de suivi de l'absorption de lumière à certaines longueurs d'onde des espèces gazeuses dans le temps. L'analyseur Picarro G2401 est fourni avec une pompe externe qui assure la circulation d'air au travers de toute la chaîne de mesure vers la cellule de mesure (cavité). La cavité est régulée en

pression (187 hPa, 140 torr) et température (45 °C). La cellule de mesure a un volume d'environ 7 cm^3 si on se ramène à 20 °C et pression atmosphérique. Un impulse laser est ensuite propagé dans la cellule à l'aide de miroirs hautement réflectifs (chemin optique total ~20 km) et la décroissance du signal lumineux suivi dans le temps. Les mesures sont réalisées à une fréquence de 0.5 Hz. Le débit à l'entrée du Picarro est de l'ordre de 270 Sccm. L'analyseur mesure successivement les rapports de mélange de CO_2, CO, CH_4 et H_2O de l'air qui circule dans la cavité de mesure. Lorsque l'analyseur mesure le contenu en vapeur d'eau, il calcule alors un contenu en air sec des composés CO, CO_2 et CH_4. La précision de mesure des rapports de mélange atteint 15 ppb pour le CO, 0.050 ppm pour le CO_2, 1 ppb pour le CH_4 avec un temps d'intégration de la mesure sur 5 sec. L'assurance qualité consistait à passer une gamme de calibration complète pour CO_2 (3 concentrations, 15 minutes d'analyse chacun), au début et à la fin de la campagne, complété avec l'analyse d'un seul des trois étalons chaque semaine.

- **L'analyseur d'ammoniaque (NH_3).** Le principe de mesure de l'analyseur Picarro 2103 est le même qu'explicité dans le point précédent. Il s'agit donc pour l'ammoniac aussi d'une méthode d'analyse spectrale en cavités (CRDS), mais à d'autres longueurs d'onde. La calibration de l'instrument est faite au labo, utilisant un tube à perméation certifié placé dans un four à perméation qui est balayé par de l'air sec. L'ammoniaque étant un gaz particulièrement hydrophile, l'influence de la vapeur d'eau peut être très importante, mais actuellement notre méthode de calibration ne permet pas de prendre en compte cet effet.
- **Le Proton Transfert Reaction - Time of Flight - Mass Spetrometer (PTR-ToF-MS)** permet de mesurer en continu et en temps réel la concentration d'un grand nombre de COVs à l'état de traces dans l'atmosphère puisque les limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines de ppt (part par trillion). Le principe repose sur l'ionisation chimique des COVs par transfert de proton à partir d'ions H_3O^+ dans une chambre de réaction et la détection des ions formés par un spectromètre de type temps de vol. Les concentrations en COV sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$[\mathrm{COVH^+}] = [\mathrm{H_3O^+}]_0 . [\mathrm{COV}] . \mathrm{kt} \qquad \text{Eq. (A.1)}$$

Où $[\mathrm{H_3O^+}]_0$ et $[\mathrm{COVH^+}]$ correspondent aux intensités en coups par seconde (cps) d'ions primaire H_3O^+ et du COV protoné, corrigées de la transmission de l'analyseur en temps de vol. k est la constante de vitesse de réaction ($cm^3.s^{-1}$) entre H_3O^+ et le COV, t est le temps de réaction dans le tube de réaction (t = 100 µs).

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

Tableau A.4 Spécifications des instruments utilisés pendant la campagne. Le terme "n/a" signifie "non applicable".

	Quantité mesurée	Instrument	Gamme de taille	Débit ($L.min^{-1}$)	Limite de détection	Incertitude
PHASE PARTICULAIRE	**Nombre de particules (PN)** Concentration en nombre	CPC TSI 3776 (TSI)	2.5 nm – 3 µm[2]	1.5	n/a	±10%
		Envi CPC 200 (PALAS)[6]	7 nm – 2.5 µm[2]	0.9	n/a	±5%
		FIDAS 200	180 nm – 18 µm[2]	5	n/a	±10%
	Distribution granulométrique des particules Concentration en nombre	SMPS 3936 (CPC 3775 – Classifier 3080 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 660 nm[3]	0.3	n/a	$\pm\sqrt{N}/N$[11]
		SMPS 3936 (CPC 3776 – Classifier 3080 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 660 nm[3]	0.3	n/a	$\pm\sqrt{N}/N$[11]
		SMPS 3938 (CPC 3752 – Classifier 3082 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 720 nm[3]	0.3	n/a	$\pm\sqrt{N}/N$[11]
		OPC model 1.109 (Grimm Aerosol Technik)	0.25 µm – 32 µm[4]	1.2	n/a	±2%
	Masse de particules (PM) Concentration en masse	FIDAS 200	1 – 2.5 – 10 µm[4]	5	n/a	±10%
		BAM 1020	2.5 µm[2]	16.7	4.8 $µg.m^{-3}$	±10%
		OPC model 1.109 (Grimm Aerosol Technik)	1 – 2.5 – 10 µm[4]	1.2	n/a	±2%
	Black Carbon (BC) Concentration en masse	MAAP 5012 (ThermoFisher)[5]	<1 µm[2]	16.7	0.3 $µg.m^{-3}$	±10%
		AE33 (Aerosol Magee Scientific)[5]	<1 µm[2]	5	0.3 $µg.m^{-3}$	±10%
	Composition chimique non réfractaire ($OA, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-$) Concentration en masse	HR-ToF-AMS, (Aerodyne Research)[5]	30 nm – 600 nm[2]	0.08	0.005 - 0.05[10] $µg.m^{-3}$	-[12]
		ToF-ACSM Aerodyne[5]	< 1 µm[2]	0.08	0.02 - 0.5[10] $µg.m^{-3}$	±30%
	Composition en métaux Concentration en masse	Xact 625i (Cooper Environmental)[5]	<1 µm[2]	16.7	-[10]	-[12]
PHASE GAZEUSE	**COVNM** Concentration gazeuse	PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon Analytik)[7]	n/a	0.15	-[10]	-[12]
	Dioxyde de soufre (SO_2) Concentration gazeuse	AF22 (Environnement SA)[8]	n/a	0.42	1.5 ppb	± max (1.5 ppb - 1%)
		100E (Teledyne API[8]	n/a	0.65	0.6 ppb	± max (0.6 ppb - 0.5%)
	Oxydes d'azote (NO_x, NO, NO_2) Concentration gazeuse	200E (Teledyne API)[8]	n/a	0.5	0.4 ppb	± max (0.4 ppb - 0.5%)
		Serinus 40– Ecotech[8]	n/a	0.5	0.4 ppb	± max (0.4 ppb - 0.5%)
	Ozone (O_3) Concentration gazeuse	400E (Teledyne API)[8]	n/a	0.8	0.6 ppb	± max (0.6 ppb - 1%)
		Serinus 10 – Ecotech[8]	n/a	0.5	0.5 ppb	± max (0.6 ppb - 0.2%)
	CO_2, CO, CH_4 Concentration gazeuse	G2401 (PICARRO)[9]	n/a	0.35	50 ppb (CO_2);15 ppb (CO); 1 ppb (CH_4)	± 50 ppb (CO_2); ± 15 ppb (CO); ± 1 ppb (CH_4)
	Ammoniac (NH_3) Concentration gazeuse	G2103 (PICARRO)[8]	n/a	>1.5 sLm	0.03 ppb	0.058 - 0.19 ppb
AUTRES DONNÉES	**Données météorologiques** Vitesse de vents (ws), direction de vents (wd), Température (T)	Station météo (2D)	n/a	n/a	0.4 $m.s^{-1}$ (ws)	± max (0.2 $m.s^{-1}$ - 1%) (ws); ± 3° (wd)
		Station météo (3D sonic)	n/a	n/a	0.2 $m.s^{-1}$ (ws)	± max (0.1 $m.s^{-1}$ - 1%) (ws); ± 1° (wd)

(2) aerodynamic diameter; (3) electrical mobility diameter; (4) optical diameter; (5) equipped with a PM1 cut-off inlet; (6) equipped with a PM2.5 cut-off inlet; (7) equipped with 1/16" silcosteel tubing; (8) equipped with ¼" PTFE tubing; (9) equipped with ¼" Synflex tubing; (10) specific to each compound; (11) N is the number of particles measured; (12) defined for each measurement and compound; (13) Mono dust comparison; (14) with 3 levels of standard gas cylinders

Tableau A.5 Contrôles qualité des instruments réalisés pendant la campagne. Le terme "n/a" signifie "non applicable".

	Quantité mesurée	Instrument	Gamme de taille	Calibration	Vérification de calibration	Vérification de débits	Vérification des blancs ou des zéro
PHASE PARTICULAIRE	**Nombre de particules (PN)** Concentration en nombre	CPC TSI 3776 (TSI)	2.5 nm – 3 µm[2]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
		Envi CPC 200 (PALAS)[6]	7 nm – 2.5 µm[2]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
		FIDAS 200	180 nm – 18 µm[2]	annuelle	début campagne[13]	début/fin campagne	début/fin campagne
	Distribution granulométrique des particules Concentration en nombre	SMPS 3936 (CPC 3775 – Classifier 3080 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 660 nm[3]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
		SMPS 3936 (CPC 3776 – Classifier 3080 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 660 nm[3]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
		SMPS 3938 (CPC 3752 – Classifier 3082 – Long DMA) (TSI)	15 nm – 720 nm[3]	annuelle	-	début/fin campagne	début/fin campagne
		OPC model 1.109 (Grimm Aerosol Technik)	0.25 µm – 32 µm[4]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
	Masse de particules (PM) Concentration en masse	FIDAS 200	1 – 2.5 – 10 µm[4]	annuelle	début campagne[13]	début/fin campagne	début/fin campagne
		BAM 1020	2.5 µm[2]	annuelle	début campagne[13]	début/fin campagne	début/fin campagne
		OPC model 1.109 (Grimm Aerosol Technik)	1 – 2.5 – 10 µm[4]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
	Black Carbon (BC) Concentration en masse	MAAP 5012 (ThermoFisher)[5]	<1 µm[2]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
		AE33 (Aerosol Magee Scientific)[5]	<1 µm[2]	annuelle	Intercomp.	début/fin campagne	début/fin campagne
	Composition chimique non réfractaire (OA, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-) Concentration en masse	HR-ToF-AMS, (Aerodyne Research)[5]	30 nm – 600 nm[2]	début/fin campagne	Intercomp.	début/fin campagne	1 par semaine
		ToF-ACSM Aerodyne[5]	< 1 µm[2]	n/a	n/a	n/a	n/a
	Composition en métaux Concentration en masse	Xact 625i (Cooper Environmental)[5]	<1 µm[2]	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
PHASE GAZEUSE	**COVNM** Concentration gazeuse	PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon Analytik)[7]	n/a	début/fin campagne	1 per 2 weeks	début/fin campagne	2 par mois
	Dioxyde de soufre (SO_2) Concentration gazeuse	AF22 (Environnement SA)[8]	n/a	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
		100E (Teledyne API[8]	n/a	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
	Oxydes d'azote (NO_X, NO, NO_2) Concentration gazeuse	200E (Teledyne API)[8]	n/a	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
		Serinus 40– Ecotech[8]	n/a	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
	Ozone (O_3) Concentration gazeuse	400E (Teledyne API)[8]	n/a	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
		Serinus 10 – Ecotech[8]	n/a	début/fin campagne	1 per day	début/fin campagne	1 par jour
	CO_2, CO, CH_4 Concentration gazeuse	G2401 (PICARRO)[9]	n/a	début/fin campagne[14]	1 per week	début/fin campagne	1 par semaine
	Ammoniac (NH_3) Concentration gazeuse	G2103 (PICARRO)[8]	n/a	début campagne	-	début/fin campagne	début/fin campagne
AUTRES DONNÉES	**Données météorologiques** Vitesse de vents (ws), direction de vents (wd), Température (T)	Station météo (2D)	n/a	début/fin campagne	1 per week	n/a	n/a
		Station météo (3D sonic)	n/a	début/fin campagne	1 per week	n/a	n/a

(2) aerodynamic diameter; (3) electrical mobility diameter; (4) optical diameter; (5) equipped with a PM1 cut-off inlet; (6) equipped with a PM2.5 cut-off inlet; (7) equipped with 1/16" silcosteel tubing; (8) equipped with ¼" PTFE tubing; (9) equipped with ¼" Synflex tubing; (10) specific to each compound; (11) N is the number of particles measured; (12) defined for each measurement and compound; (13) Mono dust comparison; (14) with 3 levels of standard gas cylinders

ANNEXE 4. Inter-comparaisons réalisées lors de la campagne

En complément des contrôles qualité réalisés sur les différents instruments, des inter-comparaisons entre différents analyseurs ont été réalisées au cours de la campagne de mesures ou en dehors de celle-ci pour des raisons logistiques. Ces inter-comparaisons permettent de détecter d'éventuels dysfonctionnements d'instruments, d'évaluer le recouvrement entre des techniques complémentaires et de tenir compte de biais potentiels lors de l'interprétation des résultats. Ont été comparés :

- les analyseurs de BC : MAAP 5012 et AE33,
- les CPC Envi 200 et TSI 3776 pour le nombre de particules ultrafines ;
- les CPC et les SMPS pour le nombre de particules ultrafines
- le BAM 1020 et l'OPC Grimm pour la masse des $PM_{2.5}$;
- l'OPC Grimm, le SMPS et la combinaison (MAAP+ HR-ToF-AMS) pour la masse des PM_1 ;
- le HR-ToF-AMS et le Xact 625i pour la mesures du soufre particulaire ;
- les 2 Xact 625i déployés pour la mesure des métaux en ligne.

Inter-comparaison des analyseurs de BC : MAAP 5012 et AE33

En amont de la campagne, les deux analyseurs de BC déployés sur les sites MAJOR et PEB ont été mis en parallèle pendant deux mois et demi sur le site de MRS-LCP. La Figure A.8 illustre la comparaison des concentrations de BC mesurées par ces deux analyseurs.

La corrélation entre les deux analyseurs est forte ($R_{pearson}$ = 0.88).

Les écarts entre les données, avec une concordance qui reste néanmoins assez bonne (Coefficient de Lin = 0.85), est liée à la différence de technique analytique en effet, l'AE33 est un analyseur multi longueurs d'onde alors que le MAAP est à une longueur d'onde. La pente correspond à ce qui est fréquemment rencontré dans la littérature (Asmi et al., 2021; Drinovec et al., 2015).

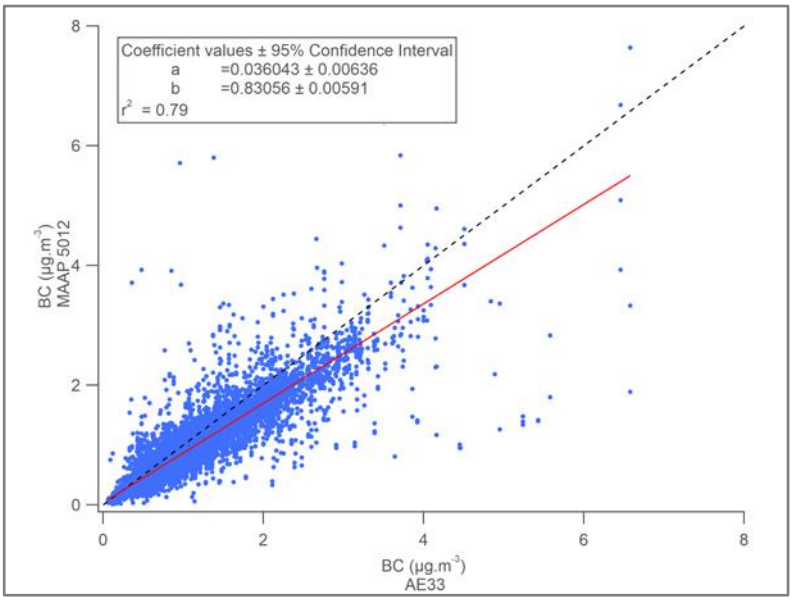


Figure A.8 Régressions linéaires des concentrations en BC mesurées par le MAAP 5012 et l'AE33 lors de la période d'inter-comparaison.

Inter-comparaison des CPC Envi 200 et TSI 3776

Lors de la campagne de mesures, les CPC Envi 200 et TSI 3776 ont été mis en parallèle pendant environ 1 journée. La Figure A.9 illustre la comparaison des concentrations en nombre de particules mesurées par ces deux analyseurs.

La corrélation entre les CPC Envi 200 et TSI 3776 est forte ($R_{pearson}$ = 0.88).

Toutefois, lors d'épisodes spécifiques (indiqués en orange sur la Figure A.9), le CPC Envi 200 compte moins de particules que le CPC TSI 3776 réduisant ainsi la concordance entre les deux analyseurs. Une des hypothèses pouvant expliquer la sous-estimation du CPC Envi 200 par rapport au CPC TSI 3776 est la différence de diamètre de coupure des deux analyseurs (2.5 nm pour le CPC TSI 3776 et 7 nm pour le CPC Envi 200).

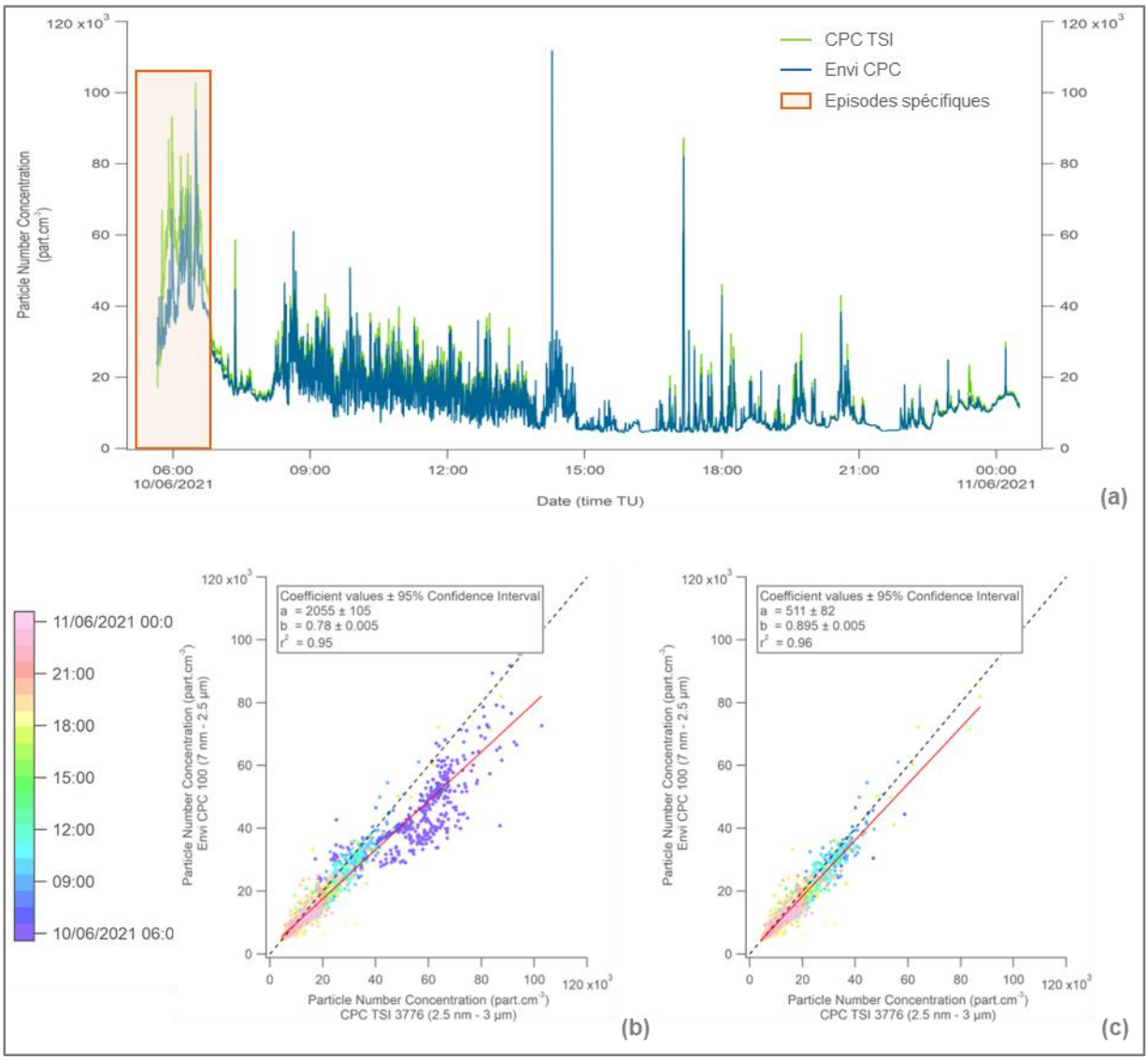


Figure A.9 (a) Comparaison des séries chronologiques du nombre de particules mesuré par les CPC Envi et TSI entre les 10 et 11 juin 2021 sur le site MAJOR et régressions linéaires (b) sur l'ensemble de la période ou (c) en excluant les épisodes de très fines particules.

Inter-comparaison des CPC et des SMPS

Lors de la campagne de mesures, chaque site implanté sur la zone portuaire était équipé d'un compteur de particule (CPC) et d'un analyseur de granulométrie des particules (SMPS). Une comparaison de ces analyseurs a été réalisée sur l'ensemble de la campagne. La Figure A.10 illustre la comparaison des concentrations en nombre de particules mesurées par ces deux analyseurs.

La corrélation et la concordance entre les CPC et les SMPS sont fortes sur le site PEB ($R_{pearson}$ = 0.89 et pente de 1.02). Sur le site MAJOR la corrélation est forte ($R_{pearson}$ = 0.77), mais la concordance est faible (pente de 1.96).

Étant donné que le CPC Envi 200 montrait une corrélation et une concordance forte avec le CPC TSI 3776, les données du SMPS de MAJOR ont été corrigées d'un facteur 1.96.

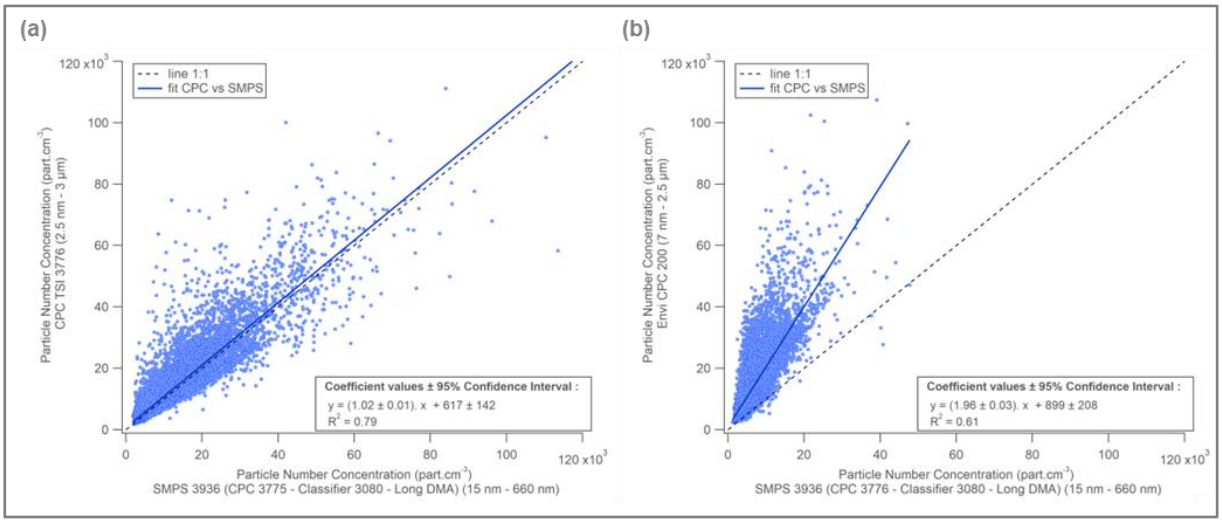


Figure A.10 Comparaison du nombre de particules mesuré par les CPC et les SMPS pendant la campagne de mesures (a) sur le site PEB et (b) sur le site MAJOR.

Inter-comparaison du BAM et de l'OPC

Lors de la campagne de mesures, le site MAJOR était équipé non seulement d'un compteur optique permettant d'estimer la masse des particules $PM_{2.5}$ à partir des mesures de la concentration en nombre (PN), mais aussi d'un BAM doté d'une tête de prélèvement $PM_{2.5}$ et validé pour la mesure réglementaire des concentrations massiques de $PM_{2.5}$. Une comparaison des performances de ces deux analyseurs a été réalisée sur l'ensemble de la campagne. La Figure A.11 présente la comparaison des concentrations horaires de $PM_{2.5}$ mesurées par les deux instruments,

La corrélation et la concordance entre le BAM et l'OPC sont fortes ($R_{pearson}$ = 0.81 et pente de 0.91).

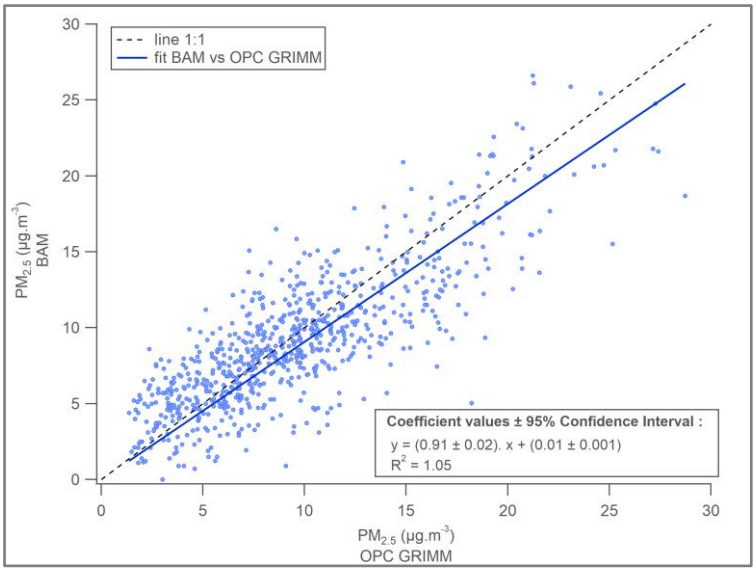


Figure A.11 Comparaison du nombre de particules mesuré par l'OPC et le BAM pendant la campagne de mesures sur le site MAJOR.

Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir la masse de PM1

Lors de la campagne de mesure, plusieurs analyseurs ont été employés pour quantifier la masse de PM_1 :

- **Compteurs de particules optiques (OPC GRIMM)** : Ces analyseurs mesurent le nombre de particules selon 31 classes de taille allant de 250 nm à 32 µm et permettent d'obtenir les masses des particules PM_1 et $PM_{2.5}$ grâce à un algorithme intégré. Cet algorithme estime le volume de particules à partir des diamètres optiques converti en diamètre aérodynamique puis la masse de particules à partir de densités spécifiques attribuées à chaque classe de taille.
- **Compteurs de particules basés sur leur mobilité électrique (SMPS) :** Ces appareils mesurent également le nombre et le volume de particules selon leur taille, mais dans 105 classes de taille différentes, couvrant une gamme de 15 nm à 660 nm. Ils offrent une approche plus fine pour l'analyse granulométrique des particules plus petites.
- **Analyseurs de composition chimique massique de l'aérosol submicronique (PM_1) :** Le MAAP (Multi-Angle Absorption Photometer) pour l'analyse du Black Carbon (BC) et le HR-ToF-AMS (Spectromètre de masse des aérosols à temps de vol haute résolution) pour l'identification des principaux composants chimiques (matière organique (OA), sulfates (SO_4^{2-}), nitrates (NO_3^-), chlorures (Cl^-) et ammonium (NH_4^+)). La somme des masses des différents composés mesurés par ces deux analyseurs permet de reconstituer la majeure partie de la masse de PM_1.

Pour la conversion des volumes mesurés par le SMPS en masse de PM_1, une masse volumique (ρ_{cal}), dépendant de la composition chimique des PM_1, a été calculée selon l'équation (A.2).

$$\rho_{cal} = \frac{[\text{Total}_{\text{HR-ToF-AMS}}] + [BC]}{\frac{[OA]}{\rho_{OA}} + \frac{[SO_4^{2-}]}{\rho_{SO4}} + \frac{[NO_3^-]}{\rho_{NO3}} + \frac{[NH_4^+]}{\rho_{NH4}} + \frac{[Cl^-]}{\rho_{Cl}} + \frac{[BC]}{\rho_{BC}}} \qquad \text{Eq. (A.2)}$$

Où ρ_X représente les masses volumiques des différents composés : 1.2 $g.cm^{-3}$ pour l'OA ; 1.75 $g.cm^{-3}$ pour le SO_4^{2-}, le NO_3^-, et le NH_4^+ ; 1.52 $g.cm^{-3}$ pour le Cl^- ; et 1.77 $g.cm^{-3}$ pour le BC (Chazeau, 2021b).

Pour le site PEB, équipé d'un analyseur HR-ToF-AMS, la masse de PM_1 été calculée en utilisant les valeurs de ρ_{cal} obtenues à chaque pas de temps et variant entre 1.23 et 1.48 $g.cm^{-3}$. Sur le site MAJOR,

qui ne disposait pas d'analyseur HR-ToF-AMS, la masse de PM_1 été estimée en utilisant la masse volumique moyenne observée sur le site de PEB (1.37 $g.cm^{-3}$).

La Figure A.12 présente la comparaison des masses de particules obtenues à l'aide des différents analyseurs. Si la corrélation entre les masses de PM des différents analyseurs est toujours très significative ($R^2 \geq 0.8$), leur concordance n'est pas systématiquement assurée. La concordance entre le SMPS et le groupement HR-Tof-AMS et MAAP est très satisfaisante avec une pente proche de 1 (0.90 ± 0.01) et une ordonnée à l'origine proche de 0 (-0.14 ± 0.08). En revanche, la concordance entre le SMPS et l'OPC est moins satisfaisante sur les 2 sites de mesures. En effet, le SMPS affiche parfois des concentrations jusqu'à 3 fois plus élevées que celles de l'OPC. Ces écarts sont principalement attribuables à la non-détection des particules de diamètre < 250 nm par l'OPC comme l'illustre la Figure A.12 (b et c). Ils se traduisent différemment sur les droites de corrélation des 2 sites : pour le site PEB, cela se manifeste par une ordonnée à l'origine particulièrement élevée (3.04 ± 0.07) tandis que sur le site MAJOR cela se traduit par une pente élevée (1.32 ± 0.01). L'analyse des périodes durant lesquelles ces divergences sont observées révèle qu'elles coïncident souvent avec des conditions plaçant les sites de mesures sous les vents de panaches de navires ou sous les vents des émissions urbaines durant des périodes de forte activité, telles qu'un trafic routier intense.

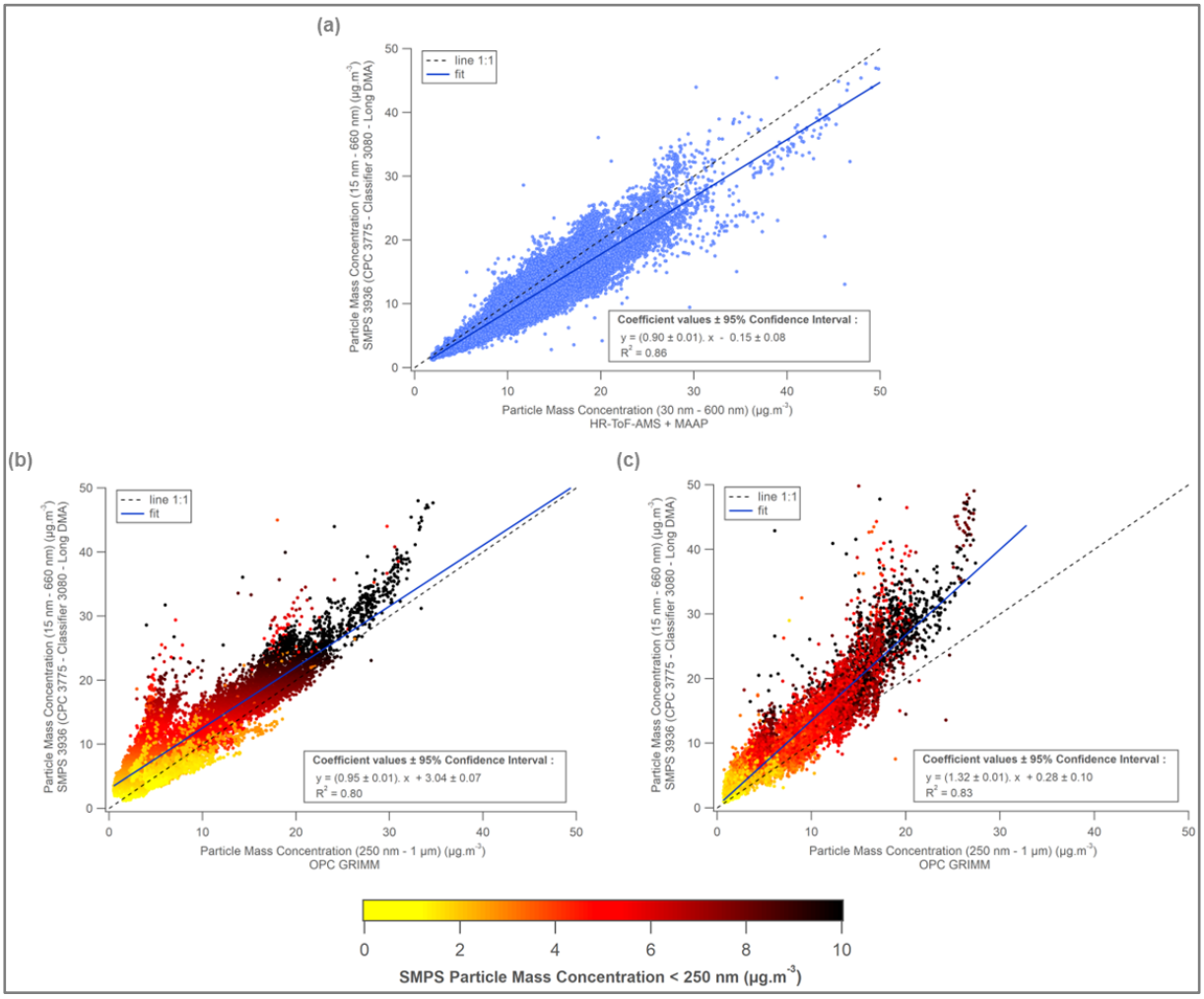


Figure A.12 Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir les concentrations massiques de PM_1. (a) SMPS vs HR-ToF-AMS + MAAP sur le site PEB. (b) SMPS vs OPC sur le site PEB. (c) SMPS vs OPC sur le site MAJOR.

Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir la masse de soufre particulaire

Le HR-ToF-AMS et le Xact 625i, installés sur le site de PEB, permettent tous deux de mesurer le soufre particulaire. Pour comparer les résultats de ces deux analyseurs, les concentrations en sulfates obtenues avec le HR-ToF-AMS, exprimées en µg.m^{-3}, ont été converties en ng.m^{-3} équivalent soufre à l'aide du ratio M_S/M_{SO_4}. La Figure A.13.a présente la comparaison des masses de soufre particulaire obtenues avec ces deux instruments sur l'ensemble de la campagne.

La corrélation des concentrations de soufre particulaire mesurées avec le HR-ToF-AMS et le Xact 625i est très forte ($R_{pearson}$ = 0.97) bien que la concordance soit modérée (pente de 0.7).

Cette concordance est légèrement inférieure à celle généralement observée sur le site MRS-LCP lors de comparaisons similaires entre l'ACSM et le Xact 625i. En raison de dysfonctionnements de l'ACSM tout au long de la campagne (problèmes matériels liés à une vanne trois voies puis des fichiers corrompus), la comparaison n'a pu être effectuée que sur les périodes de bon fonctionnement entre 2019 et 2021, comme illustré par la Figure A.13.b.

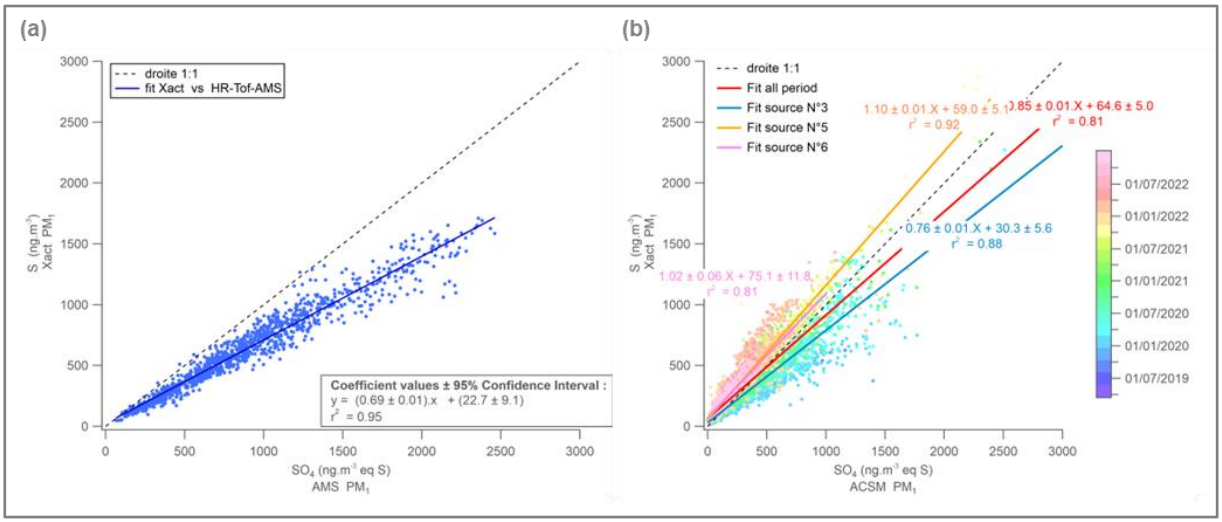


Figure A.13 Comparaison des concentrations massiques de soufre particulaire mesurées (a) par le HR-ToF-AMS et le Xact 625i pendant la campagne de mesures sur le site PEB et (b) par l'ACSM et le Xact 625i entre 2019 et 2021 sur le site MRS-LCP.

Inter-comparaison des Xact 625i déployés pour la mesure des métaux en ligne

Les deux Xact 625i déployés pour la mesure des métaux en ligne sur les sites PEB et MRS-LCP ont été comparés pendant 1 semaine, après la campagne de mesures, sur le site MRS-LCP. Hormis pour les 18 métaux présentant des concentrations systématiquement inférieures ou très proches des limites de détection (Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Ga, Ge, Hg, Mo, Pd, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Y, Zr), la comparaison des deux analyseurs est acceptable à très bonne.

La Figure A.14 illustre les corrélations entre les deux analyseurs pour le nickel (Ni), le soufre (S), le potassium (K), le vanadium (V), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu).

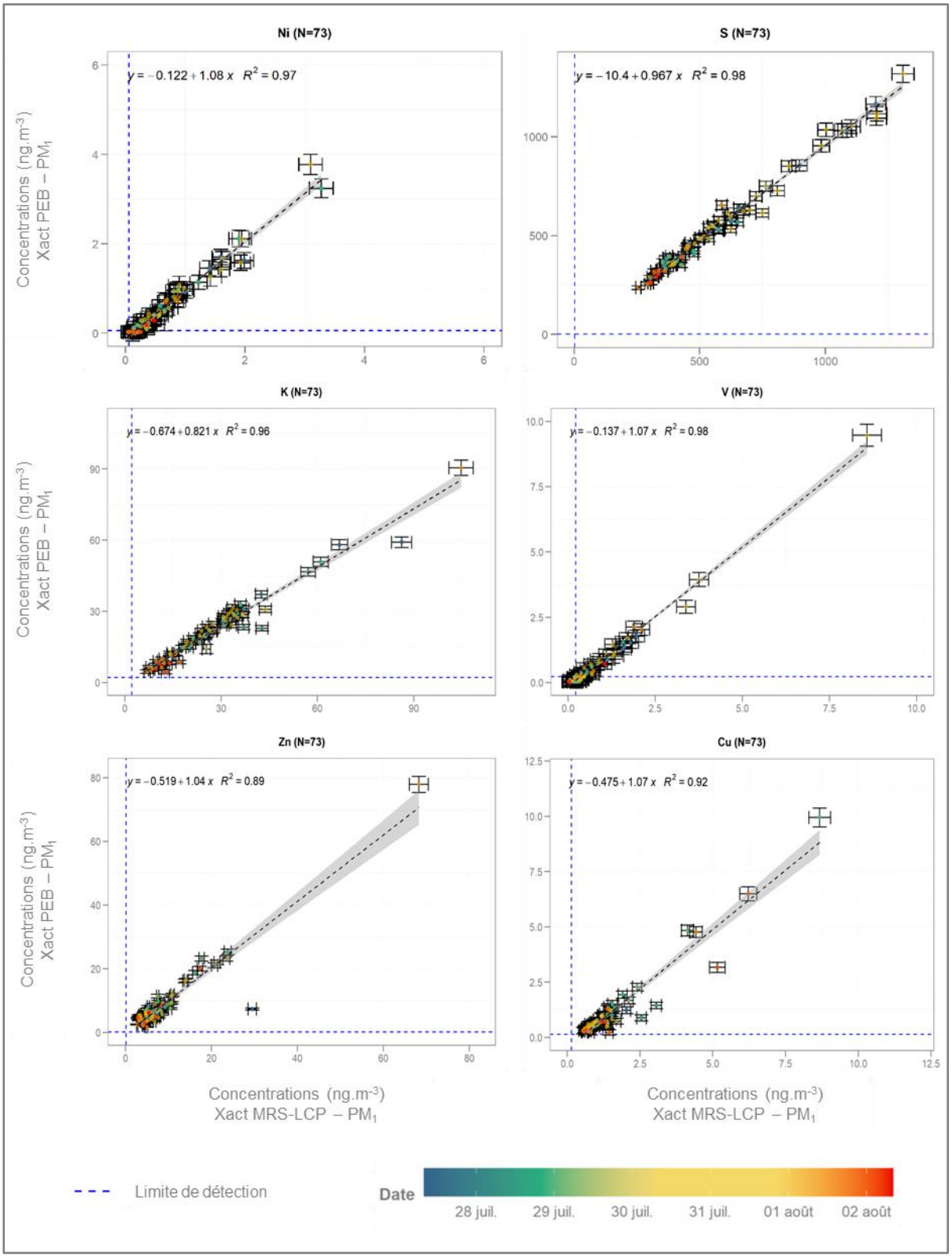


Figure A.14 Régressions linéaires entre les concentrations en nickel (Ni), soufre (S), potassium (K), vanadium (V), zinc (Zn) et cuivre (Cu) mesurées lors de la semaine d'inter-comparaison des deux Xact 625i déployés lors de la campagne sur les sites PEB et MRS-LCP.

ANNEXE 5. Classification des catégories de navires

Tableau A.6 Classification des catégories de navires selon leur importance

Importance de la catégorie	Catégorie générale dans la base de données AIS	Catégorie détaillée dans la base de données AIS
Importants	Cargo	Container Ship
		Cement Carrier
		Vehicles Carrier
		General Cargo
		Ro-Ro Cargo
		Ro-Ro/Container Carrier
	Passenger	Passenger Ship
		Ro-Ro/Passenger Ship
	Tanker	Crude Oil Tanker
		Oil/Chemical Tanker
	Special craft	Dredger
		Buoy-Laying Vessel
		Research/Survey Vessel
		Anchor Handling Vessel
		Supply Vessel
	Fishing	Fishing
	Tug	Tug
Autres	Passenger	Passenger/ Shuttle
	Pleasure craft	Yacht
		Pleasure craft
	Search and Rescue	SAR
		Patrol Vessel
	Special craft	Port Tender
		Pilot Vessel
		Dive Vessel
		Law Enforce
		Pollution Control Vessel
		Military Ops
	Unspecified	Other
		Unspecified
		Reserved

ANNEXE 6. Disponibilité des données par instrument déployé lors de la campagne de mesures

Les périodes de données valides et invalides des différents analyseurs sont présentées schématiquement en Figure A.15.



Figure A.15 Diagramme de disponibilité des données par instrument déployé lors de la campagne de mesures.

Le taux de données indisponibles, sur la période de campagne officielle, n'excède pas 10 % du nombre total de données enregistrées pour chacun des 40 analyseurs déployés lors de la campagne hormis pour :

- Le compteur de particules (CPC TSI) du site PEB (13 % de données indisponibles) : de nombreux dysfonctionnements de l'analyseur entre le 17 et le 24 juin ont nécessité de démonter l'analyseur pour le nettoyer. Ce compteur de particules n'a finalement pas pu être remis en service. Le CPC TSI du SMPS du site MAJOR a donc été réquisitionné pour le remplacer. Ce choix stratégique a été effectué afin que le site PEB, site le plus équipé en termes de polluants surveillés, ne soit pas dépourvu de la mesure du nombre de particules, information considérée comme plus importante que la granulométrie des particules pour identifier les panaches de navires.
- Le granulomètre SMPS du site MAJOR (40 % de données indisponibles) : l'analyseur n'a pas pu être installé avant le 3 juin et le CPC de cet analyseur a été réquisitionné à compter du 24 juin pour remplacer celui du site PEB qui était en panne (voir ci-dessus).
- Le granulomètre SMPS du site PEB (19 % de données indisponibles) : plusieurs nettoyages de l'analyseur ont dû être réalisés durant la campagne et plusieurs arrêts du software ont été enregistrés (21, 24 et 26 juin).
- L'ACSM de MRS-LCP a dysfonctionné durant toute la campagne en raison d'une série d'avaries liées au hardware (vanne 3 voies) puis software (fichiers corrompus).
- L'analyseur de métaux en ligne (Xact) du site PEB (13 % de données indisponibles) : l'analyseur n'a pu être installé qu'à partir du 6 juin 2021.
- Les analyseurs de gaz (SO_2, NO_X, O_3) du site PEB : un problème d'enregistrement sur la station d'acquisition a eu lieu lors de la remontée des données sur serveur. Il manque en moyenne 3 minutes de données toutes les 15 minutes. L'analyseur de SO_2 enregistre un taux d'indisponibilité plus important que les 2 autres analyseurs en raison d'un grand nombre de dysfonctionnements en lien avec les variations de température dans la station rendant les données inexploitables quantitativement.
- L'analyseur de COV (PTR-ToF-MS) du site PEB a un taux d'indisponibilité de 20 % : le module de contrôle de température de la source a dû être remplacé en début de campagne.
- L'analyseur NH_3 du site PEB (60 % de données indisponibles) : l'analyseur n'a pu être installé qu'à partir du 16 juin 2021.

Une coupure électrique dépendante du GPMM a également mis hors service l'ensemble des analyseurs du site MAJOR entre le 15 et le 16 juin 2021.

ANNEXE 7. Concentrations des 110 composés mesurés lors de la campagne de mesures : statistiques

Tableau A.7 Principaux paramètres statistiques (25e percentile, moyenne, médiane, 75e percentile et maximum) des concentrations de tous les composés mesurés sur les trois site de mesures de cette étude (PEB, MAJOR et MRS-LCP).

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
GAS PHASE												
Nitrogen Oxides	NO_X	µg.m^{-3}	PEB	10 sec	259 201	6.3	15.1	33.9	42.4	2 046.2	22%	0.7
			MAJOR	10 sec	259 201	8.6	15.3	31.3	36.3	1 423.1	6%	0.7
			MRS-LCP	10 sec	259 201	11.1	16.4	22.8	26.2	932.3	2%	0.7
	NO_2	µg.m^{-3}	PEB	10 sec	259 201	5.2	12.8	22.3	34.4	508.2	22%	0.7
			MAJOR	10 sec	259 201	7.1	13.0	20.8	28.7	395.8	5%	0.7
			MRS-LCP	10 sec	259 201	9.0	13.8	18.7	22.2	467.3	2%	0.7
	NO	µg.m^{-3}	PEB	10 sec	259 201	0.6	1.1	7.6	4.1	1 180.9	22%	0.5
			MAJOR	10 sec	259 201	< DL	1.1	6.7	3.7	895.1	6%	0.5
			MRS-LCP	10 sec	259 201	1.0	1.5	2.7	2.6	545.7	2%	0.5
Carbon Oxides	CO_2	ppm	PEB	10 sec	259 201	401.7	406.5	409.8	415.1	492.8	1%	0.1
			MAJOR	10 sec	259 201	402.9	407.4	410.4	415.6	484.0	5%	0.1
			MRS-LCP	10 sec	259 201	418.1	422.7	426.0	431.3	565.3	1%	0.1
	CO	ppm	PEB	10 sec	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	1.8	11%	0.7
			MAJOR	10 sec	259 201	0.1	0.1	0.1	0.2	11.4	5%	0.0
Sulfur Dioxide	SO_2	µg.m^{-3}	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	1.5	2.9	35.7	30%	1.3
			MAJOR	10 sec	259 201	< DL	< DL	1.4	1.6	31.6	7%	1.3
			MRS-LCP	10 sec	259 201	< DL	1.4	1.4	1.8	14.0	8%	1.3
Ozone	O_3	µg.m^{-3}	PEB	10 sec	259 201	53.6	88.0	82.1	108.0	206.4	23%	1.2
			MAJOR	10 sec	259 201	65.0	81.8	78.4	95.4	179.0	25%	1.2
			MRS-LCP	10 sec	259 201	59.0	77.4	76.5	93.2	181.6	3%	1.2
Ammoniac	NH_3	ppb	PEB	10 sec	259 201	2.34	2.98	3.17	3.74	11.35	60%	0.03
Volatils Organics Compounds (VOC)	CH_4	ppm	PEB	10 sec	259 201	2.231	2.254	2.278	2.293	3.544	1%	0.001
			MAJOR	10 sec	259 201	1.973	1.998	2.021	2.038	3.054	5%	0.001
			MRS-LCP	10 sec	259 201	1.980	2.010	1.997	2.030	2.240	1%	0.001
	$(CH_2O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	3.59	5.11	4.78	5.89	8.22	20%	0.28
	$(CH_3OH)H$	ppb	PEB	10 sec	259 201	2.74	4.32	4.92	6.21	15.86	20%	0.25
	$(C_2H_4O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	1.32	1.72	2.11	2.59	9.14	20%	0.25
	$(C_2H_4O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	2.57	3.38	3.83	4.49	62.82	20%	0.34
	$(C_2H_6O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.91	1.70	1.97	2.34	34.77	20%	0.17
	$(C_2H_6S)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.10	0.17	1.20	20%	0.08
	$(C_3H_6)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.31	0.46	0.55	0.70	5.81	20%	0.29
	$(C_3H_6O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	1.46	1.89	2.10	2.47	16.68	20%	0.20
	$(C_3H_6O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.15	0.18	0.26	1.26	20%	0.09
	$(C_4H_{10}O_3)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	1.31	20%	0.04
	$(C_4H_{12}O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.04	0.70	20%	0.03
	$(C_4H_8O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.05	0.07	0.11	0.56	20%	0.04
	$(C_4H_8)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	2.36	19.97	20%	1.92
	$(C_4H_9O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.08	0.13	0.18	0.23	3.48	20%	0.05
	$(C_4H_8O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.09	0.09	4.71	20%	0.05
	$(C_5H_{10})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.14	0.17	3.04	20%	0.14
	$(C_5H_{10}O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.10	0.18	0.19	0.28	0.74	20%	0.07
	$(C_5H_8)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.11	0.12	0.19	0.66	20%	0.08
	$(C_5H_8O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.06	0.12	0.12	0.16	0.61	20%	0.05
	$(C_6H_{10})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.05	0.07	0.09	0.49	20%	0.05
	$(C_6H_{10}O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.04	0.26	20%	0.04
	$(C_6H_{12})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.89	20%	0.08
	$(C_6H_{12}O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	2.13	20%	0.04
	$(C_6H_{12}O_2)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.40	20%	0.03
	$(C_6H_6)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.98	20%	0.08
	$(C_7H_{17})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.05	0.29	20%	0.05
	$(C_7H_8)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.10	0.22	0.27	6.55	20%	0.04
	$(C_8H_{10})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	0.05	0.20	0.37	0.49	18.34	20%	0.04
	$(C_8H_{14})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.04	0.23	20%	0.04
	$(C_8H_8)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.05	0.37	20%	0.04
	$(C_9H_{12})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.06	0.13	0.13	20.04	20%	0.06
	$(C_9H_{18}O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	0.07	0.42	20%	0.05
	$(C_{12}H_{14})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	0.03	0.05	2.39	20%	0.03
	$(C_{12}H_{14}O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.09	20%	0.02
	$(C_{12}H_{16})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	0.05	0.07	0.09	0.83	20%	0.05
	$(C_{12}H_{16}O)H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.11	20%	0.02
	$(C_{12}H_{16})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.09	20%	0.03
	$(C_{11}H_{16})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.16	20%	0.03
	$(C_{11}H_{18})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.08	20%	0.02
	$(C_{11}H_{20})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.06	20%	0.02
	$(C_{12}H_{20})H^+$	ppb	PEB	10 sec	259 201	< DL	< DL	< DL	< DL	0.07	20%	0.02

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
PARTICULATE PHASE												
Particle number	PN (2.5 nm - 3 µm)	part.cm^{-3}	PEB	10 sec	259 201	4 939	10 612	13 734	18 098	219 270	13%	
	PN (7 nm - 2.5 µm)	part.cm^{-3}	MAJOR	10 sec	259 201	6 708	10 156	12 751	15 306	116 457	6%	
Particle size distribution	PN (15 nm - 660 nm)	part.cm^{-3}	PEB	5 min	8 641	5 473	10 723	12 449	16 365	87 566	19%	
			MAJOR*	5 min	8 641	7 750	10 907	12 744	15 431	80 330	40%	
			MRS-LCP	5 min	8 641	4 249	6 735	7 661	9 747	112 637	9%	
	PN (250 nm - 32 µm)	part.cm^{-3}	PEB	1 min	43 201	65	102	117	151	1 673	1%	
			MAJOR	1 min	43 201	63	99	110	140	1 204	9%	
Particle masse concentration	PM_{10}	µg.m^{-3}	PEB	1 min	43 201	9.0	14.9	16.7	22.4	153.6	1%	0.2
			MAJOR	1 min	43 201	7.2	10.6	11.6	14.9	89.8	9%	0.2
			MRS-LCP	1 min	43 201	12.1	16.0	20.0	22.6	139.7	11%	0.2
	$PM_{2.5}$	µg.m^{-3}	PEB	1 min	43 201	6.0	11.2	12.7	18.0	109.5	1%	0.2
			MAJOR	1 min	43 201	6.0	9.0	9.8	12.8	83.8	9%	0.2
			MRS-LCP	1 min	43 201	5.0	7.3	8.1	9.9	28.5	11%	0.2
	PM_1	µg.m^{-3}	PEB	1 min	43 201	3.4	8.0	8.9	13.1	107.2	1%	0.2
			MAJOR	1 min	43 201	4.6	7.3	7.8	10.1	70.2	9%	0.2
			MRS-LCP	1 min	43 201	3.2	5.1	5.4	7.2	18.0	11%	0.2
Chemical Composition	BC	µg.m^{-3}	PEB	1 min	43 201	0.3	0.5	0.7	0.9	22.8	1%	0.3
			MAJOR	1 min	43 201	0.4	0.7	0.9	1.2	19.7	4%	0.3
			MRS-LCP	1 min	43 201	0.5	0.7	0.9	1.1	56.1	4%	0.3
	Cl	µg.m^{-3}	PEB	30 sec	86 401	< DL	< DL	0.04	0.04	0.97	6%	0.03
	NH_4^+	µg.m^{-3}	PEB	30 sec	86 401	0.52	0.80	0.90	1.13	3.68	6%	0.04
	NO_3^-	µg.m^{-3}	PEB	30 sec	86 401	0.14	0.22	0.34	0.38	5.75	6%	0.04
	OA	µg.m^{-3}	PEB	30 sec	86 401	4.3	6.5	7.6	9.7	163.9	6%	0.4
	SO_4^{2-}	µg.m^{-3}	PEB	30 sec	86 401	1.5	2.4	2.6	3.3	29.1	6%	0.03
Metals Composition	Ag	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	29	11%	10
	Al	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	3 296	11%	2 029
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	315	2%	61
	As	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	0.4	0.5	4.8	11%	0.3
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.04
	Au	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	1.1	11%	0.5
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	0.8	2%	0.2
	Ba	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	33.9	11%	1.9
	Bi	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	4.4	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	2.2	2%	0.1
	Br	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	1.6	2.5	3.2	3.7	147.5	11%	0.5
			MRS-LCP	120 min	360	2.1	3.1	3.4	4.1	41.4	2%	0.1
	Ca	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	28	21	1 076	11%	19
			MRS-LCP	120 min	360	7	13	39	27	1 188	2%	2
	Cd	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	39	11%	18
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	3.0	2%	1.8
	Ce	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	3.6	11%	1.5
	Cl	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	23	25	305	11%	19
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	4.0	13.1	13.2	226.5	2%	3.4
	Co	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	1.8	11%	0.7
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	0.3	2%	0.1
	Cr	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	20.3	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	0.2	0.1	24.7	2%	0.1
	Cs	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	6.5	11%	1.9
	Cu	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	1.3	1.2	52.8	11%	1.0
			MRS-LCP	120 min	360	0.9	1.2	2.0	1.8	55.7	2%	0.6
	Fe	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	7	12	22	23	654	11%	6
			MRS-LCP	120 min	360	12	20	33	36	413	2%	1
	Ga	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	0.7	11%	0.3
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.1
	Ge	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	0.6	11%	0.3
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.0
	Hg	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	1.3	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	2%	0.1
	I	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	185.0	11%	55.0
	In	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	44.5	11%	15.0
	K	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	8	14	20	25	398	11%	6
			MRS-LCP	120 min	360	20	26	32	38	162	2%	1
	La	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	4.7	11%	1.8
	Mn	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	29.3	11%	0.7
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	0.3	0.3	4.6	2%	0.1
	Mo	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	7.4	11%	2.4
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.3

Mesured Quantity	Species	Unit	Site	Time resolution	N	P25	Median	Mean	P75	Max	Missing	DL
PARTICULATE PHASE												
Metals Composition	Ni	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	1.5	1.5	44.1	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	0.3	0.8	1.1	1.3	9.9	2%	0.2
	P	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	38.0	11%	33.8
	Pb	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	31.2	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	1.2	1.9	2.7	3.2	43.6	2%	0.2
	Pd	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	127	11%	56
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	8	2%	7
	Pt	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	0.9	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.1
	Rb	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	2.5	11%	1.0
	S	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	356	596	639	857	1 711	11%	16
			MRS-LCP	120 min	360	411	605	668	849	1 697	2%	2
	Sb	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	91	11%	50
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	11	2%	3
	Sc	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	11%	1.5
	Se	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	11%	0.4
			MRS-LCP	120 min	360	0.1	0.2	0.2	0.3	1.1	2%	0.1
	Si	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	165	11%	89
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	25	< DL	704	2%	11
	Sn	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	138	11%	20
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	2.5
	Sr	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	12.5	11%	1.1
	Te	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	149	11%	79
	Ti	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	43	11%	1
			MRS-LCP	120 min	360	0.2	0.4	1.1	0.8	26.2	2%	0.2
	Tl	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	0.9	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	2%	0.1
	V	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	1.2	1.1	46.0	11%	0.6
			MRS-LCP	120 min	360	0.2	0.7	1.0	1.4	10.1	2%	0.1
	Y	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	11%	1.4
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	1.0	2%	0.7
	Zn	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	4.0	6.5	6.4	309.5	11%	4.0
			MRS-LCP	120 min	360	3.4	5.0	6.1	7.0	37.9	2%	0.3
	Zr	ng.m^{-3}	PEB	30 min	1 236	< DL	< DL	< DL	< DL	3.0	11%	1.6
			MRS-LCP	120 min	360	< DL	< DL	< DL	< DL	1.6	2%	0.4

* Data corrected with CPC data

ANNEXE 8. Panaches identifiés en juin 2021 : Statistiques

Les figures suivantes présentent les répartitions des panaches identifiés selon les groupes de catégories de navires définis dans le Tableau A.8 en fonction des phases opérationnelles, des vitesses des navires et de l'âge des panaches.

Tableau A.8 Regroupement des catégories de navires pour l'étude des panaches identifiés.

Nom du groupe (français)	Nom du groupe (anglais)	Nombre de panaches identifiés	Âge moyen des navires	Catégorie générale dans la base de données AIS	Catégorie détaillée dans la base de données AIS
Ferries	Ro-ro Ferry	119	2004 (n=20)	Passenger	Ro-Ro/Passenger Ship
Navires de croisière	Cruise	119	1999 (n=109)	Passenger	Passenger Ship
Cargos	Cargo	27	2002 (n=27)	Cargo	Container Ship Vehicles Carrier General Cargo Ro-Ro Cargo Ro-Ro/Container Carrier
Pétroliers	Tanker	27	2008 (n=25)	Tanker	Crude Oil Tanker Oil/Chemical Tanker
Navettes de passagers	Shuttle	9	-	Passenger	Passenger/Shuttle
Bateaux de plaisance	Pleasure craft	45	-	Pleasure craft	Pleasure craft Yatch
Autres navires	Other vessels	8	1994 (n=6)	Search and Rescue	Search and Rescue
				Special craft	Buoy-Laying Vessel Pilot Vessel
				Tug	Tug

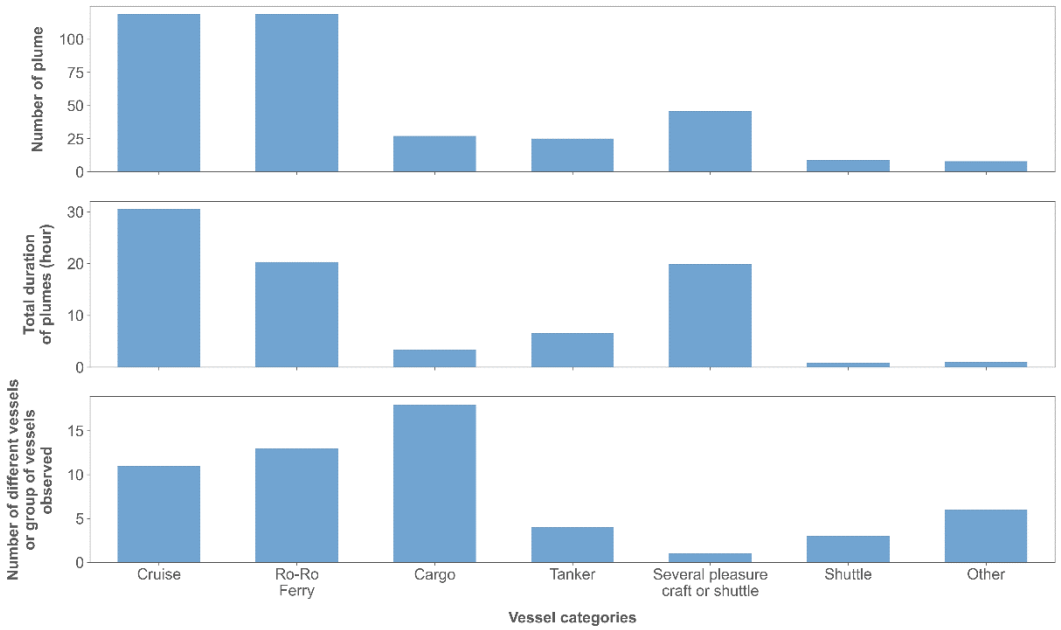


Figure A.16 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

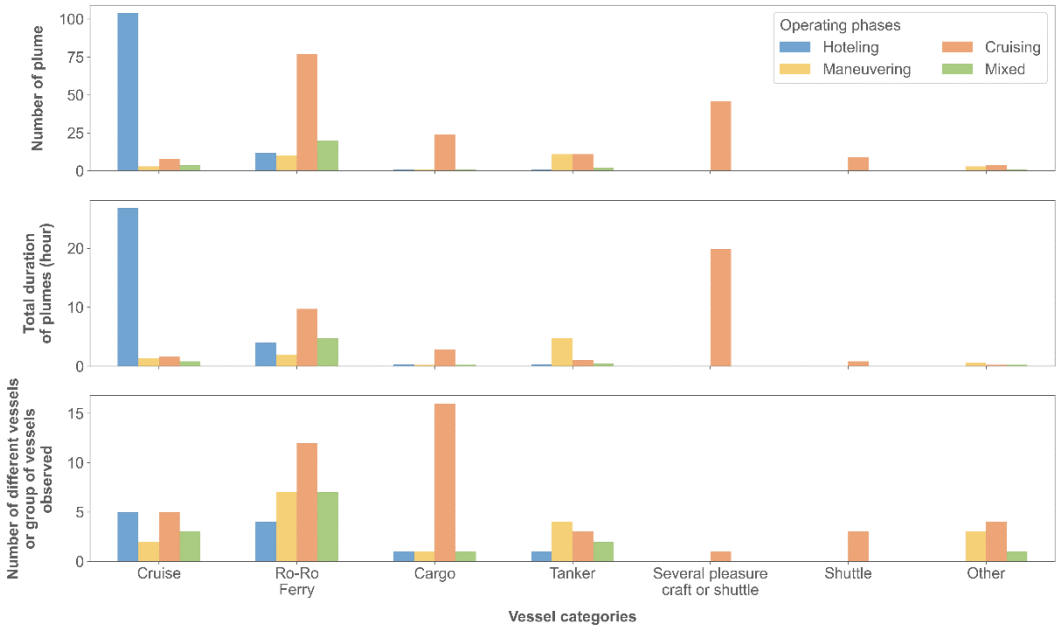


Figure A.17 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire et des phases opérationnelles. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

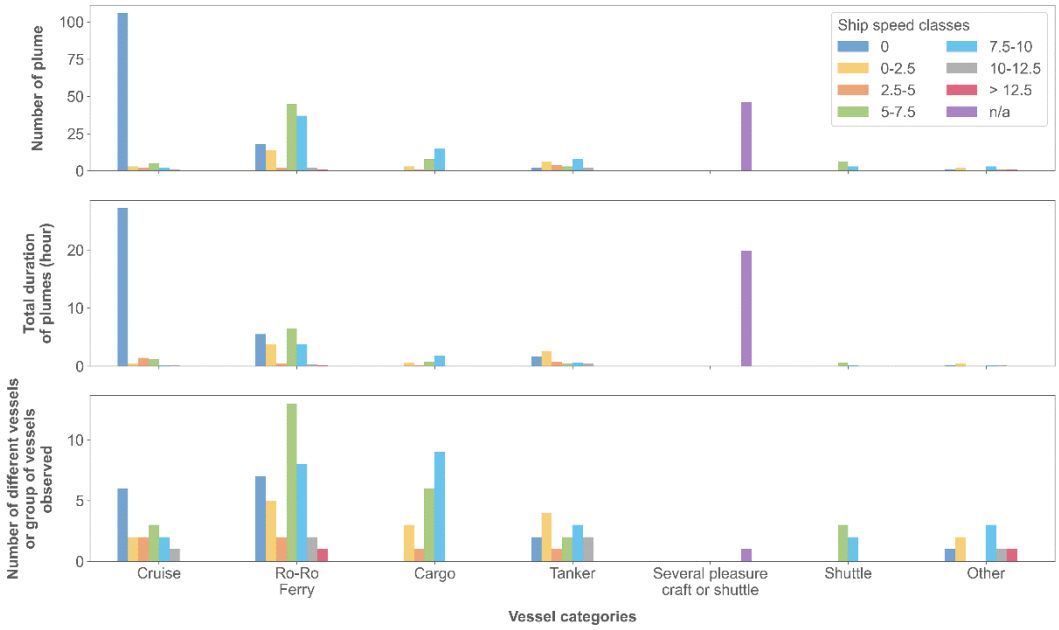


Figure A.18 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire et de la vitesse des navires (en nœuds). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

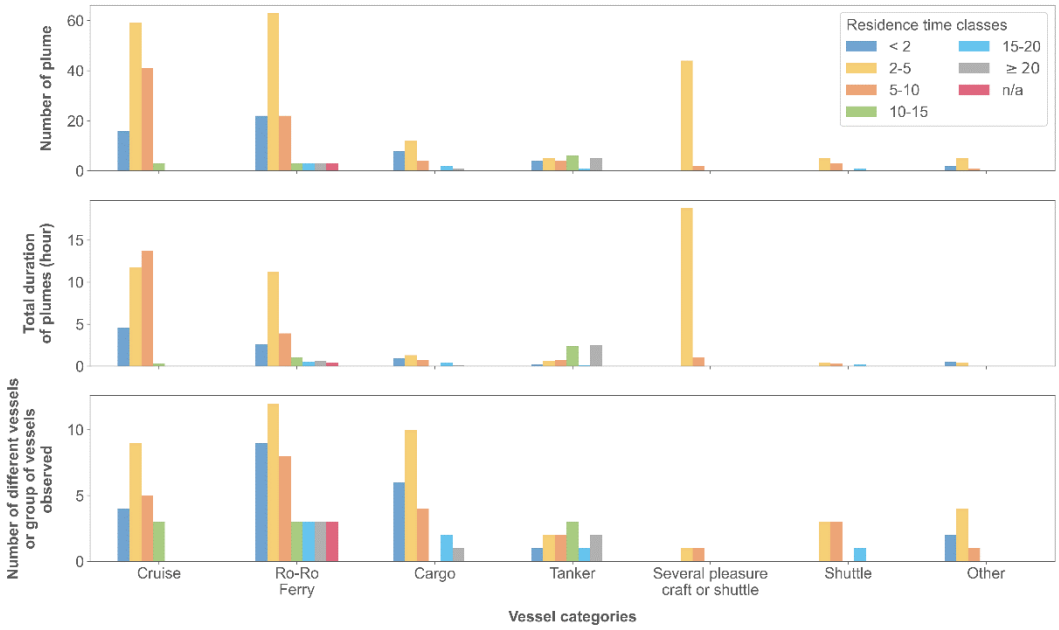


Figure A.19 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire et de l'âge du panache (en minutes). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents.

ANNEXE 9. Facteurs d'émission employés dans les inventaires d'émissions de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur

Tableau A.9 Facteurs d'émission (EF) employés dans les inventaires d'émissions de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur pour cartographier la pollution moyenne annuelle du trafic maritime sur l'ensemble du territoire (AtmoSud, 2023; CITEPA, 2020).

	Composé	Unité	GNL	Diesel % S < 0.001 %	Fuel % S < 0.1 %	Fuel % S < 0.5 %	Fuel % S < 1.5 %	Fuel % S < 3.5 %
GAS PHASE	NO_X	g/(kg fuel)	7.86	34.49	80.01	82.27	82.27	82.27
	CO	g/(kg fuel)	7.86	19.35	7.54	7.68	7.68	7.68
	SO_2	g/(kg fuel)	0.02	1.04	2.04	11.00	19.51	57.38
	CH_4	g/(kg fuel)	51.41	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31
	COVNM	mg/(kg fuel)	3 022	6 520	2 853	2 801	2 801	2 801
	N_2O	g/(kg fuel)	0.11	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
PARTICULATE PHASE	PM_{TOT}	g/(kg fuel)		3.93	1.53	6.43	6.43	6.43
	PM_{10}	g/(kg fuel)	0.18	3.73	1.45	6.11	6.11	6.11
	$PM_{2.5}$	g/(kg fuel)		3.53	1.38	5.79	5.79	5.79
	BC	mg/(kg fuel)	0.00	2 160	427	695	695	695
	HAP	mg/(kg fuel)	0.00	1.00	1.00	0.95	0.95	0.95
	As	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.19	0.19	0.19
	Cd	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05
	Cr	mg/(kg fuel)	0.00	0.01	0.01	0.35	0.35	0.35
	Cu	mg/(kg fuel)	0.00	0.01	0.01	0.27	0.27	0.27
	Hg	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.08	0.08	0.08
	Ni	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	29.05	29.05	29.05
	Pb	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.38	0.38	0.38
	Se	mg/(kg fuel)	0.00	0.00	0.00	0.17	0.17	0.17
	Zn	mg/(kg fuel)	0.00	0.02	0.02	1.04	1.04	1.04

ANNEXE 10. Sensibilité des facteurs d'émission à la résolution temporelle des mesures

Le tableau ci-dessous présente les résultats des tests de sensibilité à la résolution temporelle réalisés sur les 353 panaches identifiés, pour deux composés représentatifs : les NOx, pour la phase gazeuse, et les PN, pour la phase particulaire. Pour chaque panache, les concentrations de ces composés ont été moyennées selon différents pas de temps (de 30 secondes à 5 minutes), puis les facteurs d'émission ont été recalculés à chaque résolution à l'aide de la méthode décrite au CHAPITRE II.2.2. Les écarts relatifs ont été calculés en comparant les valeurs obtenues à chaque résolution à celles issues de la résolution temporelle la plus fine disponible (10 secondes). Les résultats sont exprimés sous forme d'écarts relatifs médians, accompagnés des 25e et 75e percentiles.

Tableau A.10 Sensibilité des facteurs d'émission à la résolution temporelle des mesures pour les 353 panaches : écart relatif médian par rapport aux valeurs de résolution les plus fines [les valeurs entre crochets représentent les 25e et 75e percentiles].

Com-posé	Durée du panache (min)	Nb de panaches	Résolutions temporelles comparées à 10 s			
			30 s	1 min	2 min	5 min
PN	Toutes durées confondues	353	2.8 % [1.1 % / 6.0 %]	5.1 % [2.1 % / 11.2 %]	11.5 % [4.3 % / 74.5 %]	85.7 % [19.7 % / 130.5 %]
	<5	82	3.2 % [1.5 % / 6.2 %]	5.4 % [2.8 % / 20.7 %]	62.3 % [7.3 % / 100.0 %]	100.0 % [34.0 % / 355.2 %]
	5-10	113	2.7 % [1.0 % / 6.1 %]	5.7 % [2.1 % / 10.3 %]	11.2 % [3.5 % / 45.4 %]	100.0 % [22.4 % / 211.4 %]
	10-15	69	3.1 % [1.2 % / 8.3 %]	7.3 % [2.2 % / 13.9 %]	7.9 % [4.3 % / 27.6 %]	94.1 % [21.0 % / 306.6 %]
	15-20	25	3.7 % [0.7 % / 8.3 %]	5.2 % [1.9 % / 8.3 %]	11.6 % [5.4 % / 46.5 %]	55.7 % [12.6 % / 100.0 %]
	20-30	64	2.2 % [1.1 % / 4.2 %]	3.5 % [1.9 % / 5.6 %]	8.0 % [3.2 % / 19.2 %]	27.7 % [12.7 % / 96.5 %]
NO_X	Toutes durées confondues	353	4.5 % [2.0 % / 9.0 %]	10.0 % [3.9 % / 25.6 %]	27.0 % [8.4 % / 100.0 %]	100.0 % [28.7 % / 100.0 %]
	<5	82	4.4 % [1.8 % / 7.1 %]	10.6 % [3.1 % / 26.1 %]	62.8 % [11.0 % / 100.0 %]	100.0 % [40.3 % / 100.0 %]
	5-10	113	4.0 % [1.7 % / 10.5 %]	8.6 % [3.3 % / 32.2 %]	25.9 % [6.8 % / 100.0 %]	100.0 % [32.1 % / 100.0 %]
	10-15	69	5.5 % [3.0 % / 10.1 %]	14.6 % [5.7 % / 43.9 %]	29.0 % [11.5 % / 73.3 %]	100.0 % [37.2 % / 100.0 %]
	15-20	25	5.3 % [2.4 % / 8.7 %]	9.9 % [5.5 % / 18.3 %]	29.7 % [14.7 % / 86.8 %]	79.2 % [21.2 % / 100.0 %]
	20-30	64	4.8 % [2.1 % / 8.9 %]	6.8 % [3.8 % / 13.6 %]	15.2 % [6.6 % / 35.6 %]	47.1 % [17.6 % / 100.0 %]

ANNEXE 11. Facteurs d'émissions relatifs aux composés mesurés en juin 2021 : statistiques

Tableau A.11 Statistiques des facteurs d'émission des 353 panaches de navires identifiés lors de la campagne.

Mesured Quantity	Species	Unit	Temporal resolution	N_{plume}	Min	P10	P25	Median	Mean	P75	P90	Max	DL
PARTICULATE PHASE													
Particle number	PN	part.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	335	< DL	3.0E+15	4.2E+15	6.7E+15	8.1E+15	1.1E+16	1.5E+16	3.6E+16	4.5E+14
Particle masse concentration	$PM_{1\ (SMPS)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	2 min	236	< DL	< DL	< DL	1.0	1.6	2.3	4.0	9.8	0.4
	$PM_{1\ (OPC)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	342	< DL	< DL	0.2	0.5	0.9	1.1	2.0	8.5	0.1
	$PM_{2.5\ (OPC)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	341	< DL	< DL	< DL	0.5	1.0	1.3	2.5	8.4	0.3
	$PM_{10\ (OPC)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	341	< DL	< DL	< DL	0.6	1.2	1.6	3.3	9.2	0.5
Chemical Composition (PM_1)	BC	mg.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	342	< DL	< DL	163	298	477	592	1 056	3 602	84
	Cl^-	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	69.6	2.9
	NH_4^+	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	< DL	10.1	16.6	31.6	96.0	5.0
	NO_3^-	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	< DL	12.9	18.2	43.2	124.5	5.4
	OA	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	178	< DL	355	543	863	1 872	1 742	4 044	25 445	153
	SO_4^{2-}	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	178	< DL	< DL	< DL	50	175	174	567	2 002	28
GAS PHASE													
Nitrogen Oxides	NO_X	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	328	< DL	18.6	27.8	37.1	38.5	48.4	58.8	98.8	0.6
	NO	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	329	< DL	5.3	9.4	14.2	15.8	20.8	28.2	50.6	0.2
	NO_2	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	328	< DL	4.7	9.1	14.0	15.0	19.7	25.8	49.3	0.5
Carbon Oxides	CO	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	353	< DL	< DL	< DL	5.4	7.4	9.3	14.7	114.1	4.0
Sulfur Dioxide	SO_2	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	286	< DL	< DL	< DL	0.4	0.6	0.7	1.5	6.7	0.1
Ozone	O_3	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	279	< DL	-3.7	-7.5	-13.4	-14.8	-19.0	-26.8	-62.5	0.6
Ammoniac	NH_3	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	51	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.2	0.1
Volatils Organics Compounds (VOC)	CH_4	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	353	< DL	< DL	< DL	0.4	1.3	1.0	2.9	23.4	0.3
	$(CH_3O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	138
	$(CH_3OH)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	869	182
	$(C_2H_4O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 093	137
	$(C_2H_4O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 981	275
	$(C_2H_6O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 040	89
	$(C_2H_6S)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	6	< DL	< DL	755	4
	$(C_3H_6)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	575	87
	$(C_3H_6O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	915	128
	$(C_3H_6O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
	$(C_4H_{10}O_3)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	269	29
	$(C_4H_{12}O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	48	33
	$(C_4H_8O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	121	23
	$(C_4H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 474	147
	$(C_4H_8O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	124	31
	$(C_4H_8O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
	$(C_5H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	282	44
	$(C_5H_{10}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	40
	$(C_5H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
	$(C_5H_8O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
	$(C_6H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
	$(C_6H_{10}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	26
	$(C_6H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	166	34
	$(C_6H_{12}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	308	28
	$(C_6H_{12}O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	14
	$(C_6H_6)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	82	37
	$(C_7H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
	$(C_7H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	108	1 347	80
	$(C_8H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	201	176	460	7 598	122
	$(C_8H_{14})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
	$(C_8H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
	$(C_9H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	525	42
	$(C_9H_{18}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
	$(C_{10}H_{14})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	118	29
	$(C_{10}H_{14}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	15
	$(C_{10}H_{16})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	145	56
	$(C_{10}H_{16}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
	$(C_{10}H_{18})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
	$(C_{11}H_{16})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	8
	$(C_{11}H_{18})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	20
	$(C_{11}H_{20})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	132	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	17
	$(C_{12}H_{20})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	131	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25

NOTE : Le nombre de panaches pour lesquels les composés ont été quantifiés à l'aide des analyseurs HR-ToF-AMS (OA, SO_4^{2-}, NH_4^+ et Cl^-) et PTR-ToF-MS (COVNMs, tels que $(C_8H_{10})H^+$) représente environ la moitié de celui des autres espèces, en raison du déploiement exclusif de ces analyseurs sur le site PEB.

Tableau A.12 Statistiques des facteurs d'émission des 353 panaches de navires identifiés lors de la campagne selon la phase opérationnelle des navires.

Mesured Quantity	Species	Unit	Time resolution	Operating phase	N_{plume}	Min	P10	P25	Median	Mean	P75	P90	Max	DL
PARTICULATE PHASE														
Particle number	PN	part.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	115	3.5E+15	6.2E+15	7.9E+15	9.9E+15	1.0E+16	1.2E+16	1.5E+16	2.9E+16	4.5E+14
				Manoeuvring	44	9.0E+14	2.9E+15	3.6E+15	5.6E+15	6.5E+15	9.2E+15	1.1E+16	2.1E+16	4.5E+14
				Navigation	161	< DL	2.7E+15	3.3E+15	4.9E+15	6.9E+15	8.7E+15	1.5E+16	3.6E+16	4.5E+14
				Mixed phase	15	2.3E+15	3.2E+15	4.2E+15	5.9E+15	7.9E+15	9.3E+15	1.5E+16	2.4E+16	4.5E+14
Particle masse concentration	$PM_{1\ (SMPS)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	2 min	At berth	89	< DL	< DL	< DL	0.6	0.5	0.9	1.1	2.9	0.4
				Manoeuvring	27	< DL	< DL	< DL	1.1	1.1	1.7	2.6	2.7	0.4
				Navigation	110	< DL	< DL	1.1	2.0	2.4	3.6	5.0	9.8	0.4
				Mixed phase	10	< DL	0.7	1.2	3.3	3.3	4.7	5.3	8.3	0.4
	$PM_{1\ (OPC)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	At berth	114	< DL	< DL	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	4.6	0.1
				Manoeuvring	46	< DL	< DL	0.2	0.7	1.2	1.1	3.0	6.4	0.1
				Navigation	166	< DL	0.3	0.4	0.6	1.1	1.5	2.3	8.5	0.1
				Mixed phase	16	< DL	< DL	0.6	1.4	1.6	1.9	3.0	6.4	0.1
	$PM_{2.5\ (OPC)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	At berth	114	< DL	< DL	< DL	< DL	0.3	0.4	0.7	5.8	0.3
				Manoeuvring	46	< DL	< DL	0.4	0.7	1.2	1.3	3.0	6.5	0.3
				Navigation	165	< DL	< DL	0.3	0.8	1.3	1.8	2.9	8.4	0.3
				Mixed phase	16	< DL	< DL	0.7	1.9	1.8	2.1	3.1	6.5	0.3
	$PM_{10\ (OPC)}$	g.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	At berth	113	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.6	1.0	6.2	0.5
				Manoeuvring	46	< DL	< DL	< DL	0.7	1.4	1.7	3.9	8.9	0.5
				Navigation	166	< DL	< DL	< DL	1.0	1.5	2.2	3.5	9.2	0.5
				Mixed phase	16	< DL	< DL	1.1	2.0	2.1	2.9	3.6	5.7	0.5
Chemical Composition (PM_1)	BC	mg.(kg fuel)$^{-1}$	1 min	At berth	114	< DL	< DL	105	165	196	247	318	2 080	84
				Manoeuvring	45	< DL	112	207	436	637	683	1 286	3 602	84
				Navigation	167	< DL	< DL	268	477	594	791	1 226	3 254	84
				Mixed phase	16	136	185	380	796	806	1 063	1 278	2 200	84
	Cl^-	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	At berth	91	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	37	2.9
				Manoeuvring	12	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	3	13	2.9
				Navigation	66	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	70	2.9
				Mixed phase	9	< DL	< DL	< DL	< DL	3	< DL	10	19	2.9
	NH_4^+	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	At berth	91	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	21	41	5.0
				Manoeuvring	12	< DL	< DL	< DL	< DL	15	31	40	45	5.0
				Navigation	66	< DL	< DL	< DL	< DL	15	22	54	96	5.0
				Mixed phase	9	< DL	< DL	11	30	23	36	41	41	5.0
	NO_3^-	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	At berth	91	< DL	< DL	< DL	< DL	6	9	23	67	5.4
				Manoeuvring	12	< DL	< DL	< DL	< DL	15	23	48	67	5.4
				Navigation	66	< DL	< DL	< DL	< DL	18	32	56	123	5.4
				Mixed phase	9	< DL	< DL	18	22	37	29	103	125	5.4
	OA	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	At berth	91	< DL	334	470	611	658	799	950	2 538	153
				Manoeuvring	12	< DL	181	487	861	969	1 394	1 986	2 237	153
				Navigation	66	< DL	752	1 250	2 247	3 716	4 301	6 626	25 445	153
				Mixed phase	9	429	759	1 137	2 164	1 827	2 371	2 692	3 177	153
	SO_4^{2-}	mg.(kg fuel)$^{-1}$	30 sec	At berth	91	< DL	< DL	< DL	< DL	33	50	80	289	28
				Manoeuvring	12	< DL	< DL	< DL	< DL	58	120	149	190	28
				Navigation	66	< DL	< DL	75	235	390	580	944	2 002	28
				Mixed phase	9	< DL	53	87	182	189	270	351	365	28
GAS PHASE														
Nitrogen Oxides	NO_X	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	114	< DL	21.2	29.4	40.0	39.8	50.8	58.3	78.3	0.6
				Manoeuvring	45	3.7	14.4	23.1	33.5	36.3	44.8	65.0	98.8	0.6
				Navigation	155	< DL	17.3	28.0	36.2	38.3	48.2	61.8	97.8	0.6
				Mixed phase	14	14.7	26.1	30.9	39.1	38.3	46.5	52.9	59.2	0.6
	NO	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	114	< DL	6.9	11.0	15.9	16.6	22.1	27.4	38.1	0.2
				Manoeuvring	45	0.5	5.2	8.0	14.3	15.9	19.2	31.0	41.6	0.2
				Navigation	155	< DL	4.4	8.8	12.3	15.1	19.4	30.1	50.6	0.2
				Mixed phase	15	5.9	12.5	13.1	16.2	16.4	19.9	22.4	25.0	0.2
	NO_2	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	114	< DL	5.9	10.0	14.6	15.2	19.2	25.7	48.2	0.5
				Manoeuvring	45	< DL	3.3	4.9	9.9	12.6	19.0	23.7	41.0	0.5
				Navigation	155	< DL	5.3	10.4	15.1	15.8	20.5	26.5	49.3	0.5
				Mixed phase	14	1.4	5.4	7.6	12.9	13.7	20.0	22.5	28.7	0.5
Carbon Oxides	CO	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	118	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	5.4	7.1	27.9	4.0
				Manoeuvring	46	< DL	< DL	< DL	7.1	8.3	12.1	16.9	46.5	4.0
				Navigation	173	< DL	< DL	< DL	7.2	9.8	10.9	17.9	114.1	4.0
				Mixed phase	16	< DL	< DL	4.9	8.6	7.3	10.7	11.8	13.2	4.0
Sulfur Dioxide	SO_2	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	94	< DL	< DL	< DL	0.4	0.4	0.6	1.0	2.1	0.1
				Manoeuvring	43	< DL	< DL	0.2	0.4	0.9	1.5	2.4	4.3	0.1
				Navigation	136	< DL	< DL	< DL	0.4	0.6	0.6	1.5	5.9	0.1
				Mixed phase	13	< DL	< DL	0.2	0.7	1.5	1.8	3.9	6.7	0.1
Ozone	O_3	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	103	< DL	-4.1	-6.8	-13.4	-13.8	-18.6	-23.8	-45.7	0.6
				Manoeuvring	37	-2.5	-4.2	-6.5	-9.8	-12.5	-13.6	-23.3	-50.3	0.6
				Navigation	126	< DL	-3.5	-10.0	-14.5	-16.5	-21.7	-27.9	-62.5	0.6
				Mixed phase	13	-1.4	-4.1	-5.7	-13.3	-12.7	-16.7	-18.3	-35.8	0.6
Ammoniac	NH_3	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	24	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.1
				Manoeuvring	3	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.1
				Navigation	20	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.2	0.1
				Mixed phase	4	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.1
Volatils Organics Compounds (VOC)	CH_4	g.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	118	< DL	< DL	< DL	0.6	1.9	1.7	4.5	23.4	0.3
				Manoeuvring	46	< DL	< DL	< DL	0.4	1.7	1.9	4.3	15.8	0.3
				Navigation	173	< DL	< DL	< DL	0.3	0.6	0.7	1.4	10.4	0.3
				Mixed phase	16	< DL	< DL	< DL	0.3	2.1	0.7	7.3	15.2	0.3
	$(CH_2O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	138
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	138
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	138
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	138

Mesured Quantity	Species	Unit	Time resolution	Operating phase	N_{plume}	Min	P10	P25	Median	Mean	P75	P90	Max	DL
Volatils Organics Compounds (VOC)	$(CH_3OH)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	869	182
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	316	426	621	182
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	182
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	829	182
	$(C_2H_4O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	821	137
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	153	< DL	447	1 093	137
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	216	137
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	137
	$(C_2H_4O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 733	275
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	466	275
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 981	275
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	275
	$(C_3H_6O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	911	89
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	235	390	89
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 040	89
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	94	221	271	89
	$(C_2H_6S)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	4
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	4
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	14	< DL	< DL	755	4
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	4
	$(C_3H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	575	87
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	87
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	103	87
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	87
	$(C_3H_6O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	915	128
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	348	128
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	128
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	201	277	128
	$(C_3H_8O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
	$(C_4H_{10}O_3)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	269	29
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	41	29
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	29
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	29
	$(C_4H_{12}O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	48	33
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
	$(C_4H_8O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	23
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	24	121	23
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	36	23
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	23
	$(C_4H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	147
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	147
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 474	147
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	147
	$(C_4H_8O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	124	31
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	86	31
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
	$(C_4H_8O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
	$(C_5H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	44
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	56	282	44
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	44
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	44
	$(C_5H_{10}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	40
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	40
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	40
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	40
	$(C_5H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	46
	$(C_5H_8O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	31
	$(C_6H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
	$(C_6H_{10}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	26
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	26
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	26
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	26
	$(C_8H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	34
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	166	34
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	34
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	34

Mesured Quantity	Species	Unit	Time resolution	Operating phase	N_{plume}	Min	P10	P25	Median	Mean	P75	P90	Max	DL
Volatils Organics Compounds (VOC)	$(C_6H_{12}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	308	28
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
	$(C_6H_{12}O_2)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	14
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	14
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	14
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	14
	$(C_6H_6)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	37
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	37
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	82	37
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	37
	$(C_7H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	32
	$(C_7H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	94	800	80
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	183	191	442	1 108	80
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1 347	80
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	190	473	80
	$(C_8H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	335	291	669	7 598	122
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	143	257	370	466	122
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	284	937	122
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	217	333	359	122
	$(C_8H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	33
	$(C_8H_8)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
	$(C_9H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	52	525	42
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	50	< DL	165	327	42
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	151	42
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	107	42
	$(C_9H_{10}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	28
	$(C_{10}H_{14})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	118	29
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	75	29
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	29
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	29
	$(C_{10}H_{14}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	15
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	15
				At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	15
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	15
	$(C_{10}H_{16})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	145	56
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	56
				At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	145	56
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	56
	$(C_{10}H_{16}O)H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
				At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
	$(C_{10}H_{18})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
				At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	19
	$(C_{11}H_{10})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	8
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	8
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	8
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	8
	$(C_{11}H_{12})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	20
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	20
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	20
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	20
	$(C_{11}H_{20})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	17
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	17
				Navigation	54	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	17
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	17
	$(C_{12}H_{20})H^+$	mg.(kg fuel)$^{-1}$	10 sec	At berth	59	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
				Manoeuvring	9	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
				Navigation	53	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25
				Mixed phase	10	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	25

ANNEXE 12. Balance ionique des panaches de navires

La Figure A.20 présente le ratio entre NH_4^+ mesuré et le NH_4^+ nécessaire pour neutraliser la somme des anions (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) mesurés (NH_4^+ prédit), ratio traceur de l'acidité des particules (Zhang et al., 2007), pour les panaches de navires « à quai » et ceux des navires en « manœuvres/navigation », ainsi que pour les périodes définissant le bruit de fond avant et après chaque panache.

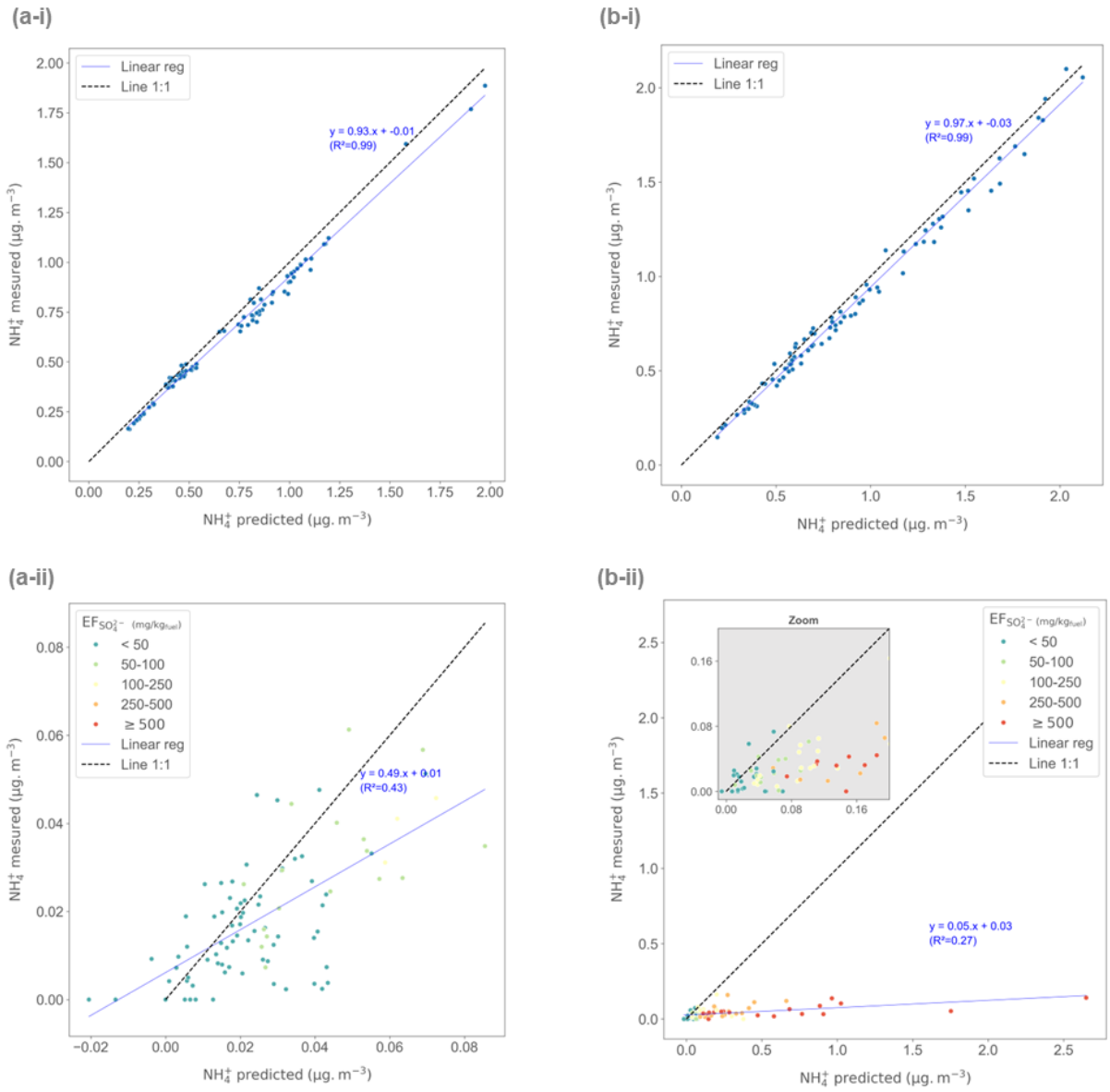


Figure A.20 Corrélation entre le NH_4^+ mesuré et le NH_4^+ nécessaire pour neutraliser la somme des anions (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) mesurés lorsque (a) les navires « à quai » et (b) les navires en « manœuvres/navigation » ainsi que pour (i) les périodes définissant le bruit de fond avant et après chaque panache et (ii) la durée des panaches (chaque point est coloré en fonction du facteur d'émission de sulfate du panache considéré).

ANNEXE 13. Détermination des limites de détection des Xact 625i

Des limites de détection ont été déterminées expérimentalement pour les deux analyseurs de métaux déployés dans le cadre de cette thèse :

- Le premier, employé avec une résolution temporelle de 30 min et installé sur le site de PEB pendant la campagne du projet PAREA de juin 2021 ainsi que sur le site MAJOR pendant la campagne du projet SCIPPER de juillet 2021 ;
- Le second, configuré avec une résolution temporelle de 120 min et installé de façon permanente sur le MRS-LCP.

Les limites de détection ont été estimées pour les deux pas de temps de mesures employés dans le cadre de la présente étude, à savoir 30 minutes et 120 minutes, en plaçant des filtres HEPA en tête de lignes des analyseurs (Figure A.21). Cette expérimentation a eu lieu juste après l'inter-comparaison des deux analyseurs présentée en ANNEXE 4, lorsqu'ils étaient installés en parallèle sur le site MRS-LCP.



Figure A.21 Photographies de l'installation réalisée sur le site « Marseille – Longchamp » (MRS-LCP) après la campagne de mesures de juin 2021 pour estimer les limites de quantification (DL) des Xact 625i (a) vue de l'intérieur de la station (b) vue des filtres HEPA installés en tête de ligne.

Les mesures ainsi réalisées ont permis de calculer les limites de détections des différents métaux selon l'équation (A.3).

$$DL_i = \bar{x}_i + 3\sigma_i \qquad \text{Eq. (A.3)}$$

Avec DL_i la limite de détection de l'espèce i, $\bar{x}_i$ la concentration moyenne de l'espèce i en présence du filtre HEPA en tête de ligne et σ_i l'écart-type des concentrations de l'espèce i en présence du filtre HEPA en tête de ligne.

Le Tableau A.13 présente les DLs obtenues pour chacun des métaux mesurés. A noter toutefois que lorsque la déconvolution du spectre de l'analyseur n'a pas permis de mettre en évidence un pic pour un élément, l'Xact renvoie une concentration égale à 0. Pour l'ensemble de ces cas de figure, les DL_i du constructeur ont été retenues.

Tableau A.13 Limites de détections en ng.m^{-3} des éléments mesurés par les deux Xacts déployés dans le cadre des mesures exploitées dans le cadre de cette thèse.

Eléments	Pas de temps : 30 min Sites : PEB et MAJOR (N = 37)		Pas de temps : 120 min Site : MRS-LCP (N = 33)	
	DLs mesurées	DLs constructeur	DLs mesurées	DLs constructeur
Ag	10	10	*	1.2
Al	2029	500	61	61
As	0.31	0.31	0.039	0.039
Au	0.5	0.5	0.155	0.062
Ba	1.9	1.9	*	0.24
Bi	0.64	0.64	0.08	0.08
Br	0.52	0.52	0.064	0.064
Ca	19.4	1.5	2.02	0.18
Cd	18	12	1.8	1.5
Ce	1.5	1.5	*	0.18
Cl	18.5	8.6	3.4	1.1
Co	0.75	0.68	0.100	0.085
Cr	0.58	0.58	0.071	0.071
Cs	1.9	1.9	*	0.23
Cu	0.98	0.39	0.616	0.048
Fe	6.02	0.85	1.13	0.11
Ga	0.33	0.29	0.140	0.036
Ge	0.28	0.28	0.034	0.034
Hg	0.6	0.6	0.074	0.074
I	55.0	2.4	*	0.3
In	15	15	*	1.9
K	5.8	5.8	0.89	0.71
La	1.8	1.8	*	0.22
Mn	0.71	0.71	0.087	0.087
Mo	2.4	2.4	0.3	0.3
Ni	0.64	0.47	0.209	0.059
P	34	26	*	3.2
Pb	0.63	0.63	0.244	0.078
Pd	56	11	7.1	1.3
Pt	0.58	0.58	0.072	0.072
Rb	0.95	0.95	*	0.12
S	16	16	1.9	1.9
Sb	50	26	3.2	3.2
Sc	1.5	-	*	-
Se	0.4	0.4	0.06	0.05
Si	89	89	11	11
Sn	20	20	2.5	2.5
Sr	1.1	1.1	*	0.13
Te	79	3	*	0.36
Ti	1.25	0.79	0.16	0.10
Tl	0.57	0.57	0.078	0.071
V	0.6	0.6	0.073	0.073
Y	1.4	1.4	0.65	0.17
Zn	3.97	0.33	0.278	0.041
Zr	1.6	1.6	0.4	0.2

N indique le nombre de mesures considérées pour déterminer les DLs et * indique les éléments non mesurés sur l'Xact considéré.

ANNEXE 14. Runs exploratoires pour sélectionner les ETM à prendre en compte dans les PMF de proximité portuaire

Afin de définir la liste optimale de substances à prendre en compte pour ce type de sites de mesures, plusieurs liste de substances ont donc été testées à l'aide d'un panel de PMF réalisé en faisant varier les solutions entre 2 à 10 facteurs :

- La liste nommée DL0 dans la suite de l'étude a été obtenue en écartant les ETM qui ne présentaient aucune concentration supérieure à la DL ;
- La liste DL0-ER50 a, quant-à-elle, été obtenue en excluant les ETM pour lesquels les concentrations étaient systématiquement inférieure à la DL et pour lesquelles l'erreur relative sur les concentrations en métaux étaient systématiquement supérieures à 50% ;
- La liste nommée DL0-ER25 a été définie excluant les substances pour lesquelles l'erreur relative sur les concentrations en métaux étaient systématiquement supérieures à 25% ;
- Les dernières listes ont été définies en ne sélectionnant que les substances avec des concentrations supérieures à la DL plus de X% du temps : listes nommées DLX. (DL2 – DL4 – DL6 – DL8 – DL10)

Le Tableau A.15 présente le pourcentage de données supérieures à la limite de détection et le pourcentage de données avec des erreurs relatives inférieures à 50 % et à 25 % pour les 45 éléments mesurés par l'Xact 625i sur le site PEB en juin 2021 et sur le site MAJOR en juillet 2021.

Les 8 listes, définies selon les critères de sélection décrits précédemment et présentées dans le Tableau A.14, ont été définies de façon concomitante pour les deux sites de mesures étudiés (PEB et MAJOR) afin de faciliter la comparaison des profils de sources issus des PMF. Ainsi, si un élément était retenu pour un site, celui-ci a automatiquement été retenu pour l'autre site.

Tableau A.14 Eléments pris en compte dans les tests PMF réalisés pour définir la liste optimale des ETM à prendre en compte dans le cadre des PMF de proximité portuaire.

Liste testée	Nb ETM inclus	ETM inclus
DL0	41	Ag - Al - As - Cl - Co - Cr - Au - Ba - Bi - Br - Ca - Cd - Cs - Cu - Fe - Ga - Ge - Hg - I - In - K - La - Mn - Mo - Ni - Pb - Pd - Rb - S - Sb - Sc - Se - Si - Sn - Sr - Te - Ti - V - Y - Zn - Zr
DL0-ER50	27	Al - As - Ba - Cu - Fe - K - Bi - Br - Ca - Cl - Co - Cr - Mn - Mo - Ni - Pb - Pd - Rb - S - Sc - Se - Sn - Sr - Ti - V - Zn - Zr
DL0-ER25	21	As - Ba - Br - K - Mn - Ni - Ca - Cl - Co - Cr - Cu - Fe - Pb - Rb - S - Sc - Sr - Ti - V - Zn - Zr
DL2	21	As - Ba - Br - K - Mn - Ni - Ca - Cl - Co - Cu - Fe - I - Pb - Rb - S - Se - Sn - Sr - Ti - V - Zn
DL4	15	As - Br - Ca - Cl - Cu - Fe - I - K - Ni - Pb - S - Se -Ti - V – Zn
DL6	14	As - Br - Ca - Cl - Cu - Fe - K - Ni - Pb - S - Se - Ti - V - Zn
DL8	13	As - Br - Ca - Cl - Cu - Fe - K - Ni - S - Se - Ti - V - Zn
DL10	12	As - Br - Ca - Cl - Cu - Fe - K - Ni - S - Ti - V - Zn

Tableau A.15 Pourcentage de données supérieures à la limite de détection (DL) et pourcentage de données avec des erreurs relatives (ER) inférieures à 50 % et à 25 % pour les 45 éléments mesurés par l'Xact 625i sur le site PEB en juin 2021 et sur le site MAJOR en juillet 2021.

Eléments	% de données >DL		% de données avec ER < 50%		% de données avec ER < 25%	
	PEB	MAJOR	PEB	MAJOR	PEB	MAJOR
Ag	0.9	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	0.6	1.0	100.0	71.4	0.0	0.0
As	30.9	28.0	15.4	20.4	1.4	5.6
Au	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Ba	2.0	2.0	7.4	0.0	3.7	0.0
Bi	0.3	0.6	25.0	0.0	0.0	0.0
Br	92.9	84.0	37.4	29.5	7.2	8.0
Ca	25.9	5.6	100.0	100.0	100.0	100.0
Cd	0.5	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Ce	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl	29.7	27.8	68.8	65.1	28.3	25.1
Co	1.2	2.9	0.0	15.0	0.0	5.0
Cr	1.6	1.7	14.3	8.3	9.5	0.0
Cs	1.1	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu	32.0	28.5	35.3	30.0	11.6	7.0
Fe	73.9	56.8	100.0	100.0	87.0	79.1
Ga	1.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ge	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Hg	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
I	3.8	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0
In	0.7	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K	74.1	62.1	80.2	77.0	38.5	36.8
La	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	3.0	2.3	32.5	18.8	5.0	0.0
Mo	1.2	1.9	0.0	7.7	0.0	0.0
Ni	42.6	41.8	35.4	52.6	13.6	22.5
P	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pb	6.3	5.7	35.3	47.5	12.9	17.5
Pd	0.1	0.3	100.0	100.0	0.0	0.0
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Rb	1.9	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
S	99.9	100.0	99.9	99.3	98.1	96.6
Sb	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sc	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Se	9.0	8.1	1.7	3.5	0.0	0.0
Si	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sn	3.1	2.1	2.4	0.0	0.0	0.0
Sr	2.6	1.9	2.9	7.7	2.9	0.0
Te	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Ti	12.9	2.7	30.6	0.0	9.2	0.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	35.1	28.7	18.0	33.8	7.0	15.4
Y	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn	47.1	58.0	99.0	100.0	93.9	99.8
Zr	0.1	0.3	0.0	50.0	0.0	50.0

Des runs exploratoires ont été menés pour les 8 listes de métaux définies précédemment et leurs solutions variant de 2 à 8 facteurs ont été étudiées sur la base de l'évolution des quatre paramètres définis au CHAPITRE II.3.2.1 :

- Le ratio Q/Q_{exp} qui indique, lors d'importants changements de ce ratio entre une solution de facteur p et celle de facteur p+1, une diminution significative des résidus du modèle et une amélioration de la variabilité expliquée par celui-ci ;
- La corrélation entre la somme totale des concentrations des espèces mesurées et la somme totale des concentrations modélisées pour chaque pas de temps t.
- La variation inexpliquée du modèle (UEV) et ces déclinaison pour les données avec un signal sur bruit S2N>2 (UEV_{real}) ou pour les données bruitées (UEV_{noisy}). qui indique combien de variation (dans le temps ou dans chaque variable) n'est pas expliquée par les facteurs ;
- La distribution des résidus ajustés afin de détecter une éventuelle sous-estimation ou surestimation systématique du modèle ;

Les résultats de ces runs exploratoires sont synthétisés pour chacun des sites dans le Tableau A.16.

Tableau A.16 Synthèse des runs exploratoires pour sélectionner les ETM à prendre en compte dans les PMF de proximité portuaire.

Site	Liste testée	Q/Qexp							Σfactors vs Σmetals (slope)						
		F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
PEB	DL0	0.31	0.23	0.18	0.12	0.08	0.04	0.04	1.26	1.34	1.31	1.17	1.72	1.55	1.69
	DL0-ER50	0.47	0.34	0.26	0.18	0.13	0.06	0.04	1.09	1.09	1.12	1.06	1.09	1.14	1.11
	DL0-ER25	0.55	0.40	0.29	0.21	0.15	0.07	0.04	1.08	1.06	1.03	1.03	1.09	1.07	1.33
	DL2	0.64	0.53	0.39	0.26	0.18	0.10	0.07	1.02	1.03	1.04	1.01	1.01	1.01	1.01
	DL4	1.09	0.93	0.73	0.59	0.37	0.31	0.19	1.00	1.00	1.01	1.01	1.03	1.03	1.03
	DL6	1.05	0.88	0.66	0.47	0.34	0.28	0.17	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.01
	DL8	1.11	0.93	0.69	0.49	0.36	0.28	0.16	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
	DL10	1.19	1.00	0.74	0.59	0.38	0.30	0.17	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.01
MAJOR	DL0	0.36	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.47	1.52	1.52	1.22	1.41	1.70
	DL0-ER50	0.52	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.06	1.21	1.09	1.46	1.56	1.30
	DL0-ER25	0.53	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.12	1.35	1.02	1.19	1.64	1.08
	DL2	0.77	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.11	1.12	1.13	1.15	1.14	1.15
	DL4	0.90	0.63	0.46	0.40	0.28	0.21	0.18	1.05	1.06	1.06	1.07	1.08	1.08	1.08
	DL6	0.95	0.67	0.49	0.48	0.30	0.28	0.15	1.02	1.03	1.02	1.04	1.04	1.04	1.04
	DL8	1.00	0.86	0.49	0.42	0.51	0.21	0.14	1.02	1.03	1.03	1.03	1.04	1.04	1.01
	DL10	1.08	0.86	0.66	0.59	0.38	0.24	0.14	1.02	1.03	1.03	1.03	1.04	1.04	1.00

Site	Liste testée	UEV_{noisy}							UEV_{real}						
		F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
PEB	DL0	0.33	0.46	0.31	0.33	0.30	0.28	0.28	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
	DL0-ER50	0.31	0.31	0.29	0.31	0.28	0.25	0.24	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
	DL0-ER25	0.30	0.30	0.31	0.32	0.26	0.24	0.23	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
	DL2	0.32	0.31	0.31	0.30	0.29	0.25	0.23	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
	DL4	0.29	0.26	0.25	0.24	0.22	0.20	0.17	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01
	DL6	0.26	0.24	0.23	0.22	0.21	0.19	0.16	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01

Site	Liste testée	UEV_{noisy}							UEV_{real}						
		F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	DL8	0.25	0.23	0.22	0.21	0.19	0.18	0.15	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01
	DL10	0.24	0.22	0.20	0.19	0.17	0.16	0.13	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01
MAJOR	DL0	0.35	0.32	0.31	0.32	0.34	0.28	0.24	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
	DL0-ER50	0.33	0.34	0.33	0.33	0.30	0.27	0.24	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
	DL0-ER25	0.34	0.31	0.30	0.32	0.27	0.29	0.28	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
	DL2	0.30	0.31	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
	DL4	0.26	0.26	0.25	0.24	0.23	0.20	0.18	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01
	DL6	0.26	0.24	0.24	0.22	0.22	0.20	0.17	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01
	DL8	0.24	0.25	0.23	0.21	0.19	0.18	0.16	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01
	DL10	0.23	0.23	0.21	0.19	0.17	0.17	0.13	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01

Site	Liste testée	Centre des résidus							Dispersion des résidus						
		F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
PEB	DL0	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.8	0.8	0.7	0.6	0.5	0.3	0.3
	DL0-ER50	-0.4	-0.4	-0.4	-0.2	-0.1	0.0	0.0	1.1	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.0
	DL0-ER25	-0.5	-0.5	-0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	1.1	1.1	1.0	0.7	0.2	0.0
	DL2	0.08	0.07	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.34	0.31	0.29	0.28	0.27	0.18	0.09
	DL4	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.00	0.33	0.32	0.20	0.23	0.22	0.18	0.14
	DL6	0.02	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.01	0.38	0.33	0.30	0.27	0.23	0.20	0.10
	DL8	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.34	0.30	0.26	0.21	0.15	0.14	0.04
	DL10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.37	0.30	0.26	0.21	0.15	0.14	0.04
MAJOR	DL0	8.4	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	28.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
	DL0-ER50	-0.2	44.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2
	DL0-ER25	44.5	-0.6	-0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3
	DL2	0.0	-0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	DL4	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	DL6	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	0.00	0.31	0.25	0.24	0.22	0.20	0.15	0.04
	DL8	0.03	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.28	0.30	0.23	0.20	0.01	0.04	0.02
	DL10	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.28	0.23	0.05	0.05	0.05	0.02

Les solutions de la liste DL0 ont été rejetées en raison de la surestimation de la masse totale de métaux par le modèle. Les solutions des listes DL0-ER50 et DL0-ER25 ont, quant à elles, été rejetées en raison de la valeur du centre des résidus et de leur dispersion. Pour les listes restantes, les variations inexpliquées moyennes sont comparables ainsi que les corrélations entre la somme des concentrations des différents facteurs et celle des métaux. Les solutions à 5 facteurs ont été ciblées pour les deux sites car elles ont permis d'obtenir des facteurs non mixés. La liste DL2 a finalement été sélectionnée car les modèles diurnes moyens et médians des facteurs de ces solutions fournissaient la meilleure représentation des données.

ANNEXE 15. Runs exploratoires pour sélectionner la matrice d'incertitudes à prendre en compte dans les PMF de proximité portuaire

Pour les concentrations inférieures aux limites de détection (définies par DL/2), Polissar et al. (1998) ont introduits une incertitudes de 5/6×DL. Toutefois, cette fraction de la DL a été définie à partir de concentrations pour lesquelles l'erreur relative en chaque point de la matrice était majoritairement inférieure à 50%. L'objectif de Polissar et al. (1998) était de fournir, pour les concentrations inférieures aux limites de détection, des erreurs relatives 2 à 5 fois supérieures aux erreurs relatives maximales des concentrations supérieures aux DL de façon à ne pas de donner de poids plus important aux données inférieures aux DLs. Polissar et al. (2001) ont également introduit la notion de pondération différenciée des incertitudes en fonction des métaux.

Dans les matrices de données utilisées dans la présente étude, certaines erreurs relatives pour les données supérieures aux DLs sont beaucoup plus importantes que 50 % et peuvent même atteindre 239% (cas du Se). Plusieurs méthodes de calculs des incertitudes pour les données ont été testées à l'aide d'un panel de PMF réalisé en faisant varier les solutions entre 2 à 8 facteurs. Les incertitudes ont toutes été calculées en appliquant un coefficient de pondération α à l'équation (II-8) de Polissar et al. (1998).

$$\sigma_{i,j} = \alpha \times \frac{5}{6} \times DL_i \qquad \text{si } x_{i,j} < DL_i \qquad \text{Eq. (A-4)}$$

Pour tous les éléments i, des valeurs α ont d'abord été définies afin d'obtenir des erreurs relatives 2, 3.5 et 5 fois supérieures à l'erreur relative maximale de notre matrice de données lorsque les concentrations sont supérieures aux DLs, soit 239 % pour le Se (la valeur correspond au 95ème centile au lieu de la valeur maximale pour éviter les valeurs aberrantes). Ainsi 3 valeurs α a été définies à 3, 5 et 7.

Un coefficient de pondération α_i dépendant de l'erreur relative maximale (95e percentile) de chaque élément i ($P_{95\,i}$) a également testé (A-5). Le facteur 2.1 a été défini afin d'obtenir des erreurs relatives 3.5 fois supérieures à l'erreur relative maximale de l'éléments i lorsque les concentrations sont supérieures à la DL_i.

$$\alpha_i = 2.1 \times P_{95\,i} \qquad \text{Eq. (A-5)}$$

Enfin un test avec α = 1 (i.e. sans pondération) a été effectué pour s'assurer du bénéfice de la pondération sur les solutions de la PMF.

Le Tableau A.17 récapitule l'ensemble des valeurs α testées. Ces tests ont mis en évidence que la solution DWP95 donnait lieu à des facteurs moins mixés.

Tableau A.17 Coefficient de pondération testés pour définir la matrice d'incertitudes à prendre en compte dans le cadre des PMF de proximité portuaire.

Nom du test	noDW	DW3	DW5	DW7	DWP95
Valeur de α	α = 1	α = 3	α = 5	α = 7	$\alpha_i = 2.1 \times P_{95\,i}$

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aakko-Saksa, P., Murtonen, timo, Vesala, H., Koponen, P., Nyyssönen, S., Puustinen, H., Lehtoranta, K., Timonen, H., Teinilä, K., Hillamo, R., Karjalainen, P., Kuittinen, N., Simonen, P., Rönkkö, T., Keskinen, J., Saukko, E., Tutuiany, M., Fischerleitner, R., Pirjola, L., Brunila, O.-P., and Hämäläinen, E.: Black carbon measurements using different marine fuels: 28th CIMAC World Congress, CIMAC Tech. Pap. Database, 2016.

Aakko-Saksa, P. T., Westerholm, M., Pettinen, R., Söderström, C., Roslund, P., Piimäkorpi, P., Koponen, P., Murtonen, T., Niinistö, M., Tunér, M., and Ellis, J.: Renewable Methanol with Ignition Improver Additive for Diesel Engines, Energy Fuels, 34, 379–388, https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02654, 2019.

Aakko-Saksa, P. T., Lehtoranta, K., Kuittinen, N., Järvinen, A., Jalkanen, J.-P., Johnson, K., Jung, H., Ntziachristos, L., Gagné, S., Takahashi, C., Karjalainen, P., Rönkkö, T., and Timonen, H.: Reduction in greenhouse gas and other emissions from ship engines: Current trends and future options, Prog. Energy Combust. Sci., 94, 101055, https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101055, 2023.

Aardenne, J. V., Colette, A., Degraeuwe, B., Hammingh, P., Viana, M., De Vlieger, I., and European Environment Agency: The impact of international shipping on European air quality and climate forcing, European Environment Agency., Publications Office of the European Union, Luxembourg, 84 pp., 2013.

Adame, J. A., Lope, L., Sorribas, M., Notario, A., and Yela, M.: SO2 measurements in a clean coastal environment of the southwestern Europe: Sources, transport and influence in the formation of secondary aerosols, Sci. Total Environ., 716, 137075, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137075, 2020.

Adotey, E. K., Burkutova, L., Tastanova, L., Bekeshev, A., Balanay, M. P., Sabanov, S., Rule, A. M., Hopke, P. K., and Amouei Torkmahalleh, M.: Quantification and the sources identification of total and insoluble hexavalent chromium in ambient PM: A case study of Aktobe, Kazakhstan, Chemosphere, 307, 136057, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136057, 2022.

Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W., and Cocker, D. R.: Emission Measurements from a Crude Oil Tanker at Sea, Environ. Sci. Technol., 42, 7098–7103, https://doi.org/10.1021/es703102y, 2008a.

Agrawal, H., Malloy, Q. G. J., Welch, W. A., Wayne Miller, J., and Cocker, D. R.: In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel, Atmos. Environ., 42, 5504–5510, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.053, 2008b.

Agrawal, H., Welch, W. A., Henningsen, S., Miller, J. W., and Cocker III, D. R.: Emissions from main propulsion engine on container ship at sea, J. Geophys. Res. Atmospheres, 115, https://doi.org/10.1029/2009JD013346, 2010.

Ahmed, M., Rappenglück, B., Das, S., and Chellam, S.: Source apportionment of volatile organic compounds, CO, SO2 and trace metals in a complex urban atmosphere, Environ. Adv., 6, 100127, https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100127, 2021.

Alanen, J., Isotalo, M., Kuittinen, N., Simonen, P., Martikainen, S., Kuuluvainen, H., Honkanen, M., Lehtoranta, K., Nyyssönen, S., Vesala, H., Timonen, H., Aurela, M., Keskinen, J., and Rönkkö, T.: Physical Characteristics of Particle Emissions from a Medium Speed Ship Engine Fueled with Natural Gas and Low-Sulfur Liquid Fuels, Environ. Sci. Technol., https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06460, 2020.

Alföldy, B., Lööv, J. B., Lagler, F., Mellqvist, J., Berg, N., Beecken, J., Weststrate, H., Duyzer, J., Bencs, L., Horemans, B., Cavalli, F., Putaud, J.-P., Janssens-Maenhout, G., Csordás, A. P., Van Grieken, R., Borowiak, A., and Hjorth, J.: Measurements of air pollution emission factors for marine transportation in SECA, Atmospheric Meas. Tech., 6, 1777–1791, https://doi.org/10.5194/amt-6-1777-2013, 2013.

Amato, F. and Hopke, P. K.: Source apportionment of the ambient PM2.5 across St. Louis using constrained positive matrix factorization, Atmos. Environ., 46, 329–337, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.062, 2012.

Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., and Hopke, P. K.: Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2, Atmos. Environ., 43, 2770–2780, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039, 2009.

Analitis, A., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Samoli, E., Nikoloulopoulos, A. K., Petasakis, Y., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H. R., Cambra, K., Forastiere, F., Zmirou, D., Vonk, J. M., Clancy, L., Kriz, B., Bobvos, J., and Pekkanen, J.: Short-Term Effects of Ambient Particles on Cardiovascular and Respiratory Mortality, Epidemiology, 17, 230, https://doi.org/10.1097/01.ede.0000199439.57655.6b, 2006.

Anastasopolos, A. T., Hopke, P. K., Sofowote, U. M., Mooibroek, D., Zhang, J. J. Y., Rouleau, M., Peng, H., and Sundar, N.: Evaluating the effectiveness of low-sulphur marine fuel regulations at improving urban ambient PM2.5 air quality: Source apportionment of PM2.5 at Canadian Atlantic and Pacific coast cities with implementation of the North American Emissions Control Area, Sci. Total Environ., 904, 166965, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166965, 2023a.

Anastasopolos, A. T., Hopke, P. K., Sofowote, U. M., Mooibroek, D., Zhang, J. J. Y., Rouleau, M., Peng, H., and Sundar, N.: Supplementary of Evaluating the effectiveness of low-sulphur marine fuel regulations at improving urban ambient PM2.5 air quality: Source apportionment of PM2.5 at Canadian Atlantic and Pacific coast cities with implementation of the North American Emissions Control Area, Sci. Total Environ., 904, 166965, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166965, 2023b.

Anderson, M., Salo, K., Hallquist, Å. M., and Fridell, E.: Characterization of particles from a marine engine operating at low loads, Atmos. Environ., 101, 65–71, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.009, 2015a.

Anderson, M., Salo, K., and Fridell, E.: Particle- and Gaseous Emissions from an LNG Powered Ship, Environ. Sci. Technol., 49, 12568–12575, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02678, 2015b.

Andersson, C., Bergström, R., and Johansson, C.: Population exposure and mortality due to regional background PM in Europe – Long-term simulations of source region and shipping contributions, Atmos. Environ., 43, 3614–3620, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.040, 2009.

APICE: APICE - Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions - Source Contribution Analysis, MED Maritime integrated projects, 2012.

Arya, S. P.: Modeling and Parameterization of Near-Source Diffusion in Weak Winds, 1995.

Asmi, E., Backman, J., Servomaa, H., Virkkula, A., Gini, M. I., Eleftheriadis, K., Müller, T., Ohata, S., Kondo, Y., and Hyvärinen, A.: Absorption instruments inter-comparison campaign at the Arctic Pallas station, Atmospheric Meas. Tech., 14, 5397–5413, https://doi.org/10.5194/amt-14-5397-2021, 2021.

AtmoSud: Emission factor for maritime transport considered in 2021 in Marseille by the Regional Network for Air Quality Monitoring of Provence-Alpes-Côte-d'Azur. Personal exchange (20230829_EF_AtmoSud), 2023.

AtmoSud: CIGALE / Inventaires, 2024.

AtmoSud, IGE, and LCME: Caractérisation géochimique et étude des sources de PM10 dans les villes de Nice, Marseille, et Port de Bouc par l'approche PMF/contraintes (ME-2), Marseille, 2017.

Ausmeel, S., Eriksson, A., Ahlberg, E., and Kristensson, A.: Methods for identifying aged ship plumes and estimating contribution to aerosol exposure downwind of shipping lanes, Atmospheric Meas. Tech., 12, 4479–4493, https://doi.org/10.5194/amt-12-4479-2019, 2019.

Ausmeel, S., Eriksson, A., Ahlberg, E., Sporre, M. K., Spanne, M., and Kristensson, A.: Ship plumes in the Baltic Sea Sulfur Emission Control Area: chemical characterization and contribution to coastal aerosol concentrations, Atmospheric Chem. Phys., 20, 9135–9151, https://doi.org/10.5194/acp-20-9135-2020, 2020.

Austruy, A., Yung, L., Ambrosi, J. P., Girardclos, O., Keller, C., Angeletti, B., Dron, J., Chamaret, P., and Chalot, M.: Evaluation of historical atmospheric pollution in an industrial area by dendrochemical approaches, Chemosphere, 220, 116–126, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.072, 2019.

Bagoulla, C. and Guillotreau, P.: Maritime transport in the French economy and its impact on air pollution: An input-output analysis, Mar. Policy, 116, 103818, https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103818, 2020.

Bai, C., Li, Y., Liu, B., Zhang, Z., and Wu, P.: Gaseous Emissions from a Seagoing Ship under Different Operating Conditions in the Coastal Region of China, ATMOSPHERE, 11, 305, https://doi.org/10.3390/atmos11030305, 2020.

Banta, R. M.: Sea Breezes Shallow and Deep on the California Coast, 1995.

Bastin, S., Drobinski, P., Dabas, A., Delville, P., Reitebuch, O., and Werner, C.: Impact of the Rhône and Durance valleys on sea-breeze circulation in the Marseille area, Atmospheric Res., 74, 303–328, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.04.014, 2005.

Beelen, R., Raaschou-Nielsen, O., Stafoggia, M., Andersen, Z. J., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Wolf, K., Samoli, E., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M., Vineis, P., Xun, W. W., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Oudin, A., Forsberg, B., Modig, L., Havulinna, A. S., Lanki, T., Turunen, A., Oftedal, B., Nystad, W., Nafstad, P., Faire, U. D., Pedersen, N. L., Östenson, C.-G., Fratiglioni, L., Penell, J., Korek, M., Pershagen, G., Eriksen, K. T., Overvad, K., Ellermann, T., Eeftens, M., Peeters, P. H., Meliefste, K., Wang, M., Bueno-de-Mesquita, B., Sugiri, D., Krämer, U., Heinrich, J., Hoogh, K. de, Key, T., Peters, A., Hampel, R., Concin, H., Nagel, G., Ineichen, A., Schaffner, E., Probst-Hensch, N., Künzli, N., Schindler, C., Schikowski, T., Adam, M., Phuleria, H., Vilier, A., Clavel-Chapelon, F., Declercq, C., Grioni, S., Krogh, V., Tsai, M.-Y., Ricceri, F., Sacerdote, C., Galassi, C., Migliore, E., Ranzi, A., Cesaroni, G., Badaloni, C., Forastiere, F., Tamayo, I., Amiano, P., Dorronsoro, M., Katsoulis, M., Trichopoulou, A., Brunekreef, B., and Hoek, G.: Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project, The Lancet, 383, 785–795, https://doi.org/10.1016/S0140-6736(13)62158-3, 2014.

Belis, C. A., Favez, O., Mircea, M., Diapouli, E., Manousakas, M.-I., Vratolis, S., Gilardoni, S., Paglione, M., Decesari, S., Mocnik, G., Mooibroek, D., Salvador, P., Takahama, S., Vecchi, R., Paatero, P., European Commission, and Joint Research Centre: European guide on air pollution source apportionment with receptor models: revised version 2019., 2019.

Bongrand, G. and Allemand, N.: Background informal technical document on maritime shipping emissions, reduction techniques and determination of their costs, CITEPA, 2020.

Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Sylvestre, A., Mesbah, B., Wortham, H., Jaffrezo, J.-L., Marchand, N., and Bard, E.: Source apportionment of carbonaceous aerosols in the vicinity of a Mediterranean industrial harbor: A coupled approach based on radiocarbon and molecular tracers, Atmos. Environ., 212, 250–261, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.008, 2019.

Borbon, A., Afif, C., Salameh, T., Thera, B. T. P., and Panopoulou, A.: Anthropogenic Emissions of Reactive Compounds in the Mediterranean Region, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 79–103, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_5, 2022.

Borge, R., Jung, D., Lejarraga, I., de la Paz, D., and Cordero, J. M.: Assessment of the Madrid region air quality zoning based on mesoscale modelling and k-means clustering, Atmos. Environ., 287, 119258, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119258, 2022.

Bozzetti, C., El Haddad, I., Salameh, D., Daellenbach, K. R., Fermo, P., Gonzalez, R., Minguillón, M. C., Iinuma, Y., Poulain, L., Elser, M., Müller, E., Slowik, J. G., Jaffrezo, J.-L., Baltensperger, U., Marchand, N., and Prévôt, A. S. H.: Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille, Atmospheric Chem. Phys., 17, 8247–8268, https://doi.org/10.5194/acp-17-8247-2017, 2017.

Briffa, J., Sinagra, E., and Blundell, R.: Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, Heliyon, 6, e04691, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691, 2020.

Camman, J.: Potentiel Oxydant : nouvelles perspectives de mesure en ligne et étude du lien avec la composition chimique des particules atmosphériques | Theses.fr, thesis, Aix-Marseille, 2023.

Camman, J., Chazeau, B., Marchand, N., Durand, A., Gille, G., Lanzi, L., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., and Uzu, G.: Oxidative potential apportionment of atmospheric PM_1: A new approach combining high-sensitive online analysers for chemical composition and offline OP measurement technique, EGUsphere, 1–34, https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-1441, 2023.

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data, Atmospheric Meas. Tech., 6, 3649–3661, https://doi.org/doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013, 2013.

Canonaco, F., Tobler, A., Chen, G., Sosedova, Y., Slowik, J. G., Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., El Haddad, I., Crippa, M., Huang, R.-J., Furger, M., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: application to 1 year of organic aerosol data, Atmospheric Meas. Tech., 14, 923–943, https://doi.org/10.5194/amt-14-923-2021, 2021.

Cappa, C. D., Williams, E. J., Lack, D. A., Buffaloe, G. M., Coffman, D., Hayden, K. L., Herndon, S. C., Lerner, B. M., Li, S.-M., Massoli, P., McLaren, R., Nuaaman, I., Onasch, T. B., and Quinn, P. K.: A case study into the measurement of ship emissions from plume intercepts of the NOAA ship *Miller Freeman*, Atmospheric Chem. Phys., 14, 1337–1352, https://doi.org/10.5194/acp-14-1337-2014, 2014.

Carpenter, L. J. and Nightingale, P. D.: Chemistry and Release of Gases from the Surface Ocean, Chem. Rev., 115, 4015–4034, https://doi.org/10.1021/cr5007123, 2015.

Celik, S., Drewnick, F., Fachinger, F., Brooks, J., Darbyshire, E., Coe, H., Paris, J.-D., Eger, P. G., Schuladen, J., Tadic, I., Friedrich, N., Dienhart, D., Hottmann, B., Fischer, H., Crowley, J. N., Harder, H., and Borrmann, S.: Influence of vessel characteristics and atmospheric processes on the gas and particle phase of ship emission plumes: in situ measurements in the Mediterranean Sea and around the Arabian Peninsula, Atmospheric Chem. Phys., 20, 4713–4734, https://doi.org/10.5194/acp-20-4713-2020, 2020.

Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., and McCurdy, M.: Chemical Characterization of Exhaust Emissions from Selected Canadian Marine Vessels: The Case of Trace Metals and Lanthanoids, Environ. Sci. Technol., 49, 5220–5226, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00127, 2015.

Chang, Y., Huang, K., Xie, M., Deng, C., Zou, Z., Liu, S., and Zhang, Y.: First long-term and near real-time measurement of trace elements in China's urban atmosphere: temporal variability, source apportionment and precipitation effect, Atmospheric Chem. Phys., 18, 11793–11812, https://doi.org/10.5194/acp-18-11793-2018, 2018.

Chazeau, B.: Phénoménologie, sources et dynamique de la pollution atmosphérique par les particules fines : observatoire de Marseille, 277 pp., 2021a.

Chazeau, B.: Phénoménologie, sources et dynamique de la pollution atmosphérique par les particules fines : observatoire de Marseille, These de doctorat, Aix-Marseille, 277 pp., 2021b.

Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Gille, G., Mesbah, B., D'Anna, B., Wortham, H., and Marchand, N.: Measurement report: Fourteen months of real-time characterisation of the submicronic aerosol and its atmospheric dynamics at the Marseille–Longchamp supersite, Atmospheric Chem. Phys., 21, 7293–7319, https://doi.org/10.5194/acp-21-7293-2021, 2021.

Chazeau, B., El Haddad, I., Canonaco, F., Temime-Roussel, B., D'Anna, B., Gille, G., Mesbah, B., Prévôt, A. S. H., Wortham, H., and Marchand, N.: Organic aerosol source apportionment by using rolling

positive matrix factorization: Application to a Mediterranean coastal city, Atmospheric Environ. X, 14, 100176, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100176, 2022.

Chu Van, T., Ristovski, Z., Pourkhesalian, A. M., Rainey, T., Garaniya, V., Abbassi, R., Kimball, R., Luong Cong, N., Jahangiri, S., and Brown, R. J.: A comparison of particulate matter and gaseous emission factors from two large cargo vessels during manoeuvring conditions, Energy Rep., 5, 1390–1398, https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.10.001, 2019.

Chu Van, T., Surawski, N., Ristovski, Z., Yuan, C.-S., Stevanovic, S., Ashrafur Rahman, S. M., Hossain, F. M., Guo, Y., Rainey, T., and Brown, R. J.: The effect of diesel fuel sulphur and vanadium on engine performance and emissions, Fuel, 261, 116437, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116437, 2020.

Chu-Van, T., Ristovski, Z., Pourkhesalian, A. M., Rainey, T., Garaniya, V., Abbassi, R., Jahangiri, S., Enshaei, H., Kam, U.-S., Kimball, R., Yang, L., Zare, A., Bartlett, H., and Brown, R. J.: On-board measurements of particle and gaseous emissions from a large cargo vessel at different operating conditions, Environ. Pollut., 237, 832–841, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.008, 2018.

Ciarelli, G., Colette, A., Schucht, S., Beekmann, M., Andersson, C., Manders-Groot, A., Mircea, M., Tsyro, S., Fagerli, H., Ortiz, A. G., Adani, M., Briganti, G., Cappelletti, A., D'Isidoro, M., Cuvelier, C., Couvidat, F., Meleux, F., and Bessagnet, B.: Long-term health impact assessment of total PM2.5 in Europe during the 1990–2015 period, Atmospheric Environ. X, 3, 100032, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100032, 2019.

CITEPA: BDD OMINEA (17.1), 2020.

Colette, A., Ancellet, G., Menut, L., and Arnold, S. R.: A Lagrangian analysis of the impact of transport and transformation on the ozone stratification observed in the free troposphere during the ESCOMPTE campaign, Atmospheric Chem. Phys., 6, 3487–3503, https://doi.org/10.5194/acp-6-3487-2006, 2006.

Comer, B., Olmer, N., Mao, X., Roy, B., and Rutherford, D.: Black Carbon Emissions and Fuel Use in Global Shipping 2015, 2017.

Contini, D. and Merico, E.: Recent Advances in Studying Air Quality and Health Effects of Shipping Emissions, Atmosphere, 12, 92, https://doi.org/10.3390/atmos12010092, 2021.

Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., De Pieri, S., Cairns, W. R. L., Donateo, A., Zanotto, E., and Citron, M.: The direct influence of ship traffic on atmospheric PM2.5, PM10 and PAH in Venice, J. Environ. Manage., 92, 2119–2129, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.01.016, 2011.

Cooper, D. A.: Exhaust emissions from high speed passenger ferries, Atmos. Environ., 35, 4189–4200, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00192-3, 2001.

Cooper, D. A., Peterson, K., and Simpson, D.: Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak-Kattegatt-Öresund region, Atmos. Environ., 30, 2463–2473, https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00494-7, 1996.

Corbett, J. J., Winebrake, J. J., Green, E. H., Kasibhatla, P., Eyring, V., and Lauer, A.: Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment, Environ. Sci. Technol., 41, 8512–8518, https://doi.org/10.1021/es071686z, 2007.

Corbin, J. C., Peng, W., Yang, J., Sommer, D. E., Trivanovic, U., Kirchen, P., Miller, J. W., Rogak, S., Cocker, D. R., Smallwood, G. J., Lobo, P., and Gagné, S.: Characterization of particulate matter emitted by a marine engine operated with liquefied natural gas and diesel fuels, Atmos. Environ., 220, 117030, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117030, 2020.

Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Guizzardi, D., Van Dingenen, R., and Dentener, F.: Contribution and uncertainty of sectorial and regional emissions to regional and global $PM_{2.5}$ health impacts, Atmospheric Chem. Phys., 19, 5165–5186, https://doi.org/10.5194/acp-19-5165-2019, 2019.

Crippa, M., Guizzardi, D., Butler, T., Keating, T., Wu, R., Kaminski, J., Kuenen, J., Kurokawa, J., Chatani, S., Morikawa, T., Pouliot, G., Racine, J., Moran, M. D., Klimont, Z., Manseau, P. M., Mashayekhi, R., Henderson, B. H., Smith, S. J., Suchyta, H., Muntean, M., Solazzo, E., Banja, M., Schaaf, E., Pagani, F., Woo, J.-H., Kim, J., Monforti-Ferrario, F., Pisoni, E., Zhang, J., Niemi, D., Sassi, M., Ansari, T., and Foley, K.: The HTAP_v3 emission mosaic: merging regional and global monthly emissions (2000–2018) to support air quality modelling and policies, Earth Syst. Sci. Data, 15, 2667–2694, https://doi.org/10.5194/essd-15-2667-2023, 2023.

Cullinane, K. and Yang, J.: Evaluating the Costs of Decarbonizing the Shipping Industry: A Review of the Literature, J. Mar. Sci. Eng., 10, 946, https://doi.org/10.3390/jmse10070946, 2022.

Dai, X., Liang, J., Shi, H., Yan, T., He, Z., Li, L., and Hu, H.: Health risk assessment of heavy metals based on source analysis and Monte Carlo in the downstream basin of the Zishui, Environ. Res., 245, 117975, https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117975, 2024.

Delbarre, H., Augustin, P., Saïd, F., Campistron, B., Bénech, B., Lohou, F., Puygrenier, V., Moppert, C., Cousin, F., Fréville, P., and Fréjafon, E.: Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE, Atmospheric Res., 74, 403–433, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.04.007, 2005.

Diesch, J.-M., Drewnick, F., Klimach, T., and Borrmann, S.: Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany, Atmospheric Chem. Phys., 13, 3603–3618, https://doi.org/10.5194/acp-13-3603-2013, 2013.

Donateo, A., Gregoris, E., Gambaro, A., Merico, E., Giua, R., Nocioni, A., and Contini, D.: Contribution of harbour activities and ship traffic to PM2.5, particle number concentrations and PAHs in a port city of the Mediterranean Sea (Italy), Environ. Sci. Pollut. Res., 21, 9415–9429, https://doi.org/10.1007/s11356-014-2849-0, 2014.

Doussin, J.-F.: The Mediterranean Atmosphere Under Anthropogenic Pressures, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 1 - Background Information and Pollutant Distribution, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 77–98, https://doi.org/10.1007/978-3-031-12741-0_4, 2023.

Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A.: The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, Atmospheric Meas. Tech., 8, 1965–1979, https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015, 2015.

Dufresne, M.: Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille, phdthesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2022.

Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E. (Eds.): Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, Springer International Publishing, Cham, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6, 2022.

Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E. (Eds.): Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 1 - Background Information and Pollutant Distribution, Springer International Publishing, Cham, https://doi.org/10.1007/978-3-031-12741-0, 2023.

EEA: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2023: technical guidance to prepare national emission inventories., Publications Office, LU, 2023.

Eger, P., Mathes, T., Zavarsky, A., and Duester, L.: Measurement report: Inland ship emissions and their contribution to NO_x and ultrafine particle concentrations at the Rhine, Atmospheric Chem. Phys., 23, 8769–8788, https://doi.org/10.5194/acp-23-8769-2023, 2023.

El Haddad, I.: Fraction primaire et secondaire de l’aérosol organique : méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille, thesis, Aix-Marseille 1, 2011.

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A., and Jaffrezo, J.-L.: Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille, Atmospheric Chem. Phys., 11, 2059–2079, https://doi.org/10.5194/acp-11-2059-2011, 2011a.

El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Primary sources of $PM_{2.5}$ organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, Atmospheric Chem. Phys., 11, 2039–2058, https://doi.org/10.5194/acp-11-2039-2011, 2011b.

El Haddad, I., D'Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, A., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., and Marchand, N.: Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, Atmospheric Chem. Phys., 13, 7875–7894, https://doi.org/10.5194/acp-13-7875-2013, 2013.

European Environment Agency.: 1.A.3.d Navigation (shipping) 2023, in: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2023: technical guidance to prepare national emission inventories., Publications Office, Luxembourg, 48, 2023.

Eyring, V., Isaksen, I. S. A., Berntsen, T., Collins, W. J., Corbett, J. J., Endresen, O., Grainger, R. G., Moldanova, J., Schlager, H., and Stevenson, D. S.: Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping, Atmos. Environ., 44, 4735–4771, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.059, 2010.

Fakhri, N., Fadel, M., Pikridas, M., Sciare, J., Hayes, P. L., and Afif, C.: Source apportionment of PM2.5 using organic/inorganic markers and emission inventory evaluation in the East Mediterranean-Middle East city of Beirut, Environ. Res., 223, 115446, https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115446, 2023.

Fan, W., Chen, T., Zhu, Z., Zhang, H., Qiu, Y., and Yin, D.: A review of secondary organic aerosols formation focusing on organosulfates and organic nitrates, J. Hazard. Mater., 430, 128406, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128406, 2022.

Favez, O., Ampe, C., and Bret, C.: Carbone élémentaire ou black carbon ?, INERIS, 2013.

Fink, L., Karl, M., Matthias, V., Oppo, S., Kranenburg, R., Kuenen, J., Jutterström, S., Moldanova, J., Majamäki, E., and Jalkanen, J.-P.: A multimodel evaluation of the potential impact of shipping on particle species in the Mediterranean Sea, Atmospheric Chem. Phys., 23, 10163–10189, https://doi.org/10.5194/acp-23-10163-2023, 2023.

Fossum, K. N., Lin, C., O'Sullivan, N., Lei, L., Hellebust, S., Ceburnis, D., Afzal, A., Tremper, A., Green, D., Jain, S., Byčenkienė, S., O'Dowd, C., Wenger, J., and Ovadnevaite, J.: Two distinct ship emission profiles for organic-sulfate source apportionment of PM in sulfur emission control areas, EGUsphere, 1–26, https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-1262, 2024.

Fridell, E. and Salo, K.: Measurements of abatement of particles and exhaust gases in a marine gas scrubber, Proc. Inst. Mech. Eng. Part M J. Eng. Marit. Environ., 230, 154–162, https://doi.org/10.1177/1475090214543716, 2016.

Fridell, E., Steen, E., and Peterson, K.: Primary particles in ship emissions, Atmos. Environ., 42, 1160–1168, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.042, 2008.

Galvão, E. S., de Cassia Feroni, R., and D'Azeredo Orlando, M. T.: A review of the main strategies used in the interpretation of similar chemical profiles yielded by receptor models in the source apportionment of particulate matter, Chemosphere, 269, 128746, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128746, 2021.

González Ortiz, A.: Air quality in Europe - 2019 report, European Environment Agency., Publications Office of the European Union, Luxembourg, 99 pp., 2019.

Gregoris, E., Barbaro, E., Morabito, E., Toscano, G., Donateo, A., Cesari, D., Contini, D., and Gambaro, A.: Impact of maritime traffic on polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and particulate matter in Venice air, Environ. Sci. Pollut. Res., 23, 6951–6959, https://doi.org/10.1007/s11356-015-5811-x, 2016.

Gregoris, E., Morabito, E., Barbaro, E., Feltracco, M., Toscano, G., Merico, E., Grasso, F. M., Cesari, D., Conte, M., Contini, D., and Gambaro, A.: Chemical characterization and source apportionment of size-segregated aerosol in the port-city of Venice (Italy), Atmospheric Pollut. Res., 12, 261–271, https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.11.007, 2021.

Grigoratos, T. and Martini, G.: Brake wear particle emissions: a review, Environ. Sci. Pollut. Res., 22, 2491–2504, https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8, 2015.

Grigoriadis, A., Mamarikas, S., Ioannidis, I., Majamäki, E., Jalkanen, J.-P., and Ntziachristos, L.: Development of exhaust emission factors for vessels: A review and meta-analysis of available data, Atmospheric Environ. X, 12, 100142, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100142, 2021.

Gros, V., Lathière, J., Boissard, C., Jambert, C., Delon, C., Staudt, M., Fernandez, C., Ormeño, E., Baisnée, D., and Sarda-Estève, R.: Emissions from the Mediterranean Vegetation, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 25–49, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_3, 2022.

Guo, Q., Hu, M., Guo, S., Wu, Z., Peng, J., and Wu, Y.: The variability in the relationship between black carbon and carbon monoxide over the eastern coast of China: BC aging during transport, Atmospheric Chem. Phys., 17, 10395–10403, https://doi.org/10.5194/acp-17-10395-2017, 2017.

Gysel, N. R., Welch, W. A., Johnson, K., Miller, W., and Cocker, D. R. I.: Detailed Analysis of Criteria and Particle Emissions from a Very Large Crude Carrier Using a Novel ECA Fuel, Environ. Sci. Technol., 51, 1868–1875, https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02577, 2017.

Héroux, M.-E., Anderson, H. R., Atkinson, R., Brunekreef, B., Cohen, A., Forastiere, F., Hurley, F., Katsouyanni, K., Krewski, D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Mills, I., Querol, X., Ostro, B., and Walton, H.: Quantifying the health impacts of ambient air pollutants: recommendations of a WHO/Europe project, Int. J. Public Health, 60, 619–627, https://doi.org/10.1007/s00038-015-0690-y, 2015.

Hou, W., Liu, Z., Yu, G., Bie, S., Zhang, Y., Chen, Y., Ma, D., Zhang, F., Lou, C., Hu, X., Gui, Y., and Zhou, W.: On-board measurements of OC/EC ratio, mixing state, and light absorption of ship-emitted particles, Sci. Total Environ., 904, 166692, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166692, 2023.

Hu, Y., Li, Z., Wang, L., Zhu, H., Chen, L., Guo, X., An, C., Jiang, Y., and Liu, A.: Emission Factors of NOx, SO2, PM and VOCs in Pharmaceuticals, Brick and Food Industries in Shanxi, China, Aerosol Air Qual. Res., 19, 1784–1797, https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.06.0304, 2019.

Huang, C., Hu, Q., Wang, H., Qiao, L., Jing, S., Wang, H., Zhou, M., Zhu, S., Ma, Y., Lou, S., Li, L., Tao, S., Li, Y., and Lou, D.: Emission factors of particulate and gaseous compounds from a large cargo vessel operated under real-world conditions, Environ. Pollut., 242, 667–674, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.036, 2018.

Huang, L., Wu, Z., Liu, H., Yarwood, G., Huang, D., Wilson, G., Chen, H., Ji, D., Tao, J., Han, Z., Wang, Y., Wang, H., Huang, C., and Li, L.: An improved framework for efficiently modeling organic aerosol (OA) considering primary OA evaporation and secondary OA formation from VOCs, IVOCs, and SVOCs, Environ. Sci. Atmospheres, 4, 1064–1078, https://doi.org/10.1039/D4EA00060A, 2024.

IMO (Ed.): MARPOL: International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, International Maritime Organization, https://doi.org/10.62454/KF520E, 2022.

INERIS: ECAMED – A technical feasibility study on implementing an emissions control area (ECA) for ships in the Mediterranean sea, INERIS, 2019.

INSEE (Ed.): Tables of the French economy, 2020th ed., INSEE, Paris, 266 pp., 2020.

Villes et communes de France − Tableaux de l'économie française | Insee: https://www.insee.fr/fr/statistiques/4277602?sommaire=4318291, last access: 21 June 2021.

IPCC (Ed.): Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, https://doi.org/10.1017/9781009157896, 2021.

IPCC: CCP4 : Mediterranean Region, in: Climate Change 2022 – Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, https://doi.org/10.1017/9781009325844, 2022.

IPCC (Ed.): Technical Summary, in: Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 35–144, https://doi.org/10.1017/9781009157896.002, 2023.

Jandacka, D. and Durcanska, D.: Seasonal Variation, Chemical Composition, and PMF-Derived Sources Identification of Traffic-Related PM1, PM2.5, and PM2.5–10 in the Air Quality Management Region of Žilina, Slovakia, Int. J. Environ. Res. Public. Health, 18, 10191, https://doi.org/10.3390/ijerph181910191, 2021.

Jang, E., Choi, S., Yoo, E., Hyun, S., and An, J.: Impact of shipping emissions regulation on urban aerosol composition changes revealed by receptor and numerical modelling, Npj Clim. Atmospheric Sci., 6, 1–13, https://doi.org/10.1038/s41612-023-00364-9, 2023.

Jeong, H., Park, M., Hwang, W., Kim, E., and Han, M.: The effect of calm conditions and wind intervals in low wind speed on atmospheric dispersion factors, Ann. Nucl. Energy, 55, 230–237, https://doi.org/10.1016/j.anucene.2012.12.018, 2013.

Jeong, S., Bendl, J., Saraji-Bozorgzad, M., Käfer, U., Etzien, U., Schade, J., Bauer, M., Jakobi, G., Orasche, J., Fisch, K., Cwierz, P. P., Rüger, C. P., Czech, H., Karg, E., Heyen, G., Krausnick, M., Geissler, A., Geipel, C., Streibel, T., Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Schulz-Bull, D. E., Buchholz, B., Adam, T., and Zimmermann, R.: Aerosol emissions from a marine diesel engine running on different fuels and effects of exhaust gas cleaning measures, Environ. Pollut., 316, 120526, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120526, 2023.

Ježek, I., Drinovec, L., Ferrero, L., Carriero, M., and Močnik, G.: Determination of car on-road black carbon and particle number emission factors and comparison between mobile and stationary measurements, Atmospheric Meas. Tech., 8, 43–55, https://doi.org/10.5194/amt-8-43-2015, 2015.

Jiang, H., Peng, D., Wang, Y., and Fu, M.: Comparison of Inland Ship Emission Results from a Real-World Test and an AIS-Based Model, Atmosphere, 12, 1611, https://doi.org/10.3390/atmos12121611, 2021.

Jiang, N., Liu, X., Wang, S., Yu, X., Yin, S., Duan, S., Wang, S., Zhang, R., and Li, S.: Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric-Particle-Bound Heavy Metals in PM10 and PM2.5 at Multiple Sites in an Emerging Megacity in the Central Region of China, Aerosol Air Qual. Res., 19, 247–271, https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.07.0275, 2019.

Jonsson, Å. M., Westerlund, J., and Hallquist, M.: Size-resolved particle emission factors for individual ships, Geophys. Res. Lett., 38, https://doi.org/10.1029/2011GL047672, 2011.

JORF: Arrêté du 22 septembre 2021 portant modification de l'arrêté du 23 novembre 1987 relatif à la sécurité des navires (division 213), J. Off. Répub. Fr. JORF, 2021.

Jourdain, J.-B.: Analyse du Cycle de Vie des Navires : La comparaison entre le HFO, MDO et le LNG, 2020.

Junkermann, W.: Ultrafine Particle Emissions in the Mediterranean, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage,

S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 105–123, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_6, 2022.

Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Papadimitriou, V. C., and Nenes, A.: Aerosol Impacts on Atmospheric and Precipitation Chemistry, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 427–456, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_21, 2022.

Karl, M., Bieser, J., Geyer, B., Matthias, V., Jalkanen, J.-P., Johansson, L., and Fridell, E.: Impact of a nitrogen emission control area (NECA) on the future air quality and nitrogen deposition to seawater in the Baltic Sea region, Atmospheric Chem. Phys., 19, 1721–1752, https://doi.org/10.5194/acp-19-1721-2019, 2019.

Karl, M., Ramacher, M. O. P., Oppo, S., Lanzi, L., Majamäki, E., Jalkanen, J.-P., Lanzafame, G. M., Temime-Roussel, B., Le Berre, L., and D'Anna, B.: Measurement and Modeling of Ship-Related Ultrafine Particles and Secondary Organic Aerosols in a Mediterranean Port City, Toxics, 11, 771, https://doi.org/10.3390/toxics11090771, 2023.

Kiihamäki, S.-P., Korhonen, M., Kukkonen, J., Shiue, I., and Jaakkola, J. J. K.: Effects of ambient air pollution from shipping on mortality: A systematic review, Sci. Total Environ., 945, 173714, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173714, 2024.

Knudsen, B., Lallana, A. L., and Ledermann, L.: NO_x emission from ships in Danish waters: assessment of current emission levels and potential enforcement models, Danish Environmental Protection Agency, 2022.

Krause, K., Wittrock, F., Richter, A., Busch, D., Bergen, A., Burrows, J. P., Freitag, S., and Halbherr, O.: Determination of NO_x emission rates of inland ships from onshore measurements, Atmospheric Meas. Tech., 16, 1767–1787, https://doi.org/10.5194/amt-16-1767-2023, 2023.

Kuittinen, N., Jalkanen, J.-P., Alanen, J., Ntziachristos, L., Hannuniemi, H., Johansson, L., Karjalainen, P., Saukko, E., Isotalo, M., Aakko-Saksa, P., Lehtoranta, K., Keskinen, J., Simonen, P., Saarikoski, S., Asmi, E., Laurila, T., Hillamo, R., Mylläri, F., Lihavainen, H., Timonen, H., and Rönkkö, T.: Shipping Remains a Globally Significant Source of Anthropogenic PN Emissions Even after 2020 Sulfur Regulation, Environ. Sci. Technol., 55, 129–138, https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03627, 2021.

Kuittinen, N., Timonen, H., Karjalainen, P., Murtonen, T., Vesala, H., Bloss, M., Honkanen, M., Lehtoranta, K., Aakko-Saksa, P., and Rönkkö, T.: In-depth characterization of exhaust particles performed on-board a modern cruise ship applying a scrubber, Sci. Total Environ., 174052, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174052, 2024.

Lack, D. A. and Corbett, J. J.: Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing, Atmospheric Chem. Phys., 12, 3985–4000, https://doi.org/10.5194/acp-12-3985-2012, 2012.

Lack, D. A., Corbett, J. J., Onasch, T., Lerner, B., Massoli, P., Quinn, P. K., Bates, T. S., Covert, D. S., Coffman, D., Sierau, B., Herndon, S., Allan, J., Baynard, T., Lovejoy, E., Ravishankara, A. R., and Williams, E.: Particulate emissions from commercial shipping: Chemical, physical, and optical properties, J. Geophys. Res. Atmospheres, 114, https://doi.org/10.1029/2008JD011300, 2009.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M. N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., and Prevot, A. S. H.: Source Attribution of Submicron Organic Aerosols during Wintertime Inversions by Advanced Factor Analysis of Aerosol Mass Spectra, Environ. Sci. Technol., 42, 214–220, https://doi.org/10.1021/es0707207, 2008.

Lanzafame, G. M., Le Berre, L., Temime-Rousell, B., D'Anna, B., Simonen, P., Maso, M. D., Hallquist, Å. M., and Mellqvist, J.: SCIPPER PROJECT D3.4 – Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, 2022.

Latarche, M. (Ed.): Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines (Tenth Edition), Butterworth-Heinemann, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102748-6.00008-6, 2021.

Laurent, B. and Bergametti, G.: Soil Dust Emissions, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 51–77, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_4, 2022.

Le Berre, L., Dufresne, M., Oppo, S., Lab, M., Tinel, L., F., D. B., Joel, Salameh, T., Temime-Rousell, B., Marchand, N., D'Anna, B., Lanzafame, G., Wortham, H., Armengaud, A., Manieri, Roustan, Y., and Sauvage, S.: Evolution des particules fines en champ proche du trafic maritime : Projet PAREA, améliorer les connaissances sur les émissions de particules fines et de leurs précurseurs par le transport maritime à Marseille, ADEME, 2024.

Le, T.-H., Yuan, C.-S., Lin, C., Hsu, Z.-P., Hsu, I.-H., and Wang, L.-C.: Comprehensive Analysis of VOCs in an Industrial Harbor City: Spatiotemporal Distribution, Health Risk, and Potential Sources, Aerosol Air Qual. Res., 24, 240069, https://doi.org/10.4209/aaqr.240069, 2024.

Ledoux, F., Roche, C., Cazier, F., Beaugard, C., and Courcot, D.: Influence of ship emissions on NOx, SO2, O3 and PM concentrations in a North-Sea harbor in France, J. Environ. Sci., 71, 56–66, https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.030, 2018.

Lees, J., Maxime, J., Ferrier, Y., and Allen, B.: Etude participative en santé environnement ancrée localement : Rapport final, ANSES ; Fondation de France, 2022.

Lehtoranta, K., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Vesala, H., Kuittinen, N., Rönkkö, T., Ntziachristos, L., Karjalainen, P., Timonen, H., and Teinilä, K.: Particle and Gaseous Emissions from Marine Engines Utilizing Various Fuels and Aftertreatment Systems: 29th CIMAC World Congress on Combustion Engine, CIMAC Tech. Pap. Database, 2019.

Li, Y., Ren, H., and Li, H.: PyVT: A toolkit for preprocessing and analysis of vessel spatio-temporal trajectories, SoftwareX, 21, https://doi.org/10.1016/j.softx.2023.101316, 2023.

Liggio, J., Li, S.-M., Vlasenko, A., Stroud, C., and Makar, P.: Depression of Ammonia Uptake to Sulfuric Acid Aerosols by Competing Uptake of Ambient Organic Gases, Environ. Sci. Technol., 45, 2790–2796, https://doi.org/10.1021/es103801g, 2011.

Lin, Z., Fan, X., Chen, G., Hong, Y., Li, M., Xu, L., Hu, B., Yang, C., Chen, Y., Shao, Z., and Chen, J.: Sources appointment and health risks of PM2.5-bound trace elements in a coastal city of southeastern China, J. Environ. Sci., 138, 561–571, https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.03.009, 2024.

Liu, H., Fu, M., Jin, X., Shang, Y., Shindell, D., Faluvegi, G., Shindell, C., and He, K.: Health and climate impacts of ocean-going vessels in East Asia, Nat. Clim. Change, 6, 1037–1041, https://doi.org/10.1038/nclimate3083, 2016.

Lunde Hermansson, A., Hassellöv, I.-M., Moldanová, J., and Ytreberg, E.: Comparing emissions of polyaromatic hydrocarbons and metals from marine fuels and scrubbers, Transp. Res. Part Transp. Environ., 97, 102912, https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.102912, 2021.

Mallet, M., Nabat, P., di Sarra, A. G., Solmon, F., Gutiérrez, C., Mailler, S., Menut, L., Kaskaoutis, D., Rowlinson, M., Rap, A., and Dulac, F.: Aerosol and Tropospheric Ozone Direct Radiative Impacts, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 373–402, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_19, 2022.

Mallone, S., Stafoggia, M., Faustini, A., Gobbi, G. P., Marconi, A., and Forastiere, F.: Saharan Dust and Associations between Particulate Matter and Daily Mortality in Rome, Italy, Environ. Health Perspect., 119, 1409–1414, https://doi.org/10.1289/ehp.1003026, 2011.

Manders, A. M. M., Builtjes, P. J. H., Curier, L., Denier van der Gon, H. A. C., Hendriks, C., Jonkers, S., Kranenburg, R., Kuenen, J. J. P., Segers, A. J., Timmermans, R. M. A., Visschedijk, A. J. H., Wichink Kruit, R. J., van Pul, W. A. J., Sauter, F. J., van der Swaluw, E., Swart, D. P. J., Douros, J., Eskes, H., van Meijgaard, E., van Ulft, B., van Velthoven, P., Banzhaf, S., Mues, A. C., Stern, R., Fu, G., Lu, S., Heemink, A., van Velzen, N., and Schaap, M.: Curriculum vitae of the LOTOS–EUROS (v2.0) chemistry transport model, Geosci. Model Dev., 10, 4145–4173, https://doi.org/10.5194/gmd-10-4145-2017, 2017.

Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A. G., Bogdanovic-Radovic, I., and Eleftheriadis, K.: Assessment of PM2.5 sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics, Sci. Total Environ., 574, 155–164, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.047, 2017.

Manousakas, M., Furger, M., Daellenbach, K. R., Canonaco, F., Chen, G., Tobler, A., Rai, P., Qi, L., Tremper, A. H., Green, D., Hueglin, C., Slowik, J. G., El Haddad, I., and Prevot, A. S. H.: Source identification of the elemental fraction of particulate matter using size segregated, highly time-resolved data and an optimized source apportionment approach, Atmospheric Environ. X, 14, 100165, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100165, 2022.

MarineTraffic: https://www.marinetraffic.com/en/ais/home/centerx:5.1/centery:43.3/zoom:11, last access: 31 December 2022.

Marmett, B., Carvalho, R. B., Silva, G. N. da, Dorneles, G. P., Romão, P. R. T., Nunes, R. B., and Rhoden, C. R.: The role of O3 exposure and physical activity status on redox state, inflammation, and pulmonary toxicity of young men: A cross-sectional study, Environ. Res., 231, 116020, https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116020, 2023.

Marques, B., Kostenidou, E., Valiente, A. M., Vansevenant, B., Sarica, T., Fine, L., Temime-Roussel, B., Tassel, P., Perret, P., Liu, Y., Sartelet, K., Ferronato, C., and D'Anna, B.: Detailed Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds in Exhaust Emissions from Diesel and Gasoline Euro 5 Vehicles Using Online and Offline Measurements, Toxics, 10, 184, https://doi.org/10.3390/toxics10040184, 2022.

Marseille Fos Port: GPMM ship calls dataset: 2018-2021, 2022.

Marseille Fos Port: Annual report 2022, Marseille Fos Port, Marseille, 2023.

McCaffery, C., Zhu, H., Karavalakis, G., Durbin, T. D., Miller, J. W., and Johnson, K. C.: Sources of air pollutants from a Tier 2 ocean-going container vessel: Main engine, auxiliary engine, and auxiliary boiler, Atmos. Environ., 245, 118023, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118023, 2021.

Menut, L., Cholakian, A., Pennel, R., Siour, G., Mailler, S., Valari, M., Lugon, L., and Meurdesoif, Y.: The CHIMERE chemistry-transport model v2023r1, Geosci. Model Dev., 17, 5431–5457, https://doi.org/10.5194/gmd-17-5431-2024, 2024.

Merico, E., Gambaro, A., Argiriou, A., Alebic-Juretic, A., Barbaro, E., Cesari, D., Chasapidis, L., Dimopoulos, S., Dinoi, A., Donateo, A., Giannaros, C., Gregoris, E., Karagiannidis, A., Konstandopoulos, A. G., Ivošević, T., Liora, N., Melas, D., Mifka, B., Orlić, I., Poupkou, A., Sarovic, K., Tsakis, A., Giua, R., Pastore, T., Nocioni, A., and Contini, D.: Atmospheric impact of ship traffic in four Adriatic-Ionian port-cities: Comparison and harmonization of different approaches, Transp. Res. Part Transp. Environ., 50, 431–445, https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.11.016, 2017.

Merico, E., Conte, M., Grasso, F. M., Cesari, D., Gambaro, A., Morabito, E., Gregoris, E., Orlando, S., Alebić-Juretić, A., Zubak, V., Mifka, B., and Contini, D.: Comparison of the impact of ships to size-segregated particle concentrations in two harbour cities of northern Adriatic Sea, Environ. Pollut., 266, 115175, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115175, 2020.

Ministry of Transport of the People's Republic of China: Implementation Scheme of the Domestic Emission Control Areas for Atmospheric Pollution from Vessels, 2018.

Mircea, M., Calori, G., Pirovano, G., and Belis, C. A.: European guide on air pollution source apportionment for particulate matter with source oriented models and their combined use with receptor models., European Commission. Joint Research Centre., Publications Office, LU, 2020.

Moldanová, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska, A., Tishkova, V., Demirdjian, B., Joulie, S., Bladt, H., Ivleva, N. P., and Niessner, R.: Physical and chemical characterisation of PM emissions from two ships operating in European Emission Control Areas, Atmospheric Meas. Tech., 6, 3577–3596, https://doi.org/10.5194/amt-6-3577-2013, 2013.

Monios, J. and Fedi, L.: The principal-agent problem in hierarchical policy making: A failure of policy to support the transition to LNG as an alternative shipping fuel, Mar. Policy, 157, 105846, https://doi.org/10.1016/j.marpol.2023.105846, 2023.

Nabat, P., Kanji, Z. A., Mallet, M., Denjean, C., and Solmon, F.: Aerosol-Cloud Interactions and Impact on Regional Climate, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 403–425, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_20, 2022.

Nault, B. A., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Guo, H., Jo, D. S., Handschy, A. V., Pagonis, D., Schroder, J. C., Schueneman, M. K., Cubison, M. J., Dibb, J. E., Hodzic, A., Hu, W., Palm, B. B., and Jimenez, J. L.: Interferences with aerosol acidity quantification due to gas-phase ammonia uptake onto acidic sulfate filter samples, Atmospheric Meas. Tech., 13, 6193–6213, https://doi.org/10.5194/amt-13-6193-2020, 2020.

Norris, G. A., Vedantham, R., and Duvall, R.: EPA Unmix 6.0 Fundamentals & User Guide, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2007.

OAL: Ocean Going Vessels At Berth Regulatory | California Air Resources Board, Off. Adm. Law, 2008.

OAL: Ocean Going Vessels At Berth Regulatory Documents | California Air Resources Board, Off. Adm. Law, 2020a.

OAL: Ocean-Going Vessel Fuel Regulation | California Air Resources Board, Off. Adm. Law, 2020b.

Oeder, S., Kanashova, T., Sippula, O., Sapcariu, S. C., Streibel, T., Arteaga-Salas, J. M., Passig, J., Dilger, M., Paur, H.-R., Schlager, C., Mülhopt, S., Diabaté, S., Weiss, C., Stengel, B., Rabe, R., Harndorf, H., Torvela, T., Jokiniemi, J. K., Hirvonen, M.-R., Schmidt-Weber, C., Traidl-Hoffmann, C., BéruBé, K. A., Wlodarczyk, A. J., Prytherch, Z., Michalke, B., Krebs, T., Prévôt, A. S. H., Kelbg, M., Tiggesbäumker, J., Karg, E., Jakobi, G., Scholtes, S., Schnelle-Kreis, J., Lintelmann, J., Matuschek, G., Sklorz, M., Klingbeil, S., Orasche, J., Richthammer, P., Müller, L., Elsasser, M., Reda, A., Gröger, T., Weggler, B., Schwemer, T., Czech, H., Rüger, C. P., Abbaszade, G., Radischat, C., Hiller, K., Buters, J. T. M., Dittmar, G., and Zimmermann, R.: Particulate Matter from Both Heavy Fuel Oil and Diesel Fuel Shipping Emissions Show Strong Biological Effects on Human Lung Cells at Realistic and Comparable In Vitro Exposure Conditions, PLOS ONE, 10, e0126536, https://doi.org/10.1371/journal.pone.0126536, 2015.

Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst., 37, 23–35, https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5, 1997.

Paatero, P.: The Multilinear Engine: A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, J. Comput. Graph. Stat., 8, 854–888, https://doi.org/10.2307/1390831, 1999.

Paatero, P. and Hopke, P. K.: Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, Anal. Chim. Acta, 490, 277–289, https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4, 2003.

Paatero, P. and Hopke, P. K.: Rotational tools for factor analytic models, J. Chemom., 23, 91–100, https://doi.org/10.1002/cem.1197, 2009.

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

Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H., and Ramadan, Z.: Understanding and controlling rotations in factor analytic models, Chemom. Intell. Lab. Syst., 60, 253–264, https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00200-3, 2002.

Pairaud, I. L., Gatti, J., Bensoussan, N., Verney, R., and Garreau, P.: Hydrology and circulation in a coastal area off Marseille: Validation of a nested 3D model with observations, J. Mar. Syst., 88, 20–33, https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.02.010, 2011.

Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., de la Campa, A. S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., and Moreno, T.: Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions, Environ. Sci. Pollut. Res., 18, 260–269, https://doi.org/10.1007/s11356-010-0373-4, 2011.

Panko, J., Kreider, M., and Unice, K.: Chapter 7 - Review of Tire Wear Emissions: A Review of Tire Emission Measurement Studies: Identification of Gaps and Future Needs, in: Non-Exhaust Emissions, edited by: Amato, F., Academic Press, 147–160, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00007-8, 2018.

Passig, J., Schade, J., Irsig, R., Li, L., Li, X., Zhou, Z., Adam, T., and Zimmermann, R.: Detection of ship plumes from residual fuel operation in emission control areas using single-particle mass spectrometry, Atmospheric Meas. Tech., 14, 4171–4185, https://doi.org/10.5194/amt-14-4171-2021, 2021.

Peng, W., Yang, J., Corbin, J., Trivanovic, U., Lobo, P., Kirchen, P., Rogak, S., Gagné, S., Miller, J. W., and Cocker, D.: Comprehensive analysis of the air quality impacts of switching a marine vessel from diesel fuel to natural gas, Environ. Pollut., 266, 115404, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115404, 2020.

Pernigotti, D., Belis, C. A., and Spanò, L.: SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles, Atmospheric Pollut. Res., 7, 307–314, https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007, 2016.

Petzold, A., Lauer, P., Fritsche, U., Hasselbach, J., Lichtenstern, M., Schlager, H., and Fleischer, F.: Operation of Marine Diesel Engines on Biogenic Fuels: Modification of Emissions and Resulting Climate Effects, Environ. Sci. Technol., 45, 10394–10400, https://doi.org/10.1021/es2021439, 2011.

Pham, C.-T., Ly, B.-T., Nghiem, T.-D., Pham, T. H.-P., Minh, N.-T., Tang, N., Hayakawa, K., and Toriba, A.: Emission factors of selected air pollutants from rice straw burning in Hanoi, Vietnam, Air Qual. Atmosphere Health, 14, 1757–1771, https://doi.org/10.1007/s11869-021-01050-6, 2021.

Phillips-Smith, C., Jeong, C.-H., Healy, R. M., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., Brook, J. R., and Evans, G.: Sources of particulate matter components in the Athabasca oil sands region: investigation through a comparison of trace element measurement methodologies, Atmospheric Chem. Phys., 17, 9435–9449, https://doi.org/10.5194/acp-17-9435-2017, 2017.

Piga, D. and Armengaud, A.: APICE - Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions - Assessment of air emissions sources in the Port of Marseille and future scenario, 2012.

Pirjola, L., Pajunoja, A., Walden, J., Jalkanen, J.-P., Rönkkö, T., Kousa, A., and Koskentalo, T.: Mobile measurements of ship emissions in two harbour areas in Finland, Atmospheric Meas. Tech., 7, 149–161, https://doi.org/10.5194/amt-7-149-2014, 2014.

Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, J. Geophys. Res. Atmospheres, 103, 19045–19057, https://doi.org/10.1029/98JD01212, 1998.

Polissar, A. V., Hopke, P. K., and Poirot, R. L.: Atmospheric Aerosol over Vermont: Chemical Composition and Sources, Environ. Sci. Technol., 35, 4604–4621, https://doi.org/10.1021/es0105865, 2001.

Psaraftis, H. N.: Speed Optimization vs Speed Reduction: the Choice between Speed Limits and a Bunker Levy, Sustainability, 11, 2249, https://doi.org/10.3390/su11082249, 2019.

Psaraftis, H. N. and Lagouvardou, S.: Ship speed vs power or fuel consumption: Are laws of physics still valid? Regression analysis pitfalls and misguided policy implications, Clean. Logist. Supply Chain, 7, 100111, https://doi.org/10.1016/j.clscn.2023.100111, 2023.

Puygrenier, V., Lohou, F., Campistron, B., Saïd, F., Pigeon, G., Bénech, B., and Serça, D.: Investigation on the fine structure of sea-breeze during ESCOMPTE experiment, Atmospheric Res., 74, 329–353, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.06.011, 2005.

R Core Team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, 2022.

Rai, P., Furger, M., El Haddad, I., Kumar, V., Wang, L., Singh, A., Dixit, K., Bhattu, D., Petit, J.-E., Ganguly, D., Rastogi, N., Baltensperger, U., Tripathi, S. N., Slowik, J. G., and Prévôt, A. S. H.: Real-time measurement and source apportionment of elements in Delhi's atmosphere, Sci. Total Environ., 742, 140332, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140332, 2020a.

Rai, P., Furger, M., Slowik, J. G., Canonaco, F., Fröhlich, R., Hüglin, C., Minguillón, M. C., Petterson, K., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of highly time-resolved elements during a firework episode from a rural freeway site in Switzerland, Atmospheric Chem. Phys., 20, 1657–1674, https://doi.org/10.5194/acp-20-1657-2020, 2020b.

Rai, P., Furger, M., Slowik, J. G., Zhong, H., Tong, Y., Wang, L., Duan, J., Gu, Y., Qi, L., Huang, R.-J., Cao, J., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Characteristics and sources of hourly elements in PM10 and PM2.5 during wintertime in Beijing, Environ. Pollut., 278, 116865, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116865, 2021.

Rakesh, P. T., Venkatesan, R., Srinivas, C. V., Baskaran, R., and Venkatraman, B.: Performance evaluation of modified Gaussian and Lagrangian models under low wind speed: A case study, Ann. Nucl. Energy, 133, 562–567, https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.07.010, 2019.

Reff, A., Eberly, S. I., and Bhave, P. V.: Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods, J. Air Waste Manag. Assoc., 57, 146–154, https://doi.org/10.1080/10473289.2007.10465319, 2007.

RF: Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, JO, 304, 19269, 1996.

Rivellini, L.-H., Jorga, S., Wang, Y., Lee, A. K. Y., Murphy, J. G., Chan, A. W., and Abbatt, J. P. D.: Sources of Wintertime Atmospheric Organic Pollutants in a Large Canadian City: Insights from Particle and Gas Phase Measurements, ACS EST Air, 1, 690–703, https://doi.org/10.1021/acsestair.4c00039, 2024.

Rojas-Lemus, M., López-Valdez, N., Bizarro-Nevares, P., González-Villalva, A., Ustarroz-Cano, M., Zepeda-Rodríguez, A., Pasos-Nájera, F., García-Peláez, I., Rivera-Fernández, N., and Fortoul, T. I.: Toxic Effects of Inhaled Vanadium Attached to Particulate Matter: A Literature Review, Int. J. Environ. Res. Public. Health, 18, 8457, https://doi.org/10.3390/ijerph18168457, 2021.

Rönkkö, T., Saarikoski, S., Kuittinen, N., Karjalainen, P., Keskinen, H., Järvinen, A., Mylläri, F., Aakko-Saksa, P., and Timonen, H.: Review of black carbon emission factors from different anthropogenic sources, Environ. Res. Lett., 18, 033004, https://doi.org/10.1088/1748-9326/acbb1b, 2023.

Russo, M., Carvalho, D., Jalkanen, J.-P., and Monteiro, A.: The Future Impact of Shipping Emissions on Air Quality in Europe under Climate Change, Atmosphere, 14, 1126, https://doi.org/10.3390/atmos14071126, 2023.

Ryder, O. S., DeWinter, J. L., Brown, S. G., Hoffman, K., Frey, B., and Mirzakhalili, A.: Assessment of particulate toxic metals at an Environmental Justice community, Atmospheric Environ. X, 6, 100070, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2020.100070, 2020.

Salameh, D.: Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM2.5) à Marseille, These de doctorat, Aix-Marseille, Marseille, 2015.

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., and Marchand, N.: Sources of PM2.5 at an urban-industrial Mediterranean city, Marseille (France): Application of the ME-2 solver to inorganic and organic markers, Atmospheric Res., 214, 263–274, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.08.005, 2018.

Samoli, E., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H. R., Schindler, C., Forsberg, B., Vigotti, M. A., Vonk, J., Košnik, M., Skorkovsky, J., and Katsouyanni, K.: Short-Term Effects of Carbon Monoxide on Mortality: An Analysis within the APHEA Project, Environ. Health Perspect., 115, 1578–1583, https://doi.org/10.1289/ehp.10375, 2007.

Sanyal, S., Rochereau, T., Maesano, C. N., Com-Ruelle, L., and Annesi-Maesano, I.: Long-Term Effect of Outdoor Air Pollution on Mortality and Morbidity: A 12-Year Follow-Up Study for Metropolitan France, Int. J. Environ. Res. Public. Health, 15, 2487, https://doi.org/10.3390/ijerph15112487, 2018.

Saraga, D. E., Tolis, E. I., Maggos, T., Vasilakos, C., and Bartzis, J. G.: PM2.5 source apportionment for the port city of Thessaloniki, Greece, Sci. Total Environ., 650, 2337–2354, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.250, 2019.

Schueneman, M. K., Nault, B. A., Campuzano-Jost, P., Jo, D. S., Day, D. A., Schroder, J. C., Palm, B. B., Hodzic, A., Dibb, J. E., and Jimenez, J. L.: Aerosol pH indicator and organosulfate detectability from aerosol mass spectrometry measurements, Atmospheric Meas. Tech., 14, 2237–2260, https://doi.org/10.5194/amt-14-2237-2021, 2021.

Sellegri, K. and Mallet, M.: Sea Spray Emissions, in: Atmospheric Chemistry in the Mediterranean Region: Volume 2 - From Air Pollutant Sources to Impacts, edited by: Dulac, F., Sauvage, S., and Hamonou, E., Springer International Publishing, Cham, 13–23, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82385-6_2, 2022.

Shapiro, S. S. and Wilk, M. B.: An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples), Biometrika, 52, 591–611, https://doi.org/10.2307/2333709, 1965.

Sicard, P., Khaniabadi, Y. O., Perez, S., Gualtieri, M., and De Marco, A.: Effect of O3, PM10 and PM2.5 on cardiovascular and respiratory diseases in cities of France, Iran and Italy, Environ. Sci. Pollut. Res., 26, 32645–32665, https://doi.org/10.1007/s11356-019-06445-8, 2019.

Simon, H., Beck, L., Bhave, P. V., Divita, F., Hsu, Y., Luecken, D., Mobley, J. D., Pouliot, G. A., Reff, A., Sarwar, G., and Strum, M.: The development and uses of EPA's SPECIATE database, Atmospheric Pollut. Res., 1, 196–206, https://doi.org/10.5094/APR.2010.026, 2010.

Sinha, P., Hobbs, P. V., Yokelson, R. J., Christian, T. J., Kirchstetter, T. W., and Bruintjes, R.: Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean, Atmos. Environ., 37, 2139–2148, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00080-3, 2003.

Sofiev, M., Winebrake, J. J., Johansson, L., Carr, E. W., Prank, M., Soares, J., Vira, J., Kouznetsov, R., Jalkanen, J.-P., and Corbett, J. J.: Cleaner fuels for ships provide public health benefits with climate tradeoffs, Nat. Commun., 9, 1–12, https://doi.org/10.1038/s41467-017-02774-9, 2018.

Sorte, S., Rodrigues, V., Borrego, C., and Monteiro, A.: Impact of harbour activities on local air quality: A review, Environ. Pollut., 257, 113542, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113542, 2020.

Su, C.-P., Peng, X., Huang, X.-F., Zeng, L.-W., Cao, L.-M., Tang, M.-X., Chen, Y., Zhu, B., Wang, Y., and He, L.-Y.: Development and application of a mass closure $PM_{2.5}$ composition online monitoring system, Atmospheric Meas. Tech. Discuss., 1–24, https://doi.org/10.5194/amt-2020-77, 2020.

Sugrue, R. A., Preble, C. V., Tarplin, A. G., and Kirchstetter, T. W.: In-Use Passenger Vessel Emission Rates of Black Carbon and Nitrogen Oxides, Environ. Sci. Technol., 56, 7679–7686, https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00435, 2022.

Sunyer, J., Atkinson, R., Ballester, F., Tertre, A. L., Ayres, J. G., Forastiere, F., Forsberg, B., Vonk, J. M., Bisanti, L., Anderson, R. H., Schwartz, J., and Katsouyanni, K.: Respiratory effects of sulphur dioxide: a hierarchical multicity analysis in the APHEA 2 study, Occup. Environ. Med., 60, e2–e2, https://doi.org/10.1136/oem.60.8.e2, 2003.

Svanberg, M., Santén, V., Hörteborn, A., Holm, H., and Finnsgård, C.: AIS in maritime research, Mar. Policy, 106, 103520, https://doi.org/10.1016/j.marpol.2019.103520, 2019.

Sylvestre, A.: Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution aux PM 2.5 atmosphériques, Aix-Marseille Université, 248 pp., 2016.

Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J.-L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H., and Marchand, N.: Comprehensive chemical characterization of industrial PM2.5 from steel industry activities, Atmos. Environ., 152, 180–190, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.032, 2017.

Taketani, F., Miyakawa, T., Takigawa, M., Yamaguchi, M., Komazaki, Y., Mordovskoi, P., Takashima, H., Zhu, C., Nishino, S., Tohjima, Y., and Kanaya, Y.: Characteristics of atmospheric black carbon and other aerosol particles over the Arctic Ocean in early autumn 2016: Influence from biomass burning as assessed with observed microphysical properties and model simulations, Sci. Total Environ., 848, 157671, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157671, 2022.

Tauchi, M., Yamaji, K., Nakatsubo, R., Oshita, Y., Kawamoto, K., Itano, Y., Hayashi, M., Hiraki, T., Takaishi, Y., and Futamura, A.: Evaluation of the effect of Global Sulfur Cap 2020 on a Japanese inland sea area, Case Stud. Transp. Policy, 10, 785–794, https://doi.org/10.1016/j.cstp.2022.02.006, 2022.

Teinilä, K., Aakko-Saksa, P., Jalkanen, J.-P., Karjalainen, P., Bloss, M., Laakia, J., Saarikoski, S., Vesala, H., Pettinen, R., Koponen, P., Kuittinen, N., Piimäkorpi, P., and Timonen, H.: Effect of aftertreatment on ship particulate and gaseous components at ship exhaust, VTT Technical Research Centre of Finland, 2018.

Timonen, H., Aakko-Saksa, P., Kuittinen, N., Karjalainen, P., Murtonen, T., Lehtoranta, K., Vesala, H., Bloss, M., Saarikoski, S., Koponen, P., Piimäkorpi, P., and Rönkkö, T.: Black carbon measurement validation onboard (SEAEFFECTS BC WP2), VTT Technical Research Centre of Finland, 2017.

Timonen, H., Kimmo Teinilä, Luis M. F. Barreira, Sanna Saarikoski, Pauli Simonen, Miikka Dal Maso, Jorma Keskinen, Joni Kalliokoski, Jana Moldonova, Håkan Salberg, Luca Merelli, Barbara D'Anna, Brice Temime-Roussel, Grazia Maria Lanzafame, Johan Mellqvist, Jorma Keskinen, Jonathan Weisheit, and Erik Fridell: SCIPPER PROJECT D3.3 – Ship on-board emissions characterisation, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, 2022.

Tobías, A., Pérez, L., Díaz, J., Linares, C., Pey, J., Alastruey, A., and Querol, X.: Short-term effects of particulate matter on total mortality during Saharan dust outbreaks: A case-crossover analysis in Madrid (Spain), Sci. Total Environ., 412–413, 386–389, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.027, 2011.

Tong, M., Zhang, Y., Zhang, H., Chen, D., Pei, C., Guo, H., Song, W., Yang, X., and Wang, X.: Contribution of Ship Emission to Volatile Organic Compounds Based on One-Year Monitoring at a Coastal Site in the Pearl River Delta Region, J. Geophys. Res. Atmospheres, 129, e2023JD039999, https://doi.org/10.1029/2023JD039999, 2024.

Toscano, D.: The Impact of Shipping on Air Quality in the Port Cities of the Mediterranean Area: A Review, Atmosphere, 14, 1180, https://doi.org/10.3390/atmos14071180, 2023.

Toscano, D. and Murena, F.: Atmospheric ship emissions in ports: A review. Correlation with data of ship traffic, Atmospheric Environ. X, 4, 100050, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100050, 2019.

Toscano, D., Murena, F., Quaranta, F., and Mocerino, L.: Impact of ship emissions at a high receptor point in the port of Naples, Atmos. Environ., 286, 119253, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119253, 2022.

Touloumi, G., Katsouyanni, K., Zmirou, D., Schwartz, J., Spix, C., Ponce de Leon, A., Tobias, A., Quennel, P., Rabczenko, D., Bacharova, L., Bisanti, L., Vonk, J. M., and Ponka, A.: Short-term Effects of Ambient Oxidant Exposure on Mortality: A Combined Analysis within the APHEA Project, Am. J. Epidemiol., 146, 177–185, https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aje.a009249, 1997.

UE: Directive 1999/32/CE du Conseil, du 26 avril 1999, concernant une réduction de la teneur en soufre de certains combustibles liquides et modifiant la directive 93/12/CEE, OJ L, 121, 1999.

UE: Directive 2005/33/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 juillet 2005 modifiant la directive 1999/32/CE en ce qui concerne la teneur en soufre des combustibles marins, OJ L, 191, 2005.

UE: Directive 2012/33/UE du Parlement européen et du Conseil du 21 novembre 2012 modifiant la directive 1999/32/CE en ce qui concerne la teneur en soufre des combustibles marins, OJ L, 327, 2012.

UE: Directive 2016/802/UE du Parlement européen et du Conseil du 11 mai 2016 concernant une réduction de la teneur en soufre de certains combustibles liquides (texte codifié), OJ L, 132, 2016.

UE: Résolution du Parlement européen du 27 avril 2021 sur des mesures techniques et opérationnelles pour un transport maritime plus efficace et plus propre (2019/2193(INI)), 2021.

UNCTAD: Review of Maritime Transport 2023: Towards a Green and Just Transition, United Nations, https://doi.org/10.18356/9789213584569, 2023.

UNEP/MAP: Report of the 22nd Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Marine Environment and the Coastal Region of the Mediterranean and its Protocols, COP22, Antalya (Turkey), 987, 2021.

Uria-Tellaetxe, I. and Carslaw, D. C.: Conditional bivariate probability function for source identification, Environ. Model. Softw., 59, 1–9, https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002, 2014.

AP-42: Compilation of Air Emissions Factors from Stationary Sources: https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emissions-factors-stationary-sources, last access: 22 September 2024.

US EPA Office Of Research And Development: CMAQ, , https://doi.org/10.5281/ZENODO.7218076, 2022.

Van Roy, W., Van Nieuwenhove, A., Scheldeman, K., Van Roozendael, B., Schallier, R., Mellqvist, J., and Maes, F.: Measurement of Sulfur-Dioxide Emissions from Ocean-Going Vessels in Belgium Using Novel Techniques, Atmosphere, 13, 1756, https://doi.org/10.3390/atmos13111756, 2022.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M. D., and Fernández-Patier, R.: Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping, Environ. Sci. Technol., 43, 7472–7477, https://doi.org/10.1021/es901558t, 2009.

Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, I. de, and van Aardenne, J.: Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe, Atmos. Environ., 90, 96–105, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.046, 2014.

Viana, M., Rizza, V., Tobías, A., Carr, E., Corbett, J., Sofiev, M., Karanasiou, A., Buonanno, G., and Fann, N.: Estimated health impacts from maritime transport in the Mediterranean region and benefits from the use of cleaner fuels, Environ. Int., 138, 105670, https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105670, 2020.

Visser, S., Slowik, J. G., Furger, M., Zotter, P., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Flechsig, U., Appel, K., Green, D. C., Tremper, A. H., Young, D. E., Williams, P. I., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Mohr, C., Xu, L., Ng, N. L., Nemitz, E., Barlow, J. F., Halios, C. H., Fleming, Z. L., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during winter, Atmospheric Chem. Phys., 15, 11291–11309, https://doi.org/10.5194/acp-15-11291-2015, 2015a.

Visser, S., Slowik, J. G., Furger, M., Zotter, P., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Flechsig, U., Appel, K., Green, D. C., Tremper, A. H., Young, D. E., Williams, P. I., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Mohr, C., Xu, L., Ng, N. L., Nemitz, E., Barlow, J. F., Halios, C. H., Fleming, Z. L., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during winter, Atmospheric Chem. Phys., 15, 11291–11309, https://doi.org/10.5194/acp-15-11291-2015, 2015b.

Vogt, J., Risk, D., Bourlon, E., Azetsu-Scott, K., Edinger, E. N., and Sherwood, O. A.: Sea–air methane flux estimates derived from marine surface observations and instantaneous atmospheric measurements in the northern Labrador Sea and Baffin Bay, Biogeosciences, 20, 1773–1787, https://doi.org/10.5194/bg-20-1773-2023, 2023.

Vohra, K., Vodonos, A., Schwartz, J., Marais, E. A., Sulprizio, M. P., and Mickley, L. J.: Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: Results from GEOS-Chem, Environ. Res., 195, 110754, https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110754, 2021.

Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM_{10} in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, Atmospheric Chem. Phys., 14, 3325–3346, https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.

Wang, Q., Qiao, L., Zhou, M., Zhu, S., Griffith, S., Li, L., and Yu, J. Z.: Source Apportionment of PM2.5 Using Hourly Measurements of Elemental Tracers and Major Constituents in an Urban Environment: Investigation of Time-Resolution Influence, J. Geophys. Res. Atmospheres, 123, 5284–5300, https://doi.org/10.1029/2017JD027877, 2018.

Wang, Z., Dong, B., Li, M., Ji, Y., and Han, F.: Configuration of Low-Carbon fuels green marine power systems in diverse ship types and Applications, Energy Convers. Manag., 302, 118139, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118139, 2024.

Weber, S.: Contribution des sources d'aérosols au potentiel oxydant : vers une meilleure prise en compte de la qualité de l'air, phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2020.

Weber, T., Wiseman, N. A., and Kock, A.: Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters, Nat. Commun., 10, 4584, https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7, 2019.

WHO: What is Air Pollution?, 2019.

WHO: https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicator-details/GHO/ambient-air-pollution-attributable-deaths, last access: 7 October 2024.

WHO: WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, WHO European Centre for Environment and Health, Bonn, Germany, 2021.

Winebrake, J. J., Corbett, J. J., Green, E. H., Lauer, A., and Eyring, V.: Mitigating the Health Impacts of Pollution from Oceangoing Shipping: An Assessment of Low-Sulfur Fuel Mandates, Environ. Sci. Technol., 43, 4776–4782, https://doi.org/10.1021/es803224q, 2009.

Winnes, H., Fridell, E., and Moldanová, J.: Effects of Marine Exhaust Gas Scrubbers on Gas and Particle Emissions, J. Mar. Sci. Eng., 8, 299, https://doi.org/10.3390/jmse8040299, 2020.

Wu, D., Li, Q., Ding, X., Sun, J., Li, D., Fu, H., Teich, M., Ye, X., and Chen, J.: Primary Particulate Matter Emitted from Heavy Fuel and Diesel Oil Combustion in a Typical Container Ship: Characteristics and Toxicity, Environ. Sci. Technol., 52, 12943–12951, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04471, 2018.

Xiang, P., Liu, J., Zhao, W., Ji, Q., Ao, C., Wang, X., Sun, P., Wang, X., and Li, Z.: Experimental investigation on gas emission characteristics of ammonia/diesel dual-fuel engine equipped with DOC + SCR aftertreatment, Fuel, 359, 130496, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130496, 2024.

Yang, L., Zhang, Q., Lv, Z., Zhao, J., Zou, C., Wei, N., Jia, Z., Zhang, Y., Fu, F., Lv, J., Wu, L., Wang, T., Peng, J., and Mao, H.: Real world emission characteristics of Chinese fleet and the current situation of underestimated ship emissions, J. Clean. Prod., 418, 138107, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138107, 2023.

Yang, N., Deng, X., Liu, B., Li, L., Li, Y., Li, P., Tang, M., and Wu, L.: Combustion Performance and Emission Characteristics of Marine Engine Burning with Different Biodiesel, Energies, 15, 5177, https://doi.org/10.3390/en15145177, 2022.

Yoshioka, M., Grosvenor, D. P., Booth, B. B. B., Morice, C. P., and Carslaw, K. S.: Warming effects of reduced sulfur emissions from shipping, EGUsphere, 1–19, https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-1428, 2024.

Yu, G., Zhang, Y., Yang, F., He, B., Zhang, C., Zou, Z., Yang, X., Li, N., and Chen, J.: Dynamic Ni/V Ratio in the Ship-Emitted Particles Driven by Multiphase Fuel Oil Regulations in Coastal China, Environ. Sci. Technol., 55, 15031–15039, https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02612, 2021.

Zannis, T. C., Katsanis, J. S., Christopoulos, G. P., Yfantis, E. A., Papagiannakis, R. G., Pariotis, E. G., Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., and Vallis, A. G.: Marine Exhaust Gas Treatment Systems for Compliance with the IMO 2020 Global Sulfur Cap and Tier III NOx Limits: A Review, Energies, 15, 3638, https://doi.org/10.3390/en15103638, 2022.

Zetterdahl, M., Moldanová, J., Pei, X., Pathak, R. K., and Demirdjian, B.: Impact of the 0.1% fuel sulfur content limit in SECA on particle and gaseous emissions from marine vessels, Atmos. Environ., 145, 338–345, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.022, 2016.

Zhang, B., Shen, H., Yun, X., Zhong, Q., Henderson, B. H., Wang, X., Shi, L., Gunthe, S. S., Huey, L. G., Tao, S., Russell, A. G., and Liu, P.: Global Emissions of Hydrogen Chloride and Particulate Chloride from Continental Sources, Environ. Sci. Technol., 56, 3894–3904, https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05634, 2022.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R., and Canagaratna, M.: A Case Study of Urban Particle Acidity and Its Influence on Secondary Organic Aerosol, Environ. Sci. Technol., 41, 3213–3219, https://doi.org/10.1021/es061812j, 2007.

Zhang, X., Zhang, Y., Liu, Y., Zhao, J., Zhou, Y., Wang, X., Yang, X., Zou, Z., Zhang, C., Fu, Q., Xu, J., Gao, W., Li, N., and Chen, J.: Changes in the SO2 Level and PM2.5 Components in Shanghai Driven by Implementing the Ship Emission Control Policy, Environ. Sci. Technol., 53, 11580–11587, https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03315, 2019.

Zhang, Y., Eastham, S. D., Lau, A. K., Fung, J. C., and Selin, N. E.: Global air quality and health impacts of domestic and international shipping, Environ. Res. Lett., 16, 084055, https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac146b, 2021.

Zhang, Z., Chau, P. Y. K., Lai, H. K., and Wong, C. M.: A review of effects of particulate matter-associated nickel and vanadium species on cardiovascular and respiratory systems, Int. J. Environ. Health Res., 19, 175–185, https://doi.org/10.1080/09603120802460392, 2009.

Zhao, J., Zhang, Y., Yang, Z., Liu, Y., Peng, S., Hong, N., Hu, J., Wang, T., and Mao, H.: A comprehensive study of particulate and gaseous emissions characterization from an ocean-going cargo vessel under different operating conditions, Atmos. Environ., 223, 117286, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117286, 2020.

Zhou, S., Zhou, J., and Zhu, Y.: Chemical composition and size distribution of particulate matters from marine diesel engines with different fuel oils, Fuel, 235, 972–983, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.080, 2019.

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

Zou, Z., Zhao, J., Zhang, C., Zhang, Y., Yang, X., Chen, J., Xu, J., Xue, R., and Zhou, B.: Effects of cleaner ship fuels on air quality and implications for future policy: A case study of Chongming Ecological Island in China, J. Clean. Prod., 267, 122088, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122088, 2020.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 Approches pour l'estimation des contributions des sources de pollution à l'aide de modèles récepteurs classées de gauche à droite selon le degré de connaissance requis préalablement à leur utilisation (de « faible » pour les modèles multivariés à « complet » pour les modèles de bilan chimique de masse). Les modèles spécifiques sont indiqués en italique et avec des flèches en pointillé. 26

Figure I.2 Localisation de la mer Méditerranée et de ses deux bassins 29

Figure I.3 Pression moyenne annuelle au niveau de la mer (unité de couleur : hPa) et vitesse/direction du vent près de la surface (10 m) (unité : $m.s^{-1}$) pour la période 1979-2017. 31

Figure I.4 DRF moyen annuel (2006) à TOA ($W.m^{-2}$) dû (a) aux embruns marins, (b) aux poussières sahariennes et (c) aux aérosols anthropiques. 33

Figure I.5 DRF moyen annuel (2006) en $W.m^{-2}$ dû aux aérosols anthropiques (a) au niveau de la surface, (b) au niveau TOA et (c) dans l'atmosphère. 34

Figure I.6 Répartition régionale des excès de mortalité dus aux maladies cardiovasculaires et attribués à la pollution atmosphérique exprimés en excès de décès pour mille kilomètres carrés. 36

Figure I.7 Localisation de la ville de Marseille 37

Figure I.8 Localisation des sources d'émissions des embruns marins et des COVs biogéniques. 38

Figure I.9 Localisation des sources industrielles SEVESO et des aéroports et densité du trafic maritime. La barre de couleur indique le nombre de navires passant par an et par kilomètre carré. 38

Figure I.10 Localisation des stations permanentes du réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur. 40

Figure I.11 Profils chimiques des sources industrielles identifiés par Sylvestre (2016) (fraction $PM_{2.5}$) sur le site FOS-MER (PMF-ME2 – période : mai 2012 à août 2013). 42

Figure I.12 Contributions saisonnières des sources à l'aérosol organique (fraction PM_1) sur le site MRS-LCP (PMF-ME2 - période : février 2017 à April 2018). 43

Figure I.13 Composés caractéristiques des émissions des moteurs de navires 44

Figure I.14 Zones d'émissions contrôlées dans le monde en 2019. 45

Figure I.15 Évolution des valeurs limites à l'émission des SO_X fixées par l'IMO et l'UE – exprimées en teneur en soufre (% massique). 46

Figure I.16 Influence de la charge moteur sur les émissions de (a) CO, (b) NOx, (c) SO_2 et SO_4^{2-}, et (d) PM 54

Figure I.17 Impact relatif au trafic maritime à Marseille (moyenne mensuelle, juillet 2020) pour (a) le PN total et (b) le SOA total. Le cadre bleu indique la zone portuaire de la ville. 57

Figure I.18 (a) Domaine d'étude du projet APICE pour Marseille (100 km x 100 km) et (b) Contribution des différentes phases opérationnelles des navires aux émissions totales dans le domaine d'étude (année de référence 2007). 58

Figure I.19 Changement de la température à la surface du globe 10 et 100 ans après une impulsion d'un an des émissions actuelles (année de référence 2014). La réponse à la température est ventilée par espèce et présentée pour les émissions anthropiques totales (en haut) et les émissions sectorielles sur des échelles de temps de 10 ans (à gauche) et de 100 ans (à droite). Les secteurs sont classés par ordre décroissant de l'effet net sur la température à l'échelle de 10 ans. 60

Figure I.20 Méthodologie générale déployée au cours de cette thèse 63

CHAPITRE II

Figure II.1 Localisation des sites de mesures de la campagne. L'encart rappelle la densité du trafic maritime à plus grande échelle (MarineTraffic, 2022). 67
Figure II.2 Photographies de l'environnement des sites « Phares et Balises » (a), « Major » (b) et « Marseille – Longchamp » (c) de la campagne de mesures. 68
Figure II.3 Photographies des instruments déployés dans le camion laboratoire mobile Massalya sur le site « Phares et Balises » (PEB) lors de la campagne de mesures. 69
Figure II.4 Méthodologie de synchronisation des données employée dans le cadre de la campagne de mesures. 71
Figure II.5 Illustration des étapes de pré-sélection des panaches à l'aide de quatre traceurs des émissions des navires (CO_2, NO_X, BC, PN) et de l'O_3 – illustration basée sur les mesures réalisées le 04/06/2021 entre 3 h 30 et 5 h 30 sur le site PEB. 74
Figure II.6 Représentation schématique de la méthodologie employée pour sélectionner les panaches positivement attribués aux navires. 75
Figure II.7 Illustration des étapes de sélection des panaches pouvant être positivement attribués à un seul navire ou à une seule catégorie de navires sur le site PEB. 75
Figure II.8 Illustration de l'outil développé pour le calcul des facteurs d'émission. (a) Illustration de l'interface (b) Illustration de la méthodologie employée pour quantifier les concentrations excédentaires de NO d'un panache identifié le 19/06/2024 entre 4 h 30 et 4 h 45 sur le site PEB. 77
Figure II.9 Illustration d'un diagramme de Tukey (ou diagramme en boite). 78

CHAPITRE III

Figure III.1 Rose des vents pendant la campagne de mesures sur les trois sites (a) PEB, (b) MAJOR et (c) MRS-LCP. 89
Figure III.2 Nombre cumulé de départs et d'arrivées de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de leur catégorie (à l'exclusion des pilotines, des bateaux de plaisance et des navettes de passagers). 91
Figure III.3 Nombre cumulé d'arrivées (a) et de départs (b) de navires sur le port de Marseille en juin 2021 en fonction de l'heure de la journée et de leur catégorie (à l'exclusion des pilotines, des bateaux de plaisance et des navettes de passagers). 92
Figure III.4 Évolution temporelle des principaux polluants lors de la campagne de mesures sur les sites implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)). 94
Figure III.5 Évolution temporelle de la distribution granulométrique des particules lors de la campagne sur les sites de mesures implantés au cœur de la zone portuaire (site PEB (a) et site MAJOR (b)) ainsi que sur le site représentatif de la pollution urbaine de fond (site MRS-LCP (c)). L'axe des y correspond au diamètre des particules D_p en nm et la barre de couleur indique la concentration $dN/dlogD_p$ ($part.cm^{-3}$). 95
Figure III.6 Graphiques de fonctions de probabilité conditionnelle bivariée (CBPF) mettant en évidence la localisation des sources générant les concentrations les plus élevées pour (a) NO, (b) PN, (c) BC, (d) V, (e) Ni, (f) toluène (COVNM), (g) SO_2, (h) SO_4^{2-} et (i) OA lors de la campagne sur les sites PEB et MAJOR. L'axe radial indique la vitesse du vent en m/s, et la barre de couleur indique la probabilité qu'une espèce soit supérieure au 80e percentile du composé. 97
Figure III.7 Profils journaliers du monoxyde d'azote (NO), du Black Carbon (BC), des particules ultrafines et de leur diamètre moyen, du vanadium (V), du nickel (Ni), du dioxyde de soufre (SO_2), des sulfates (SO_4^{2-}), du toluène ($(C_7H_8)H^+$) et de l'aérosol organique (OA) lors de la campagne sur le site PEB. 98

Figure III.8 Profils journaliers du dioxyde de soufre (SO_2) sur le site PEB (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (campagne exploratoire – septembre 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (campagne de cette étude – juin 2021) 99

Figure III.9 Panaches de navires détectés à la station PEB le 11 juin 2021. Évolution temporelle (a) des concentrations des principaux polluants, (b) de la distribution granulométrique, (c) des concentrations de certains métaux et (d) des concentrations de certains COVNM mesurées par PTR-ToF-MS..... 102

CHAPITRE IV

Figure IV.1 Distribution des EF des composés gazeux de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne. 106

Figure IV.2 Distribution (a) des EF_{NOx} et (b) des ratios NO/NO_X en fonction de l'âge des panaches exprimé en minutes et du moment de la journée (jour et nuit). 107

Figure IV.3 Distribution des facteurs d'émission des NO_X de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle. 108

Figure IV.4 Distribution des facteurs d'émission du SO_2 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle. 109

Figure IV.5 Distribution des facteurs d'émission du CO de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle. 110

Figure IV.6 Composition gazeuse médiane des émissions des navires hors dioxyde de carbone en fonction de la phase opérationnelle des navires (bateaux de plaisance exclu car cette catégorie de navires n'est représentée que pour la phase gazeuse). N indique le nombre de panaches considérés pour chaque phase opérationnelle... 113

Figure IV.7 Distribution des facteurs d'émission des PN et des PM_1 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne. 114

Figure IV.8 Distribution des facteurs d'émission (a) des PN et (b) des PM_1 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle. 115

Figure IV.9 Distribution des facteurs d'émission (a) des PN et (b) des PM_1 en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches. 116

Figure IV.10 Distribution granulométrique des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la phase opérationnelle (a) « à quai » et (b) en « manœuvres/navigation ». N indique le nombre de panaches dans chaque groupe. 118

Figure IV.11 Distribution des diamètres modaux des particules des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches. 118

Figure IV.12 Distribution des facteurs d'émission des composés carbonés et inorganiques ioniques des PM_1 de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne. 119

Figure IV.13 Distribution des facteurs d'émission de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie des navires et de leur phase opérationnelle pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium. 120

Figure IV.14 Distribution des facteurs d'émission de l'ensemble des panaches identifiés lors de la campagne en fonction de la phase opérationnelle des navires et de l'âge des panaches pour (a) le BC, (b) l'OA, (c) les sulfates, (d) les nitrates et (e) l'ammonium. 121

Figure IV.15 Distribution des facteurs d'émission du BC en fonction de la réglementation Tier imposée par la convention MARPOL..... 122

Figure IV.16 Composition massique médiane des émissions de PM_1 des navires hors métaux en fonction de la phase opérationnelle des navires. N indique le nombre de panaches considérés pour chaque phase opérationnelle. 127

CHAPITRE V

Figure V.1 Pourcentage de données supérieures à la limite de détection (DL) pour les 45 éléments mesurés par l'Xact 625i sur le site PEB en juin 2021 (a) et sur le site MAJOR en juillet 2021 (b). 134

Figure V.2 Signal sur bruit (S2N) des matrices de métaux (a) sur le site PEB en juin 2021 et (b) sur le site MAJOR en juillet 2021. La couleur noire indique que S2N est inférieur à 1. 135

Figure V.3 Composition des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés (a) sur le site PEB en juin 2021 et (b) sur le site MAJOR en juillet 2021. Les axes des ordonnées de gauche indiquent la proportion de chaque variable dans le facteur (bâtons de couleur), et les axes de droite montrent la contribution de chaque variable à la concentration totale de cette variable (marqueurs noirs). 137

Figure V.4 Profils journaliers des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés (a) sur le site PEB en juin 2021 et (b) sur le site MAJOR en juillet 2021. Les axes des ordonnées indiquent la concentration en $ng.m^{-3}$ de chaque facteur et l'axe des abscisses l'heure de la journée en UTC. 138

Figure V.5 NWR des 5 facteurs les plus fréquemment identifiés (a) Navires en circulation, (b) Navires fonctionnant au diesel ou à l'essence, (c) Huile moteur, (d) Émissions urbaines et (d) bruit de fond régional. L'axe radial indique la vitesse du vent en m/s, et la barre de couleur indique la concentration moyenne du facteur en ng/m^3. 139

Figure V.6 Panaches détectés sur le site PEB (a) pour des navires en navigation (11/06/2021) et (b) pour des navires à quai (06/06/2021). Les graphiques représentent (i) l'évolution temporelle des concentrations des principaux polluants et (ii) l'évolution temporelle des facteurs issus du PMF métaux réalisée sur ce site. 140

Figure V.7 Profils d'émissions typiques des runs tests du facteur attribué au trafic maritime sur le site MRS-LCP pour (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (période estivale 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (période estivale 2021). Les axes des ordonnées de gauche indiquent la proportion de chaque variable dans le facteur (bâtons de couleur), et les axes de droite montrent la contribution de chaque variable à la concentration totale de cette variable (marqueurs noirs). 142

Figure V.8 Profils journaliers typiques des runs tests du facteur attribué au trafic maritime sur le site MRS-LCP pour (a) avant la mise en place de la nouvelle réglementation concernant la teneur en soufre dans les carburants des navires (période estivale 2019) (b) après la mise en place de cette réglementation (période estivale 2021). 142

ANNEXES

Figure A.1 Principales zones d'émissions des navires dans le Grand Port Maritime de Marseille. 151

Figure A.2 Localisation des stations météorologiques étudiées. 152

Figure A.3 Roses des vents, profils journaliers des directions et des vitesses de vents (colonnes) des stations météorologiques VIN, JOL, MRS-VERN, MRS-LCP et VAUD (lignes) : données juin-juillet-août des années 2017 à 2020. 153

Figure A.4 Localisation des sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures – campagnes exploratoires. 156

Figure A.5 Évolution temporelle (a) et diagramme de Tukey (b) de la concentration en nombre de particules mesurée simultanément sur les 4 sites présélectionnés lors de la campagne exploratoire de juillet 2019. Pour chaque diagramme de Tukey, la boîte colorée représente l'intervalle entre le 25e et le 75e percentile, la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10e et le 90e percentile, la ligne pleine horizontale représente la médiane et la ligne pointillée la moyenne. 157

Figure A.6 Suivi temporel des concentrations en nombre de particules, en CO_2 et en SO_2 en fonction du nombre et de la nature des navires à quai et des conditions de vent (a) et cycle journalier du SO_2 (b) sur le site PEB lors de la campagne exploratoire de septembre 2019. Pour chaque diagramme de Tukey, la boite colorée représente l'intervalle entre le 25e et le 75e percentile, la barre d'erreur verticale représente l'intervalle entre le 10e et le 90e percentile, la ligne pleine horizontale représente la médiane et la triangle la moyenne. 158

Figure A.7 Évolution temporelle de la concentration en nombre, de la composition chimique des PM_1 et des principaux polluants gazeux règlementés (a) ainsi que de la distribution granulométrique (b) sur le site MAJOR lors de la campagne exploratoire de juillet 2020 (projet SCIPPER H2020). 159

Figure A.8 Régressions linéaires des concentrations en BC mesurées par le MAAP 5012 et l'AE33 lors de la période d'inter-comparaison. 167

Figure A.9 (a) Comparaison des séries chronologiques du nombre de particules mesuré par les CPC Envi et TSI entre les 10 et 11 juin 2021 sur le site MAJOR et régressions linéaires (b) sur l'ensemble de la période ou (c) en excluant les épisodes de très fines particules. 168

Figure A.10 Comparaison du nombre de particules mesuré par les CPC et les SMPS pendant la campagne de mesures (a) sur le site PEB et (b) sur le site MAJOR. 169

Figure A.11 Comparaison du nombre de particules mesuré par l'OPC et le BAM pendant la campagne de mesures sur le site MAJOR. 170

Figure A.12 Inter-comparaisons des analyseurs permettant d'obtenir les concentrations massiques de PM_1. (a) SMPS vs HR-ToF-AMS + MAAP sur le site PEB. (b) SMPS vs OPC sur le site PEB. (c) SMPS vs OPC sur le site MAJOR. 171

Figure A.13 Comparaison des concentrations massiques de soufre particulaire mesurées (a) par le HR-ToF-AMS et le Xact 625i pendant la campagne de mesures sur le site PEB et (b) par l'ACSM et le Xact 625i entre 2019 et 2021 sur le site MRS-LCP. 172

Figure A.14 Régressions linéaires entre les concentrations en nickel (Ni), soufre (S), potassium (K), vanadium (V), zinc (Zn) et cuivre (Cu) mesurées lors de la semaine d'inter-comparaison des deux Xact 625i déployés lors de la campagne sur les sites PEB et MRS-LCP. 173

Figure A.15 Diagramme de disponibilité des données par instrument déployé lors de la campagne de mesures. 175

Figure A.16 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents. 181

Figure A.17 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire et des phases opérationnelles. En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents. 181

Figure A.18 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire et de la vitesse des navires (en nœuds). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents. 182

Figure A.19 Répartition des panaches de navires identifiés lors de la campagne en fonction de la catégorie de navire et de l'âge du panache (en minutes). En termes de (a) Nombre de panaches, (b) Durée d'observation des panaches en heure (c) Nombre de navires différents. 182

Figure A.20 Corrélation entre le NH_4^+ mesuré et le NH_4^+ nécessaire pour neutraliser la somme des anions (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) mesurés lorsque (a) les navires « à quai » et (b) les navires en « manœuvres/navigation » ainsi que pour (i) les périodes définissant le bruit de fond avant et après chaque panache et (ii) la durée des panaches (chaque point est coloré en fonction du facteur d'émission de sulfate du panache considéré). 189

Figure A.21 Photographies de l'installation réalisée sur le site « Marseille – Longchamp » (MRS-LCP) après la campagne de mesures de juin 2021 pour estimer les limites de quantification (DL) des Xact 625i (a) vue de l'intérieur de la station (b) vue des filtres HEPA installés en tête de ligne. 190

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 Principaux polluants atmosphériques et espèces constitutives associés à leur état physique et leurs principales sources. Les sources anthropiques majoritaires sont signalées en bleu et en gras. 20
Tableau I.2 Forces et limites des trois principaux modèles d'attribution des sources 28
Tableau I.3 Valeurs limites à l'émission des NO_X fixées par l'IMO pour les moteurs d'une puissance supérieure à 130 kW – exprimées en g/kWh 47
Tableau I.4 Carburants couramment utilisés par l'industrie maritime. 47
Tableau I.5 Systèmes d'épuration couramment utilisés par l'industrie maritime. 48
Tableau I.6 Synthèse statistique des facteurs d'émission (EF) de navires retrouvés dans la littérature en fonction du type de carburant employé. Les valeurs indiquées sont : moyenne ± l'écart-type (nombre d'EF pris en compte). 52

CHAPITRE II

Tableau II.1 Instrumentation exploitée lors de la campagne de mesures et exploitée dans la thèse. 70

CHAPITRE III

Tableau III.1 Probabilité des 3 sites de mesures d'être sous le vent des principales zones d'émissions des navires lors de la campagne de mesures intensives 2021. 90

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 Hypothèses susceptibles d'expliquer les facteurs d'émission de méthane élevés de certains panaches 111
Tableau IV.2 Métaux PM_1 – concentrations additionnelles et contribution du transport maritime dans les panaches en fonction de la phase opérationnelle. Les valeurs sont présentées comme suit : médiane [25e percentile / 75e percentile]. 126

ANNEXES

Tableau A.1 Éléments de littérature pris en compte dans le **Tableau I.6** selon les composés. 150
Tableau A.2 Probabilité d'être sous les vents des émissions de navires pour chacun des sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures. 154
Tableau A.3 Composés mesurés sur les sites de mesures envisagés pour la campagne de mesures intensives 2021 – campagnes exploratoires 156
Tableau A.4 Spécifications des instruments utilisés pendant la campagne. Le terme "n/a" signifie "non applicable". 165
Tableau A.5 Contrôles qualité des instruments réalisés pendant la campagne. Le terme "n/a" signifie "non applicable". 166
Tableau A.6 Classification des catégories de navires selon leur importance 174

Tableau A.7 Principaux paramètres statistiques (25e percentile, moyenne, médiane, 75e percentile et maximum) des concentrations de tous les composés mesurés sur les trois site de mesures de cette étude (PEB, MAJOR et MRS-LCP). 177

Tableau A.8 Regroupement des catégories de navires pour l'étude des panaches identifiés. 180

Tableau A.9 Facteurs d'émission (EF) employés dans les inventaires d'émissions de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur pour cartographier la pollution moyenne annuelle du trafic maritime sur l'ensemble du territoire (AtmoSud, 2023; CITEPA, 2020). 183

Tableau A.10 Sensibilité des facteurs d'émission à la résolution temporelle des mesures pour les 353 panaches : écart relatif médian par rapport aux valeurs de résolution les plus fines [les valeurs entre crochets représentent les 25e et 75e percentiles]. 184

Tableau A.11 Statistiques des facteurs d'émission des 353 panaches de navires identifiés lors de la campagne. 185

Tableau A.12 Statistiques des facteurs d'émission des 353 panaches de navires identifiés lors de la campagne selon la phase opérationnelle des navires. 186

Tableau A.13 Limites de détections en ng.m^{-3} des éléments mesurés par les deux Xacts déployés dans le cadre des mesures exploitées dans le cadre de cette thèse. 191

Tableau A.14 Eléments pris en compte dans les tests PMF réalisés pour définir la liste optimale des ETM à prendre en compte dans le cadre des PMF de proximité portuaire. 192

Tableau A.15 Pourcentage de données supérieures à la limite de détection (DL) et pourcentage de données avec des erreurs relatives (ER) inférieures à 50 % et à 25 % pour les 45 éléments mesurés par l'Xact 625i sur le site PEB en juin 2021 et sur le site MAJOR en juillet 2021. 193

Tableau A.16 Synthèse des runs exploratoires pour sélectionner les ETM à prendre en compte dans les PMF de proximité portuaire. 194

Tableau A.17 Coefficient de pondération testés pour définir la matrice d'incertitudes à prendre en compte dans le cadre des PMF de proximité portuaire. 196

LISTE DES ABREVIATIONS

AASQA	Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air
ADEME	Agence de la transition écologique Française
Ag	Argent
AIS	Données de suivi des navires (*Automatic Identification System*)
Al	Aluminium
As	Arsenic
AtmoSud	AASQA de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur
Au	Or
Ba	Baryum
BC	Carbone suie (*Black Carbon*)
Bi	Bismuth
BioF	Biocarburants (*BioFuel*)
Br	Brome
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Ce	Cérium
CH_4	Méthane
Cl	Chlore
Cl^-	Chlorure
CMB	Bilan chimique massique (*Chemical Mass Balance*)
CO	Monoxyde de carbone
Co	Cobalt
CO_2	Dioxyde de carbone
CORTEA	Connaissance et réduction des émissions de polluants dans l'air
COV	Composés Organiques Volatils
COVNM	Composés Organiques Volatils Non-Méthaniques
COVO	Composés Organiques Volatils Oxygénés
Cr	Chrome
Cs	Césium
CTM	Modèle de chimie-transport (*Chemical Transport Model*)
Cu	Cuivre
DRF	Forçage radiatif direct (*Direct Radiative Forcing*)
ECA	Zones de contrôle des émissions (*Emission Control Area*)
EEA	Agence européenne de l'environnement (*European Environment Agency*)
EF	Facteur d'émission (*Emisssion Factor*)
ETM	Eléments Traces Métalliques
Fe	Fer
FSC	Teneurs en soufre des carburants (*Fuel Sulphur Content*)
Ga	Galium
Ge	Germanium
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
GPMM	Grand Port Maritime de Marseille
GTL	Carburant synthétique obtenu à partir de gaz naturel (*Gas-To-Liquid*)

H_2SO_4	Acide sulfurique
HAM	Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCl	Chlorure d'hydrogène
HCNM	Hydrocarbures Non Méthaniques
HFO	Fioul lourd (*Heavy Fuel Oil*)
Hg	Mercure
HSD	Moteur quatre temps à vitesse élevée (*High Speed Diesel*)
I	Iode
IMO	International Maritime Organisation
In	Indium
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
K	Potassium
La	Lanthane
LNG	Gaz Naturel Liquéfié
LSHFO	Fioul à faible teneur en soufre (*Low Sulphur Heavy Fuel Oil*)
MDO	Diesel marin (HFO + MGO) (*Marine Diesel Oil*)
MeOH	Méthanol
MGO	Gasoil marin (*Marine Gas Oil*)
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
MSD	Moteur quatre temps à vitesse moyenne (*Medium Speed Diesel*)
NDVQP	Nombre de navires différents dans les panaches quantifiés
NH_3	Ammoniac
NH_4^+	Ammonium
Ni	Nickel
NO	Monoxyde d'azote
NO_2	Dioxyde d'azote
NO_3^-	Nitrate
NO_X	Oxydes d'azote
NQP	Nombre de panaches quantifiés (*Number of Quantified Plumes*)
NSP	Nombre de panaches étudiés (*Number of Studied Plumes*)
OA	Aérosol organique
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
P	Phosphore
PAREA	PArticules fines en champs proche du tRafic maritimE à Marseille
Pb	Plomb
Pd	Palladium
PM_1	Particule de diamètre aérodynamique inférieur à 1 µm
PM_{10}	Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm
$PM_{2.5}$	Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2.5 µm
PMF	Factorisation à matrice positive (*Positive Matrix Factorization*)
PN	Nombre de particule (*Particle Number*)
POA	Aérosol organique primaire (*Primary Organic Aerosol*)
Pt	Platine

Rb	Rubidium
RM	Modèle récepteur (*Receptor Model*)
S	Soufre
SA	Contribution des sources (*Source Apportionment*)
Sb	Antimoine
Sc	Scandium
SCIPPER	Shipping Contributions to Inland Pollution Push for the Enforcement of Regulations
SDD	Moteur deux temps à vitesse lente (*Slow speed diesel*)
Se	Sélénium
Si	Silicium
SM	Modèle orienté sources (*Source-oriented Model*)
Sn	Etain
SO_2	Dioxyde de soufre
SO_3	Trioxyde de soufre
SO_4^{2-}	Sulfate
SOA	Aérosol organique secondaire (*Secondary Organic Aerosol*)
SO_X	Oxyde de soufre
Sr	Strontium
TDQP	Durée totale des panaches quantifiés en heures
Te	Tellure
Ti	Titane
Tl	Thallium
TOA	Au sommet de l'atmosphère terrestre (*Top Of Atmosphere*)
ULSHFO	Fioul à ultra-faible teneur en soufre (*Ultra Low Sulphur Heavy Fuel Oil*)
US EPA	Agence de protection de l’environnement américaine
V	Vanadium
VLSHFO	Fioul à très faible teneur en soufre (*Very Low Sulphur Heavy Fuel Oil*)
Y	Yttrium
Zn	Zinc
Zr	Zirconium