

Une approche descendante des sources et des puits non photosynthétiques de sulfure de carbonyle à partir de mesures atmosphériques sur plusieurs années en région parisienne (France)

Sauveur Belviso, Benjamin Lebegue, Michel Ramonet, Victor Kazan, Isabelle Pison, Antoine Berchet, Marc Delmotte, Camille Yver-Kwok, David Montagne, Philippe Ciais

Publié: 10 février 2020 • <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419>

Abstrait

Le sulfure de carbonyle (COS) a été proposé comme substitut du dioxyde de carbone (CO_2) absorbé par les plantes à l'échelle des feuilles et de l'écosystème. Cependant, plusieurs processus supplémentaires de production et d'élimination ont été identifiés, qui pourraient compliquer son utilisation à plus grande échelle, parmi lesquels l'absorption du sol, l'absorption de l'obscurité par les plantes et les émissions du sol et anthropiques. Cette étude évalue l'importance de ces processus à l'échelle régionale à travers une approche descendante basée sur des mesures de COS atmosphérique à Gif-sur-Yvette (GIF), un site périurbain près de Paris (France). Sur une période de quatre ans et demi, des mesures horaires à 7 m au-dessus du sol ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse et combinées avec ^{222}Rn Mesures de radon pour calculer les flux COS nocturnes à l'aide de la méthode Radon-Tracer. De plus, la distribution verticale du COS a été étudiée sur un deuxième site, à 2 km de GIF, où un analyseur de gaz rapide déployé sur une tour de 100 m pendant plusieurs mois durant l'hiver 2015-2016 a enregistré des rapports de mélange à 3 hauteurs (15, 60 et 100 m). Le COS semble être réparti de manière homogène à la fois horizontalement et verticalement dans la zone d'échantillonnage. La principale constatation est que la zone est un puits de COS persistant même pendant les épisodes hivernaux de forte pollution. Les taux nets d'absorption nocturne variaient de $-1,5$ à $-32,8$ $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, avec une moyenne de $-7,3 \pm 4,5$ $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($n = 253$). Cependant, des épisodes d'émissions biogéniques se produisent chaque année en juin-juillet ($11,9 \pm 6,2$ $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, $n = 24$). Des analyses préliminaires des empreintes simulées de zones sources influençant les données COS enregistrées suggèrent que le transport à longue distance de COS provenant de sources anthropiques situées au Benelux, dans l'est de la France et en Allemagne affecte occasionnellement la région parisienne pendant l'hiver. Ces processus de production et d'élimination peuvent limiter l'utilisation du COS pour évaluer l'absorption de CO_2 à l'échelle régionale en Europe par les usines grâce à la modélisation inverse.

Référence: Belviso S, Lebegue B, Ramonet M, Kazan V, Pison I, Berchet A, et al. (2020) Une approche top-down des sources et puits non photosynthétiques de sulfure de carbonyle à partir de mesures atmosphériques sur plusieurs années en région parisienne (France). PLoS ONE 15 (2): e0228419. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419>

Editeur: Riiikka Rinnan, Université de Copenhague, DANEMARK

Reçu: 27 septembre 2019; **Accepté:** 14 janvier 2020; **Publié:** 10 février 2020

Copyright: © 2020 Belviso et al. Il s'agit d'un article en libre accès distribué sous les termes de la [licence d'attribution Creative Commons](#), qui permet une utilisation, une distribution et une reproduction sans restriction sur tout support, à condition que l'auteur et la source d'origine soient crédités.

Disponibilité des données: Les séries chronologiques du ratio de mélange COS et des taux de change sont disponibles à l'adresse <https://mycore.core-cloud.net/index.php/s/XwULEXsgwFM1Tus/download>.

Financement: Les auteurs n'ont reçu aucun financement spécifique pour ce travail.

Intérêts concurrents: les auteurs ont déclaré qu'aucun intérêt concurrentiel n'existe.

introduction

Les mesures du sulfure de carbonyle (COS) dans la troposphère pourraient aider à mieux évaluer la quantité de dioxyde de carbone (CO_2) absorbée par la photosynthèse terrestre. Par exemple, Launois et al. ont utilisé des données de COS atmosphérique pour contraindre les variations annuelles, saisonnières et spatiales de la production primaire brute (MPE) de trois modèles dynamiques de végétation globale [1]. Leur approche a permis de reconnaître les biais dans la représentation GPP des trois modèles sélectionnés, à la fois en termes de flux de carbone total annuel global, mais également en phase et en amplitude des variations saisonnières. Dans leur examen concis des raisons pour lesquelles le COS pourrait être utilisé comme traceur pour l'absorption photosynthétique, qui sont basées sur des aspects de la physiologie végétale [2 - 3], des mesures à l'échelle des feuilles (par exemple, [4]), des mesures des flux écosystémiques (par exemple, [5]) et des études conjointes des concentrations atmosphériques de COS et de CO_2 principalement aux États-Unis (par exemple [6]), Campbell et al. a également souligné des processus supplémentaires qui pourraient compliquer l'utilisation du COS comme traceur quantitatif des MPE à grande échelle (régionale ou continentale) [7]. Ces processus sont l'absorption du sol, l'absorption de l'obscurité par les plantes et les émissions du sol et anthropiques. L'absorption du COS nocturne par les plantes est toujours un facteur de complication qui doit être pris en compte dans les applications COS aux échelles régionale et mondiale. À l'échelle de l'écosystème, les flux de nuit et de jour peuvent être mesurés directement. Cependant, à l'échelle régionale, la séparation des flux de nuit et de jour n'est pas possible pour les enregistrements de concentration de fond de COS dans l'atmosphère, où le signal des sources et des puits de jour et de nuit est mélangé par le transport avant d'atteindre le point d'observation. Pour un examen plus approfondi des processus écosystémiques et des sources anthropiques de COS, le lecteur est renvoyé aux articles récemment publiés par Whelan et al. [8], et Zumkehr et al. qui a fourni un inventaire quadrillé mondial des émissions anthropiques de COS [9].

Suivant l'approche décrite par Belviso et al. [10] maintenant appliquées sur une période beaucoup plus longue d'environ quatre ans et demi, des mesures continues de COS atmosphérique et ^{222}Rn ont été collectées dans une zone périurbaine (Gif-sur-Yvette) de la région parisienne, sur deux sites de mesure . Ces données sont utilisées pour quantifier l'absorption non photosynthétique et l'émission écosystémique de COS. Les flux nocturnes ont été calculés à partir de la méthode Radon-Tracer (RTM) désormais largement utilisée, comme par Yver et al. [11], Lopez et al. [12], Belviso et al. [10] et Kooijmans et al. [13] pour l'hydrogène moléculaire, l'oxyde nitreux et le COS, respectivement. Le Grand Paris est parfois confronté à d'intenses épisodes de pollution dans des conditions atmosphériques stables, notamment en hiver (par exemple [14]). Les mesures COS et ^{222}Rn ont également été utilisées pour évaluer l'importance des émissions anthropiques du Grand Paris.

Dans la première section, nous décrivons les sites d'échantillonnage et les méthodes analytiques utilisées pour estimer les flux à l'aide d'observations de rapport de mélange. Les observations pluriannuelles, multi-hauteurs et multi-sites sont décrites dans la deuxième section. Nous discutons également des implications potentielles de ces résultats pour l'utilisation du COS pour évaluer l'absorption de CO_2 par les usines des pays européens.

matériaux et méthodes

Aucune autorisation spécifique n'était requise pour ces lieux / activités. Je confirme que les études de terrain ne concernaient pas d'espèces menacées ou protégées.

Description du site

Les deux sites de mesure sont situés à 2 km l'un de l'autre à Gif-sur-Yvette (GIF) et Saclay (SAC), à environ 20 km au sud-ouest de Paris, comme le montre la [figure 1](#) .

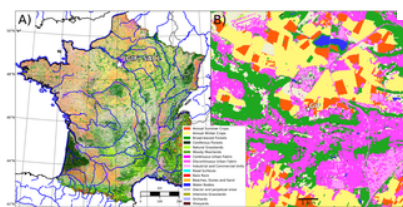


Fig 1. Carte de l'occupation du sol montrant l'emplacement des sites d'échantillonnage (GIF, SAC).
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.g001>

La classification de l'occupation des sols a été extraite d'une application en ligne sur <https://www.theia-land.fr/en/product/land-cover-map/> . Le fichier Geotiff est nommé OCS_2016_CESBIO.tif. Pour plus d'informations, voir <http://osr-cesbio.ups-tlse.fr> (en français). A l'échelle locale, les deux sites sont entourés de routes et d'une autoroute, de zones urbaines, de terres cultivées, de prairies, de pelouses (dont un golf entre SAC et GIF) et de forêts à l'ouest et au sud. La hauteur des bâtiments et des arbres ne dépasse pas 7 m sur le site GIF. Des bâtiments plus hauts existent sur le site du SAC mais pas à proximité immédiate du site d'échantillonnage.

Les sols cultivés sont classés comme des luvisols bien drainés à stagniques [15]. Ils se sont développés sur des gisements de loess quaternaires décarbonatés et reposent sur une couche d'argile meunière empêchant le drainage naturel. Ces sols sont donc fréquemment saturés d'eau en hiver, c'est-à-dire de décembre à mars. Ils ont montré l'horizon ABtC classique avec un horizon A de surface composé de 19% d'argile, 75% de limon et 6% de sable et un horizon Bt souterrain composé de 30% d'argile, 66% de limon et 4% de sable. L'horizon labouré de ces luvisols présentait un pH neutre (7,6) et une teneur en carbone organique et azote relativement faible (respectivement 10 et 1 g kg^{-1}). En revanche, les sols forestiers ne sont gorgés d'eau que localement et leurs horizons de terre végétale sont plus sablonneux avec des teneurs allant jusqu'à 70 à 90%, plus riches en carbone organique et azote avec des teneurs jusqu'à 50 et 3 g kg^{-1} respectivement et beaucoup plus acides (pH inférieur à 5).

La région parisienne a connu plusieurs épisodes de pollution atmosphérique au cours des quatre ans et demi record de COS atmosphérique. L'historique des épisodes de pollution est enregistré par l'association AIRPARIF pour la qualité de l'air et est disponible en français sur <https://www.airparif.asso.fr/alertes/historique> . Les quatre principaux composés mesurés pour l'indice de pollution de Paris sont le dioxyde d'azote (NO_2), le dioxyde de soufre (SO_2), l'ozone (O_3) et les particules fines de moins de 10 μm de diamètre (PM_{10}). Deux seuils sont définis pour l'indice de qualité de l'air, «information (I)» et «alerte (A)». Toutes les périodes classées «I» ou «A» ont été comptées comme pollution pour la série chronologique COS. Les définitions des seuils peuvent être trouvées dans un tableau nommé «Tableau des seuils» en cliquant sur l'URL ci-dessus. Pour les PM_{10} , le seuil pour «A» est une concentration journalière moyenne supérieure à 80 $\mu\text{g m}^{-3}$, tandis que pour «I», le seuil est de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Mesures COS et ^{222}Rn

Mesures COS par GC sur le site GIF.

Sur le site GIF, toutes les lignes d'échantillonnage étaient constituées de tubes Synflex qui conviennent à l'analyse COS [13]. L'air a été prélevé à 7 m au-dessus du sol sur le toit d'un bâtiment pendant environ quatre ans et demi et analysé toutes les heures par chromatographie en phase gazeuse (GC). La technique de mesure analytique COS est décrite dans [16]. En bref, le COS est piégé et désorbé à l'aide d'un système d'échantillonnage automatisé (préconcentrateur Entech P7100), puis analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD, Varian modèle 3800 [16]). Au centre de cette étude se trouve la répétabilité à long terme (LTR) du COS exprimée par l'écart type (SD) de 96 mesures moyennées sur 4,5 ans d'air atmosphérique à partir d'un cylindre comprimé préparé et calibré par NOAA-ESRL (étalon d'air à long terme), contenant $448,6 \pm 0,2$ ppt de COS ([S1 Fig](#)). LTR évalué à 8,6 ppt ou 1,9% en relatif.

L'étalonnage a été effectué environ toutes les trois semaines en utilisant un gaz d'étalonnage fourni par Air Products [16] et la dérive entre les étalonnages a été évaluée sur une base hebdomadaire en utilisant un gaz cible à court terme. Notre propre échelle d'étalonnage est très cohérente avec l'échelle NOAA-2004 comme le montre la [figure S1](#) où la différence entre la valeur assignée

de l'étalon d'air à long terme NOAA et la moyenne de 96 analyses de cet étalon est inférieure à 1%. Il est à noter que tous les étalons d'air naturel préparés dans des cylindres en aluminium traités Aculife et calibrés par NOAA-ESRL ne présentent pas une stabilité aussi élevée sur une période de plusieurs années. Les taux de dérive peuvent atteindre 5% an⁻¹. Nous n'avons pas identifié le mécanisme responsable de la production de COS dans certains cylindres et pas dans les autres. Aujourd'hui, NOAA-ESRL recommande les bouteilles en acier inoxydable pour COS (B. Hall, com. Pers. 14/02/2019).

Calcul des flux COS avec RTM sur le site GIF.

²²² Le radon, un traceur uniformément émis par les sols dont les variations atmosphériques près de la surface sont principalement causées par les variations de hauteur de la couche limite planétaire (PBLh) [17], a été surveillé à une hauteur de 7 m à GIF. Lors des inversions nocturnes de température, l'accumulation de ²²²Rn dans la couche limite résulte d'un abaissement du mélange vertical [10]. Par conséquent, en l'absence d'estimations de PBLh à partir des mesures lidar, l'effet PBLh sur les observations a été évalué à l'aide de mesures de ²²²Rn. ²²²Le radon a été mesuré en utilisant la méthode du dépôt actif, c'est-à-dire via la désintégration radioactive de ses filles attachées aux aérosols, et a été étalonné par rapport à un détecteur construit par l'Organisation australienne des sciences et technologies nucléaires (ANSTO) pour la surveillance continue de la concentration de radon dans l'air [18]. Les calculs de flux utilisant le RTM sont décrits en détail dans [10 - 11]. En bref, le RTM estime les flux nocturnes en utilisant (1) les observations de rapport de mélange COS horaire, (2) les valeurs moyennes de ²²²Rn rapportées au début de l'intervalle de moyenne de deux heures, et (3) les estimations des taux d'expiration locaux de ²²²Rn comme par [11]. Les flux sont calculés essentiellement comme le produit de COS / ²²²Pentes Rn et taux d'expiration locaux de ²²²Rn. Les données utilisées pour calculer la pente de régression linéaire pendant l'inversion nocturne (COS / ²²²Rn) sont sélectionnées en fonction de l'heure du jour comme suit: [18; 6 [(UTC) au printemps, [19; 5 [en été, [17; 6 [en automne et en hiver. Pour être considérée comme significative, la concentration nocturne de COS augmente ou diminue et les augmentations de concentration de ²²²Rn doivent être supérieures à 15 ppt et 0,5 Bq m⁻³, respectivement, et le coefficient de détermination de la régression linéaire (r²) doit être supérieur à 0,6. Deux exemples de flux, illustrés avec des mesures de rapport de mélange et de concentration et avec des valeurs r², sont affichés dans S2 Fig pour les nuits du 11 avril 2015 (flux négatif, puits de COS) et 9 juillet 2016 (flux positif, source de COS).

Mesures de COS par QCL sur le site SAC.

À la tour SAC, toutes les lignes d'échantillonnage étaient constituées de tubes Synflex. Le COS a été mesuré à 3 hauteurs (15 m, 60 m et 100 m) avec un analyseur de gaz rapide (Quantum Cascade Laser, mini QCL COS / CO₂ / H₂O, Aerodyne Res.) Pendant 6 mois en 2015-2016 couvrant l'hiver et les épisodes de pollution printanière. Avant d'être déployé sur le site SAC, les spécifications de notre mini instrument QCL ont été évaluées en laboratoire suivant les protocoles de test standardisés conçus pour les analyseurs mesurant H₂O, CO₂, CH₄, CO et N₂O dans le cadre de l'ICOS (Système intégré d'observation du carbone) Infrastructure européenne [19 - 20]. Nous avons déterminé (1) la répétabilité de mesure continue (CMR) pour COS, (2) le temps de moyenne optimal estimé à l'aide des graphiques d'écart-type d'Allan, (3) le temps de stabilisation, (4) la répétabilité à court terme (STR), (5) la répétabilité à long terme (LTR, de deux manières différentes), (6) la dépendance à la température, (7) la sensibilité à la vapeur d'eau, (8) la linéarité, et défini une stratégie d'étalonnage. Le lecteur est renvoyé à Lebegue et al. [20] pour une description détaillée de chaque essai et de la série de figures fournies dans le matériel supplémentaire, dont les légendes contiennent d'autres détails techniques (S3 - S11 Fig). La fréquence de mesure du QCL est de 1 Hz. Lorsque l'instrument était utilisé sans mesures de spectre de l'air « nulles » (c'est-à-dire sans introduire d'azote de la plus grande pureté dans la cellule d'échantillonnage), qui est le seul moyen d'obtenir de vraies mesures CMR, l'instrument a dérivé à un taux énorme d'environ 180 ppt d⁻¹ et l'écart d'Allan est passé de 2,4 ppt à 10 s à 24,1 ppt à 10⁴ s de temps moyen (Fig S3). Dans cette configuration, l'instrument ne pouvait pas faire face aux fluctuations de l'intensité lumineuse du laser. Lorsque le spectre de l'air « zéro » était mesuré toutes les 20 minutes, comme recommandé par le fabricant, le taux de dérive était considérablement réduit (0,8 ppt d⁻¹) et la déviation d'Allan était systématiquement meilleure que 5,6 ppt et diminuée jusqu'à 1,1 ppt au temps de calcul de la moyenne de 40 s (Fig S3). Dans ce cas, l'instrument a bien géré les fluctuations de l'intensité de la lumière laser. Le temps nécessaire à l'instrument pour atteindre une valeur stable lors du changement de l'échantillon analysé était de trois minutes au maximum (S4 Fig). Le STR pour COS était de 3,6 ppt et l'amplitude des variations crête à crête était de 13,6 ppt (S5 Fig). Le LTR était de 5,1 ppt et l'amplitude des variations crête à crête était de 20,7 ppt (S6 Fig). La sensibilité du mini-QCL aux grandes variations de température ambiante appliquées (20,7 à 32,5 ° C, en augmentant le chauffage dans la pièce) était plutôt élevée (environ 80 ppt crête à crête) mais aucune dépendance linéaire n'a été trouvée entre les variations de COS et les changements de température de la cellule (Fig S7). En d'autres termes, il n'est pas possible pour l'utilisateur d'ajouter une correction instrumentale spécifique qui pourrait être appliquée aux données finales lorsque de grands changements de température de cellule se produisent. L'instrument nécessitait une correction d'humidité supplémentaire en plus de celle déjà appliquée par le fabricant, comme le montre S8 Figo la différence entre les fractions molaires de COS humides et sèches est tracée par rapport au pourcentage de vapeur d'eau de l'échantillon. Un banc d'humidification a été utilisé pour donner un contrôle précis du pourcentage de vapeur d'eau de l'échantillon. La correction empirique de la vapeur est appliquée systématiquement aux données brutes comme suit:

$$[\text{COS}]_{\text{dry}} = [\text{COS}]_{\text{humid}} - (1 - 2.7[\text{H}_2\text{O}] - 4.1[\text{H}_2\text{O}]^2) \tag{1}$$

avec [COS] et [H₂O] en ppt et % volume, respectivement.

La linéarité du mini-QCL a été évaluée en utilisant soit la mesure de l'air ambiant avec le mini-QCL à côté du GC (S9 Fig), soit en utilisant des réservoirs d'étalonnage avec des fractions molaires COS connues (trois bouteilles d'air comprimé analysées par GC incluant le NOAA-ESRL réservoir d'étalonnage utilisé pour l'évaluation LTR des mesures GC). En mai 2015, les instruments ont capturé les mêmes épisodes de niveaux de COS bas et élevés dans la gamme 400–610 ppt (analyse GC, S9A Fig). Les données GC et laser, après correction de la vapeur d'eau, étaient fortement corrélées (R² = 0,92, n = 252, P << 0,05, intervalle de confiance à 95% de la pente = 0,88-0,95, S9B Fig). En utilisant trois réservoirs d'étalonnage avec une teneur en COS comprise entre 452,3 et 729,6 ppt (d'après l'analyse GC), la pente de la droite de régression QCL vs GC était de 0,95 (R² = 0,999, n = 3, P = 0,015) avec un 95% intervalle de confiance compris entre 0,65 et 1,24 et l'ordonnée (- 1 ppt) n'était pas significativement différente de zéro (S10 Fig). Par conséquent, la réponse de l'analyseur mini-QCL était linéaire sur la plage observée de 390 à 690 ppt, qui couvre presque toute la plage troposphérique, mais les données brutes ont dû être calibrées en appliquant le facteur multiplicateur 1,0547 obtenu avec la courbe forcée à zéro. Les gaz d'étalonnage certifiés couvrant toute la plage troposphérique et présentant une stabilité à long terme sont difficiles à obtenir. C'est pourquoi il nous a été impossible d'utiliser au moins trois gaz d'étalonnage, comme recommandé dans le programme ICOS [19], pour vérifier les variations à long terme de la courbe de réponse du mini-QCL pour COS. La méthode d'étalonnage suivante a été utilisée:

$$[\text{COS}]_{\text{final}} = 1.0547 \times [\text{COS}]_{\text{dry}} + B \quad (2)$$

avec la valeur du biais B obtenu à partir de l'analyse avec le mini-QCL d'un réservoir d'étalonnage (CAL, gaz sec analysé toutes les quinze heures environ) avec COS attribué à partir des mesures GC-MS et GC-PFPD (données certifiées) au début de l'enquête:

$$B = [\text{COS}]_{\text{certified}} - 1.0547 \times [\text{COS}]_{\text{CAL}} \quad (3)$$

La dérive de l'instrument a ensuite été évaluée au moins une fois par jour en utilisant un gaz cible, comme cela a été fait pour déterminer le LTR mais sur une période plus longue comme le montre la Fig S11 lorsque l'instrument était utilisé sur le site SAC. Le LTR pour les mesures de gaz cible mesurées approximativement quotidiennement pendant environ 8 mois était de 6,8 ppt avec un intervalle interquartile de 6,7 ppt et un intervalle min-max de valeurs de gaz cibles de 50 ppt.

Dans des conditions de terrain, le temps moyen d'une injection de vingt minutes était de 15 minutes. En d'autres termes, une valeur moyenne COS \pm 1 SD est calculée pour chaque injection d'air atmosphérique en prenant les 15 dernières minutes de chaque analyse.

Trajectoires en arrière et calculs d'empreinte

Des trajectoires en arrière de trois jours ont été calculées et téléchargées à partir du site Web HYSPLIT (<https://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive>, [21]) à l'emplacement du site GIF (100 m agl et 260 m asl) en utilisant le mode normal d'HYSPLIT. Une nouvelle trajectoire a été calculée toutes les 24 heures à midi et un nombre maximum de 7 trajectoires a été affiché pour une meilleure lisibilité. Des trajectoires vers l'arrière de trois jours ont également été calculées à l'aide du modèle de dispersion des particules lagrangiennes FLEXPART version 9.2 [22], pilotées par les champs météorologiques des produits opérationnels du Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme (ECMWF) à une résolution spatiale de $1^\circ \times 1^\circ$ [23]. Les empreintes ont été calculées avec FLEXPART en libérant un lot de 1000 particules de traceur d'air inerte neutre pour chaque date à 12h00 UTC. Un ensemble de lots de particules a également été publié pour imiter le mode «ensemble» d'HYSPLIT [21]. Des cartes d'empreinte à deux dimensions ont été calculées pour chaque point de la grille en additionnant le nombre de particules transportées dans la couche limite au-dessus de l'emplacement donné. Les empreintes quotidiennes de FLEXPART en mode ensemble seront affichées dans le corps principal du texte tandis que les trajectoires vers l'arrière d'HYSPLIT en mode normal sur plusieurs jours sont fournies comme des chiffres supplémentaires par souci d'exhaustivité.

résultats et discussion

Variations pluriannuelles du ratio de mélange COS et des taux de change

Le premier ensemble de données (août 2014 à juillet 2019) est constitué de plus de 30 500 mesures horaires du rapport de mélange du COS atmosphérique sur le site GIF, à 7 m au-dessus du niveau du sol (Fig 2A).

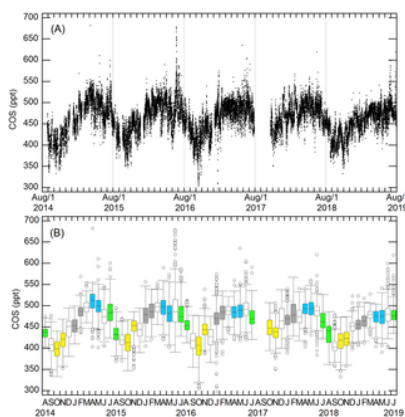


Fig 2. Variations pluriannuelles du ratio de mixage moyen mensuel du COS au GIF.

Le panneau (A) montre l'enregistrement complet des mesures horaires, le manque de données en été et au début de l'automne 2017 étant une défaillance du préconcentrateur Entech. Les statistiques de base (médiane, quartiles supérieur et inférieur, valeurs aberrantes) des données mensuelles sont présentées dans le panneau (B). Les données mensuelles pour l'hiver (janvier-février), le printemps (mars-avril), l'été (juillet-août) et l'automne (octobre-novembre) sont respectivement affichées en gris, bleu, vert et jaune. Les périodes de transition sont affichées en blanc.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.g002>

Les données mensuelles reposent généralement sur plusieurs centaines de mesures horaires ($n = 527$ en moyenne sur 56 mois) à quelques exceptions près comme août 2014 ($n = 76$) et octobre 2017 ($n = 185$) en raison de lacunes dans les séries chronologiques de ces mois (Fig 2B). Le plus grand pic de COS a été enregistré en juin 2016 avec des valeurs supérieures à 600 ppt (figure 2B). Le COS présente des variations saisonnières claires avec un maximum généralement au printemps et un minimum en automne (figure 2B). Puisque la présente étude vise à identifier les sources et les puits de COS dans la zone d'empreinte, la question de l'impact de ces processus sur la forme du cycle saisonnier moyen, son amplitude et le gradient mer-terre sera abordée ultérieurement (manuscrit en préparation) .

La méthode Radon-Tracer nous a permis de faire 277 déterminations des flux nocturnes de COS tout au long de la période 2014-2018 (Fig 3).

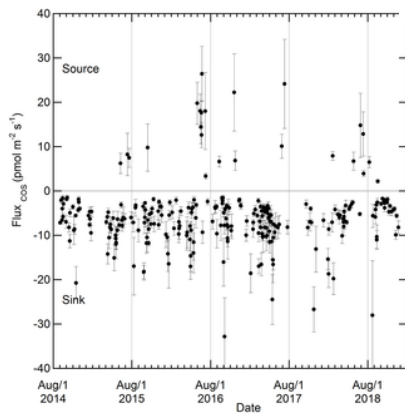


Fig 3. Variations pluriannuelles des taux de change COS sur le site GIF.

Ce sont des flux nocturnes obtenus par la méthode Radon Tracer. Les incertitudes sur le flux COS proviennent de la régression COS / Rn.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.g003>

90% ($n = 253$) des épisodes d'accumulation nocturne de radon ont coïncidé avec une diminution du COS, indiquant un puits net dans l'empreinte du site. Compte tenu de la fréquence d'échantillonnage (heure) et des vents dans les 277 épisodes nocturnes (interquartile de vitesse du vent à 10 m de hauteur de 2,6 à 6,2 km h⁻¹, [S12 Fig](#)), nous estimons que cette empreinte est typiquement à moins de 4,5 km de la station. Les taux nets d'absorption nocturne de la méthode du radon variaient de -1,5 à -32,8 pmol m⁻² s⁻¹, avec une valeur médiane de -6,4 pmol m⁻² s⁻¹ (interquartile de -4,0 à -8,9 pmol m⁻² s⁻¹; voir [S13A Fig](#)). Le puits médian de COS était de -6,4, -5,9 et -6,9 pmol m⁻² s⁻¹ en hiver (décembre-mars), automne (septembre-novembre) et printemps-été (avril-août), respectivement ([S13B Fig](#)). La valeur médiane du puits non photosynthétique COS étant seulement 8% plus élevée au printemps-été qu'en hiver ([Fig.S13B](#), non significative à $p < 0,05$, test bilatéral U de Mann-Whitney), une absorption nocturne plus élevée par les plantes pendant la saison de croissance peuvent ne pas être la principale contribution à la réduction du COS observée la nuit, contrairement à ce qui est observé sur certains écosystèmes forestiers [[24](#), [25](#)]. Au contraire, l'absorption par le sol devrait être le processus dominant de puits [[8](#)] pendant la nuit [[26](#) - [28](#)].

Le taux d'émission moyen associé aux 24 émissions nocturnes enregistrées pendant environ quatre ans était de 12,0 pmol m⁻² s⁻¹ (médiane = 10,0 pmol m⁻² s⁻¹, IQR = 6,7–17,5 pmol m⁻² s⁻¹ ([S13A Fig](#))) avec 18 de ces événements pendant les mois d'été et 5 en automne ([Fig 3](#)). En général, des améliorations concomitantes de Radon et de COS sont observées pendant les périodes où les vents nocturnes ne sont pas orientés de la ville de Paris où l'on s'attendrait à ce que le COS soit émis par des sources anthropiques ([S14 Fig](#)). Par conséquent, les données suggèrent que la zone proche du GIF influençant les changements nocturnes passe de manière saisonnière du puits à la source, principalement pendant les mois d'été de juin et juillet. Cette saisonnalité suggère que ces événements d'émission de COS sont contrôlés biophysiquement plutôt qu'anthropiquement, car ces derniers sont susceptibles d'être soit relativement constants dans le temps, soit, au contraire, hautement épisodiques. L'ajout de résidus de récolte frais [[29](#), [30](#)], un rayonnement solaire entrant élevé, une température de surface du sol élevée, des conditions de sol sec [[31](#) - [33](#), [8](#)] ou, au contraire, l'engorgement [[34](#), [8](#)] font partie des conditions environnementales fréquemment signalées pour augmenter les émissions de COS des sols. Cependant, l'ajout de résidus de cultures n'a pas pu expliquer les émissions de COS enregistrées en juin et début juillet avant la récolte des principales cultures. De même, un rayonnement solaire entrant élevé, une température de surface du sol élevée ou des conditions sèches (ou l'engorgement) ne peuvent expliquer les émissions de COS en automne (ou en été). Les émissions de COS semblent ainsi induites par une combinaison de plusieurs processus qui doivent encore être identifiés et quantifiés dans la zone GIF. De plus, le rôle des champs agricoles doit être étudié car certaines cultures comme le colza, qui sont cultivées dans la zone GIF, se sont récemment avérées libérer du COS dans certaines conditions comme en réponse à une infection fongique [[35](#)].

Émissions anthropiques de COS depuis et hors de la région parisienne

La région parisienne est fréquemment soumise à des épisodes de pollution à grande échelle par les particules (PM), notamment en hiver et au printemps (par exemple [[14](#)]). Pour illustrer la signature atmosphérique du COS lors de tels épisodes de pollution, nous avons extrait des séries chronologiques GC et mini-QCL quatre séries d'observations pour zoomer sur des périodes d'événements de pollution de plusieurs jours. Un premier épisode grave de pollution par les particules s'est produit en février 2015 ([figure 4A](#)).

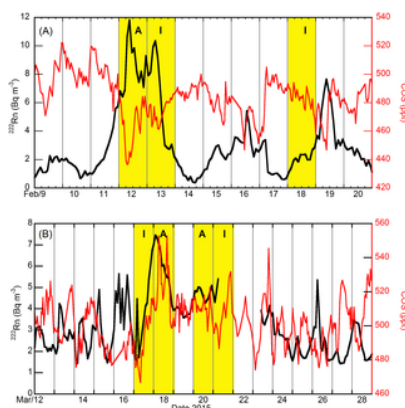


Fig 4. Variations horaires de l'activité du ^{222}Rn et du rapport de mélange COS au site GIF.

(A) Pour février et (B) mars 2015. Les lignes rouge et noire correspondent aux données COS et ^{222}Rn au GIF (7 m), respectivement. Les bandes jaunes correspondent aux épisodes de pollution PM au-dessus des seuils « Informing » ou « Alert » définis par AIRPARIF.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.g004>

La concentration de PM a dépassé le seuil « d'alerte » défini par AIRPARIF le 12 février car des conditions atmosphériques nocturnes et diurnes stables prévalaient ce jour-là, comme le montrent les données sur le radon (Fig 4A). Les améliorations des PM et ^{222}Rn étaient associées à des pertes de COS. Étonnamment, lors d'un autre épisode intense de pollution par les particules qui a eu lieu en mars 2015 et a été décrit en détail dans [14], les deux séries chronologiques, en particulier les 17 et 18 mars, étaient plus en phase (Fig 4B). Une approche similaire a été appliquée à l'hiver 2016 avec les deux instruments COS fonctionnant en parallèle à une distance d'environ deux kilomètres (Fig 5).

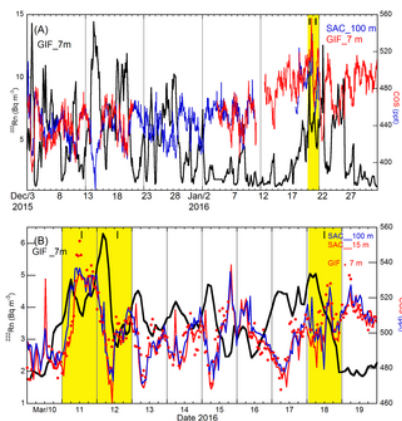


Fig 5. Variations horaires de l'activité ^{222}Rn et du rapport de mélange COS aux sites GIF et SAC.

(A) Pour décembre 2015 - janvier 2016 et (B) mars 2016. Les lignes bleues et noires correspondent aux données COS au SAC (100 m) et aux données ^{222}Rn au GIF (7 m), respectivement. Les données SAC à 15 m ne sont pas présentées car il n'y avait pas de gradient vertical significatif entre 15 m et 100 m. La ligne rouge dans le panneau A et les points rouges dans le panneau B correspondent aux données COS au format GIF. La ligne rouge dans le panneau B correspond aux données COS au SAC (15 m). Les bandes jaunes correspondent aux épisodes de pollution PM au-dessus des seuils « Informing » ou « Alert » définis par AIRPARIF.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.g005>

Bien qu'il y ait eu des lacunes dans les données dans la série chronologique de décembre à janvier, très peu de lacunes subsistaient lorsque les données GIF et SAC étaient combinées. En général, il y avait de petites variations spatiales et une stratification du COS entre les deux sites et le gradient vertical de 93 m, au plus quelques dizaines de ppt (figure 5A). Un seul des nombreux événements d'accumulation de ^{222}Rn en décembre 2015 et janvier 2016 a coïncidé avec une accumulation de COS près de la surface. Cet événement unique a eu lieu les 20 et 21 janvier 2016 lors d'un événement de pollution PM d'intensité moyenne, soit au-dessus du seuil « Inform ». L'enquête de mars 2016 a également été réalisée avec les deux instruments COS fonctionnant en parallèle à une petite séparation (Fig 5B). L'un des trois événements de pollution par particules d'intensité moyenne enregistrés au cours de cette période a coïncidé avec une nette augmentation du COS d'un fond moyen de 485 ppt (données GC, 10 mars) jusqu'à environ 540 ppt (11 mars). La caractérisation de plusieurs dizaines d'événements de pollution PM définis par AIRPARIF sur 4,5 ans et l'application d'une approche multi-traceurs aux sources et puits de COS comme d'ici [10 , 36] seront abordées dans un manuscrit en préparation. Néanmoins, à partir des quatre illustrations fournies dans les figures 4 et 5 il est possible de tirer des conclusions préliminaires sur l'importance des émissions anthropiques de COS dans la région parisienne. En général, un rabattement du COS est observé dans des conditions atmosphériques stables favorables à la survenue d'épisodes de pollution PM en hiver et au printemps. C'est une indication forte que les émissions anthropiques de COS sont compensées par l'absorption naturelle car la juxtaposition de sources anthropiques et de puits naturels au niveau du sol dans la région parisienne permet aux flux d'être transportés et mélangés latéralement dans la couche limite atmosphérique lors des épisodes d'inversion de durée de plusieurs jours. Par conséquent, l'inventaire récent des sources primaires et secondaires de COS anthropique fourni par Zumkehr et al. [9] mérite une révision majeure dans notre région. En effet, une absorption naturelle d'environ $-105 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ serait nécessaire pour compenser les émissions anthropiques totales de COS avancées par [9], soit $98 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, pour obtenir un flux net dans le vent de $-4,0$ à $-8,9 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (S13A Fig). L'origine du moins grand nombre d'événements d'accumulation de COS pendant les épisodes de pollution par les particules soulève des questions. Une analyse préliminaire reposant sur des trajectoires de retour sélectionnées des masses d'air suggère que le COS anthropique est advecté sur la région parisienne lorsque les masses d'air sont tracées à partir de l'est de la France, du Benelux et de l'Allemagne, comme le montre la figure 6B – 6D .

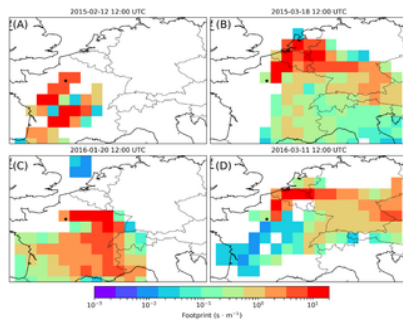


Fig 6. Empreintes sélectionnées de FLEXPART en mode ensemble lors de quatre événements de pollution.

Il s'agit des événements de pollution datés du 12 février 2015 (A), du 18 mars 2015 (B), du 20 janvier 2016 (C) et du 11 mars 2016 (D). Les trajectoires de retour sélectionnées se terminant à GIF à 12h00 UTC, calculées à 100 m agl en utilisant le mode normal d'HYSPLIT, sont présentées à des fins de comparaison dans [S15 - S17 Figs.](#)
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.g006>

En effet, lorsque les empreintes FLEXPART 3 jours en mode ensemble pointent vers le SO et le centre de la France, ainsi que vers la région parisienne elle-même ([Fig 6A](#)), le pic de pollution PM observé le 12 février 2015, s'épuise en COS ([Fig 4A](#)). A noter que contrairement à FLEXPART, HYSPLIT en mode normal finissant le 12 février montre une contribution du secteur Centre-Est de la France ([Fig S15A](#)). Les données montrent que lorsque les empreintes de 3 jours FLEXPART en mode ensemble pointent vers l'Est de la France ([Fig 6C](#)), le Benelux et l'Allemagne ([Fig 6B et 6D](#)), les pics de pollution PM et les augmentations de COS se produisent simultanément (Figs [4B et 5](#)). Cependant, lorsque le transport à distance des émissions anthropiques COS a lieu, le signal COS peut être en retard sur le signal ^{222}Rn plutôt que d'être en phase (figures [4B et 5B](#)) car le COS peut être éliminé pendant le transport par des puits biogéniques au niveau du sol et ^{222}Rn s'accumule de manière concomitante. L'existence d'une différence de phase entre les signaux COS et ^{222}Rn empêche ces événements d'être détectés et quantifiés comme des événements d'émission locale à l'aide du RTM.

Dans leur approche multi-sites de caractérisation de l'épisode de pollution intense par les particules en mars 2015, Petit et al. [[14](#)] ont calculé des grappes de trajectoires HYSPLIT au site d'échantillonnage SIRTA situé à environ 4 km à l'est du site GIF. La trajectoire moyenne associée au premier épisode de pollution, datée du 17 au 18 mars (cf. [Fig 2](#) dans [[14](#)]), montre qu'une masse d'air a été advectée sur la région parisienne à partir du NE (c'est-à-dire l'Allemagne et le Luxembourg). Le deuxième épisode, daté du 20 au 21 mars, était associé à un groupe différent et à une trajectoire moyenne orientée N (c'est-à-dire la mer du Nord et la Belgique côtière, voir aussi [S15B Fig](#)). Par conséquent, les masses d'air continentales advectées au-dessus de la région parisienne à partir du nord-est étaient environ 40 ppt plus riches en COS que les masses d'air advectées du nord.

Les trajectoires vers l'arrière à 100 m au-dessus du sol calculées à l'aide du mode normal de l'HYSPLIT, montrent que le transport des masses d'air échantillonnées le 20 janvier 2016, lorsque les niveaux de COS étaient compris entre 500 et 550 ppt, s'est produit à basse altitude (en dessous d'environ 200 m agl) d'origine orientale, plus précisément du sud de l'Allemagne ([S16 Fig](#)). Les empreintes de 3 jours FLEXPART en mode ensemble pointent vers le centre Est de la France jusqu'à la frontière suisse ([Fig 6C](#)). Le 23 janvier, la masse d'air prélevée au GIF / SAC a été advectée du sud-ouest et est passée au-dessus du nord de l'Espagne et du golfe de Gascogne ([S16 Fig](#)). Il affichait de faibles niveaux de ^{222}Rn ([Fig 5A](#)), signature typique de l'air marin qui n'a pas été en contact étroit avec le sol lors du transport au-dessus de l'ouest de la France ([S16 Fig](#)). La teneur en COS de cette masse d'air marin étant de 500 ± 10 ppt, on peut conclure que l'amélioration du COS de l'air continental pollué par rapport à l'air marin n'a pas dépassé quelques dizaines de ppt lors de cet événement ([Fig 5A](#)). En décembre 2015 et début janvier 2016, cependant, des augmentations de ^{222}Rn de la même ampleur que lors de l'épisode de pollution de fin janvier 2016 ont été associées à des pertes de COS, leurs amplitudes étant comprises entre 30 et 100 ppt ([Fig 5A](#)). Un retour à des conditions d'air continentales plutôt propres a été observé les 24 et 25 janvier. Ainsi, la signature COS de l'air continental pollué par rapport à l'air continental pur à cette période était supérieure à 50 ppt et atteignait jusqu'à 100 ppt.

Le dernier épisode de pollution associé à des améliorations du COS, observé en mars 2016 ([figure 5B](#)), ressemblait beaucoup à celui de mars 2015. Les trajectoires vers l'arrière ([figure 17](#)) et les empreintes ([figure 6D](#)) indiquent que lorsque l'air pollué est provoqué de l'ouest de l'Allemagne et du Benelux sa teneur en COS est de 50 à 60 ppt supérieure à celle de l'air marin.

Cela pose la question du déploiement de stations de surveillance du COS atmosphérique en Europe pour l'application du cycle du carbone. Un déplacement vers l'Est serait nécessaire pour réduire l'influence marine et augmenter celle de la végétation, mais les sites situés plus à l'intérieur des terres (par exemple en Allemagne et en Europe centrale) seraient probablement plus touchés par les émissions biogéniques et anthropiques, en particulier pendant l'été. Il convient de rappeler que des influences anthropiques ont également été signalées en juin 2013 à l'Observatoire de Haute Provence, site rural du sud de la France [[16](#)]. Pour guider la décision sur le lieu d'installation de nouvelles stations de surveillance COS en Europe pour l'application du cycle du carbone, nous soulignons la nécessité (1) de mettre à jour l'inventaire des sources de COS anthropiques primaires et secondaires, (2) d'améliorer notre compréhension des émissions biogènes estivales et (3) d'évaluer l'empreinte des stations avant le déploiement des instruments COS.

Conclusions

Une série chronologique de quatre ans et demi de concentrations et de flux de COS atmosphériques près de la surface calculés pour des situations nocturnes de faible hauteur de couche limite à l'aide de mesures de Radon-222 est fournie. Il existe des preuves irréfutables que les flux anthropiques de la région parisienne contribuent beaucoup moins à la variation du COS dans la couche limite que les flux biogéniques. La région parisienne reste un puits net de COS même lors d'épisodes de pollution hivernale persistante, car les sources anthropiques les plus proches de ce gaz sont localisées dans l'est de la France, l'Allemagne et le Benelux. En ce sens, on peut conclure que le récent inventaire mondial quadrillé des émissions anthropiques de COS [[9](#)] n'est que partiellement correcte dans la représentation de ces sources. Dans la région de Gif-sur-Yvette, l'absorption nette nocturne de ce gaz reste importante toute l'année sauf à la fin du printemps et au début de l'été où l'on observe un glissement de puits à source dont l'origine reste à élucider.

Renseignements à l'appui

S1 Fig. Précision et répétabilité à long terme sur 4,5 ans pour le COS atmosphérique.

Le cylindre à air comprimé, préparé et certifié par NOAA-ESRL, a été analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection PFPD. Le CPG a été étalonné à l'aide d'un gaz d'étalonnage acheté chez Air Products. Le LTR exprimé ici comme l'écart-type de la moyenne de 96 déterminations sur 4,5 ans est de 8,6 ppt. D'octobre 2018 à mars 2019, le cylindre n'a pas été utilisé pour augmenter sa durée de vie.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s001>

(PDF)

S2 Fig. Exemples de variations sur 24 heures du rapport de mélange COS et de l'activité ²²²Rn en avril 2015 (A) et juillet 2016 (B).

La durée de la nuit explique pourquoi la bande grise est plus étroite en été qu'au printemps. Des conditions plus sèches expliquent pourquoi les taux d'expiration du ²²²Rn du sol sont plus élevés en été qu'au printemps. Les barres horizontales bleues indiquent que ²²²Rn est mesuré par incréments de deux heures et que les données correspondantes sont rapportées au début de l'intervalle de deux heures. Les données entre parenthèses rouges ont été moyennées et la pente de régression linéaire pendant l'inversion nocturne a été calculée (n = 6 au printemps, n = 5 en été). L'heure est UTC.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s002>

(PDF)

S3 Fig. Répétabilité de mesure continue (CMR) du mini-QCL.

Le CMR a été évalué à l'aide d'un réservoir de gaz cible unique rempli d'air naturel sec mesuré en continu sur des périodes d'au moins 19 h (panneaux supérieurs montrant les variations temporelles du rapport de mélange COS et de l'intensité de la lumière laser), sans (colonne de gauche) et avec (droite colonne) mesures du spectre de l'air «zéro». Dans ce dernier cas, de l'azote de haute pureté est passé à travers la cellule toutes les 20 minutes pendant 1 minute à 500 ml / min. Les panneaux inférieurs présentent l'écart de Allan respectif de 1 s à 2,10⁴ s en moyenne (échelle logarithmique).

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s003>

(PDF)

S4 Fig. Temps de stabilisation.

C'est le temps nécessaire pour atteindre la valeur finale (calculée sur les 5 dernières minutes d'une analyse) à partir du test CMR avec des mesures de spectre de l'air «nulle» (voir S3 Fig, panneau supérieur droit). Le temps de stabilisation est en moyenne sur 25 injections à partir d'un cylindre. La stabilité de la pression et de la température de la cellule est également représentée.

Caractéristiques de la cellule: cellule multi-passes de 76 m, 500 ml de volume de cellule, 40 torrs de pression cellulaire.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s004>

(PDF)

S5 Fig. Évaluation de la répétabilité à court terme (STR).

Nous évaluons la capacité du mini-QCL à toujours atteindre la même valeur pour un gaz cible lorsqu'il est alterné avec un échantillon différent, de l'azote de haute pureté injecté pendant 1 min dans ce cas. Le gaz cible a été mesuré 19 fois et les 4 premières minutes de chaque injection ont été rejetées pour tenir compte de la stabilisation. STR est le SD de 19 injections consécutives. STR = 3,6 ppt. L'amplitude crête à crête est de 13,6 ppt.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s005>

(PDF)

S6 Fig. Répétabilité à long terme (LTR).

Il quantifie la stabilité du mini-QCL sur environ un mois. Un gaz cible a été mesuré une fois par jour en alternance avec des mesures de l'air ambiant. Les 10 dernières minutes de chaque injection de 20 min ont été prises en compte pour le calcul de la moyenne. Des données calibrées sont nécessaires pour l'évaluation du LTR. LTR = 5,1 ppt. L'amplitude crête à crête est de 20,7 ppt.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s006>

(PDF)

S7 Fig. Test de dépendance à la température.

La sensibilité du mini-QCL aux grandes variations de température ambiante (20,7 à 32,5 ° C) est évaluée. Le panneau supérieur présente les séries temporelles de concentration (noir, moyennes sur 1 min), la température ambiante dans le laboratoire (bleu) et la température dans la cellule (rouge). Les données sont exprimées en écarts par rapport à la moyenne quotidienne. La température dans la cellule a été multipliée par 10 pour rendre les variations visibles à la même échelle que la température ambiante (axe droit). La concentration de COS est tracée par rapport à la température de la cellule dans le panneau inférieur. Les grandes variations de COS (environ 80 ppt crête à crête) ne peuvent pas être corrigées pour les changements de Tcell.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s007>

(PDF)

S8 Fig. Sensibilité à la vapeur d'eau du mini-QCL pour les données COS déjà corrigées à l'eau.

Toutes les données ont été moyennées sur 1 min. Le banc d'humidification est composé d'un régulateur de débit massique thermique (F-201CV, Bronkhorst), pour réguler le débit d'un réservoir rempli d'air naturel sec, d'un régulateur de débit massique liquide (Mini Cori-Flow M12, Bronkhorst), pour réguler la quantité d'eau Milli-Q injectée dans la ligne d'échantillonnage, et un mélangeur évaporateur contrôlé (Bronkhorst) pour humidifier le gaz cible en évaporant l'eau à 40 ° C tout en la mélangeant avec le gaz.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s008>

(PDF)

S9 Fig. Évaluation de la linéarité du mini-QCL (1).

Comparaisons des mesures de l'air ambiant à Gif-sur-Yvette (mai 2015). Après correction de l'eau, les mesures mini-QCL ont été moyennées sur 5 min pour permettre des comparaisons significatives avec des mesures discrètes GC. Le panneau inférieur montre la régression linéaire entre les deux ensembles de données. L'ordonnée (4 ppt) n'est pas significative au niveau de 5% et l'intervalle de confiance à 95% de la pente est de 0,88 à 0,95.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s009>

(PDF)

S10 Fig. Évaluation de la linéarité du mini-QCL (2).

Réalisé à l'aide de trois cylindres à air comprimé, un seul étant traité Aculife (NOAA-ESRL, analyse GC-MS 448,6 ± 0,2 ppt, analyse GC-PFPD 452,3 ± 7,0 ppt). La teneur en COS des cylindres en aluminium non traités était de 526,7 ± 2,2 ppt et de 729,6 ± 11,3 ppt (analyses GC-PFPD). Les barres d'erreurs sont 1 SD de XX min et les répliques XY d'air comprimé mesurées par mini-

QCL et GC, respectivement.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s010>
(PDF)

S11 Fig. Répétabilité à long terme (LTR) du mini-QCL sur environ 7 mois.

Un gaz cible a été mesuré une fois par jour en alternance avec des mesures de l'air ambiant et du gaz d'étalonnage (toutes les 10 heures dans ce dernier cas). Les 10 dernières minutes de chaque injection de 20 min ont été prises en compte pour le calcul de la moyenne. Les données ont été étalonnées comme décrit dans le texte (par exemple $[\text{COS}]_{\text{cible finale}} = 1,0547 [\text{COS}]_{\text{sec}} + B$, avec $B = [\text{COS}]_{\text{certifié}} - 1,0547 [\text{COS}]_{\text{brut}}$ et $[\text{COS}]_{\text{certifié}} = 526,7 \pm 2,2$ ppt (gaz sec)). Le gaz cible a été analysé par GC-PFPD au début et à la fin de l'enquête (points rouges), et en mars 2017 également ($744,9 \pm 7,6$ ppt). Cela démontre que le COS peut être conservateur pendant au moins 16 mois également dans les bouteilles en aluminium non traitées. L'échec de l'ordinateur mini-QCL est responsable du manque de données en juin-juillet 2016.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s011>
(PDF)

S12 Fig. Evaluation de l'empreinte nocturne de la station GIF.

(A) Histogramme et (B) statistiques de base (médiane, quartiles supérieur et inférieur, valeurs aberrantes) de la vitesse du vent nocturne (22h-4h UTC) (mesurée à 10 m de hauteur) correspondant aux taux de change COS calculés à l'aide de la méthode Radon Tracer (n = 277).

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s012>
(PDF)

S13 Fig. Distribution statistique des flux nets de COS à Gif-sur-Yvette.

(A) Taux de production et d'utilisation. (B) Les taux nets d'absorption de COS triés en gros selon les saisons sont codés par couleur comme suit: vert (printemps-été), jaune (automne) et blanc (hiver). Les 10e, 25e, 50e, médian, 75e et 90e percentiles ont été utilisés. Les cercles correspondent aux valeurs aberrantes. Jusqu'à ce que les données sur le radon pour 2019 soient validées, ici la période de préoccupation s'étend d'août 2014 à décembre 2018.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s013>
(PDF)

S14 Fig. Variations annuelles des roses des vents sur le site GIF.

La période préoccupante va du 15 juin au 15 juillet lorsque des augmentations nocturnes du radon et du COS ont été observées. La vitesse et la direction du vent ont été enregistrées à 10 m de hauteur.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s014>
(PDF)

S15 Fig. Trajectoires vers l'arrière (3 jours) se terminant à GIF.

Calculé à 12h00 UTC, 100 m agl, en utilisant le mode normal d'HYSPLIT et les données météorologiques GDAS1. Se terminant le (A) 14 février et (B) le 22 mars 2015.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s015>
(PDF)

S16 Fig. Trajectoires vers l'arrière (3 jours) se terminant à GIF.

Calculé à 12h00 UTC, 100 m agl, en utilisant le mode normal d'HYSPLIT et les données météorologiques GDAS1. Se terminant le 24 janvier 2016.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s016>
(PDF)

S17 Fig. Trajectoires vers l'arrière (3 jours) se terminant à GIF.

Calculé à 12h00 UTC, 100 m agl, en utilisant le mode normal d'HYSPLIT et les données météorologiques GDAS1. Se terminant le (A, B) 14 et 19 mars 2016, respectivement.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228419.s017>
(PDF)

Remerciements

SB et BL expriment leurs remerciements particuliers à Mark Zahniser d'Aerodyne Research pour son soutien inconditionnel et enthousiaste lors de l'exploitation du mini-QCL.

Références

1. Launois T, Peylin P, Belviso S, Pouliet B. Un nouveau modèle du cycle biogéochimique mondial du sulfure de carbonyle - Partie 2: Utilisation du sulfure de carbonyle pour contraindre la productivité primaire dans les modèles de végétation actuels, chimie et physique atmosphériques. 2015; 15.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
2. Seibt U, Kesselmeier J, Sandoval-Soto L, Kuhn U, Berry JA. Une analyse cinétique de l'absorption de COS par les feuilles et sa relation avec la transpiration, la photosynthèse et le fractionnement des isotopes du carbone. *Biogéosciences*. 2010; sept.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
3. Wohlfahrt G, Brillli F, Hörtnagl L, Xu X, Bingemer H, Hansel A, et al. Le sulfure de carbonyle (COS) comme traceur pour la photosynthèse de la canopée, la transpiration et la conductance stomatique: potentiel et limites. *Cellule végétale et environnement*. 2012; 35. pmid: 22017586
[Voir l'article](#) • [PubMed / NCBI](#) • [Google Scholar](#)
4. Stimler K, Montzka SA, Berry JA, Rudich Y, Yakir D. Relations entre le sulfure de carbonyle (COS) et le CO2 pendant l'échange de gaz foliaire. *Nouveau phytologue*. 2010; 186. pmid: 20298480
[Voir l'article](#) • [PubMed / NCBI](#) • [Google Scholar](#)
5. Asaf D, Rotenberg E, Tatarinov F, Dicken U, Montzka SA, Yakir D. La photosynthèse de l'écosystème déduite des mesures du flux de sulfure de carbonyle. *Géoscience de la nature*. 2013; 6.

[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)

6. Montzka S, Calvert P, Hall B, Elkins J, Conway T, Tans P, et al. Sur la distribution mondiale, la saisonnalité et le budget du sulfure de carbone atmosphérique (COS) et certaines similitudes avec le CO₂. *Journal de recherche géophysique*. 2007; 112, D09302.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
- sept. Campbell JE, Kesselmeier J, Yakir D, Berry JA, Peylin P, Belviso S, et al. Évaluer un nouvel indice sur la quantité de carbone absorbée par les plantes. *Eos*. 2017; 98.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
8. Whelan ME, Lennartz ST, Gimeno TE, Wehr R, Wohlfahrt G, Wang Y, et al. Revues et synthèses: le sulfure de carbone comme traceur multi-échelle pour les cycles du carbone et de l'eau. *Biogéosciences*. 2018.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
9. Zumkehr A, Hilton TW, Whelan M, Smith S, Kuai L, Worden J, et al. Inventaire mondial quadrillé des émissions anthropiques de sulfure de carbone. *Environnement atmosphérique*. 2018; 183.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
- dix. Belviso S, Schmidt M, Yver C, Ramonet M, Gros V, Launois T. Fortes similitudes entre les vitesses de dépôt nocturne du sulfure de carbone et de l'hydrogène moléculaire déduites d'observations atmosphériques semi-continues à Gif-sur-Yvette, région parisienne. *Tellus B*. 2013; 65, 20719.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
11. Yver C., Schmidt M, Bousquet P, Zahorowski W, Ramonet M. Estimation de l'absorption d'hydrogène moléculaire dans le sol et des émissions du trafic sur un site périurbain près de Paris par des mesures semi-continues d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de radon-222. *Journal Geophysical Research: Atmosphères*. 2009; 114, D18304.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
12. Lopez M, Schmidt M, Yver C, Messenger C, Worthy D, Kazan V, et al. Variation saisonnière des émissions de N₂O en France déduite des mesures atmosphériques de N₂O et de Rn-222. *Journal of Geophysical Research: Atmosphères*. 2012; 117, D14103.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
13. Kooijmans LMJ, Uitslag NAM, Zahniser MS, Nelson DD, Montzka SA, Chen H. Mesures de concentration atmosphérique continues et de haute précision de COS, CO₂, CO et H₂O à l'aide d'un spectromètre laser à cascade quantique (QCLS). *Techniques de mesure atmosphérique*. 2016; 9.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
14. Petit JE, Amodeo T, Meleux F, Bessagnet B, Menut L, Grenier D, et al. Caractérisation d'un épisode intense de pollution PM en mars 2015 en France à partir d'une approche multi-sites et de données quasi temps réel: climatologie, variabilités, origines géographiques et évaluation du modèle. *Environnement atmosphérique*. 2017; 155.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
15. Groupe de travail IUSS WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, mise à jour 2015. Système international de classification des sols pour nommer les sols et créer des légendes pour les cartes des sols. *Rapports mondiaux sur les ressources en sols*. 2015; 106.
16. Belviso S, Reiter IM, Loubet B, Gros V, Lathière J, Montagne D, et al. Une approche descendante de l'échange de sulfure de carbone de surface par un écosystème de forêt de chênes méditerranéens dans le sud de la France. *Chimie et physique atmosphériques*. 2016; 16, 14909-14923.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
17. Pal S, Lopez M, Schmidt M, Ramonet M, Gibert F, Xueref-Remy I, et al. Etude de la variabilité de la profondeur de la couche limite atmosphérique et de son impact sur la concentration de 222-Rn sur un site rural en France. *Journal of Geophysical Research: Atmosphères*. 2015; 120.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
18. Whittlestone S, Zahorowski W. Détecteurs de radon de base pour utilisation à bord: développement et déploiement dans la première expérience de caractérisation des aérosols (ACE 1). *Journal de recherche géophysique*. 1998; 103, 16743–16751.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
19. Yver Kwok C, Laurent O, Guemri A, Philippon C, Wastine B, Rella CW, et al. Test complet en laboratoire et sur le terrain des analyseurs de spectroscopie à cavité annulaire mesurant H₂O, CO₂, CH₄ et CO. *Techniques de mesure atmosphérique*. 2015; 8.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
20. Lebegue B, Schmidt M, Ramonet M, Wastine B, Yver Kwok C, Laurent O, et al. Comparaison d'analyseurs d'oxyde nitreux (N₂O) pour des mesures de haute précision des fractions molaires atmosphériques. *Techniques de mesure atmosphérique*. 2016; 9.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
21. Stein AF, Draxler RR, Rolph GD, Stunder BJB, Cohen MD, Ngan F. Système de modélisation du transport et de la dispersion atmosphérique HYSPLIT de la NOAA. *Bulletin de l'American Meteorological Society*. 2015.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
22. Stohl A, Forster C, Frank A, Seibert P, Wotawa G. Note technique: Le modèle de dispersion des particules lagrangiennes FLEXPART version 6.2. *Chimie et physique atmosphériques*. 2005; 5.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
23. Owens RG, Hewson TD. Guide de l'utilisateur prévisions ECMWF. *Lecture: ECMWF*. 2018.

[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)

24. Commane R, Meredith LK, Baker IT, Berry JA, Munger JW, Montzka SA, et al. Flux saisonniers de sulfure de carbonyle dans une forêt de moyenne latitude. Actes de l'Académie nationale des sciences. 2015; 112. pmid: 26578759
[Voir l'article](#) • [PubMed / NCBI](#) • [Google Scholar](#)
25. Kooijmans LMJ, Maseyk K, Seibt U, Sun W, Vesala T, Mammarella I, et al. L'absorption de la canopée domine les flux nocturnes de sulfure de carbonyle dans une forêt boréale, la chimie et la physique atmosphériques. 2017; 17.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
26. Kuhn U, Ammann C, Wolf A, Meixner FX, Andreae MO, Kesselmeier J. Échange de sulfure de carbonyle à l'échelle de l'écosystème: le sol représente un puits dominant pour le COS atmosphérique. 1999; 33, 995-1008
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
27. Berkelhammer M, Asaf D, Still C, Montzka S, Noone D, Gupta M, et al. Contraindre les flux de carbone de surface à l'aide de mesures in situ du sulfure de carbonyle et du dioxyde de carbone. Cycles biogéochimiques mondiaux. 2014; 28.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
28. Kaisermann A, Ogée J, Sauze J, Wohl S, Jones SP, Gutierrez A, et al. Démêler les taux de production et de consommation de sulfure de carbonyle (COS) et leur dépendance aux propriétés du sol à travers les biomes et les types d'utilisation des terres. Chimie et physique atmosphériques. 2018; 18.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
29. Billesbach DP, Berry JA, Seibt U, Maseyk K, Torn MS, Fischer ML, et al. Mesures de covariance des tourbillons pendant la saison de croissance des flux de sulfure de carbonyle et de CO₂: relations COS et CO₂ dans le blé d'hiver des Grandes Plaines du Sud. Météorologie agricole et forestière. 2014; 184.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
30. Maseyk K, Berry JA, Billesbach D, Campbell JE, Torn MS, Zahniser M, et al. Sources et puits de sulfure de carbonyle dans un champ agricole dans le sud des grandes plaines, Actes de l'Académie nationale des sciences. 2014; 111.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
31. Whelan ME, Hilton TW, Berry JA, Berkelhammer M, Desai AR, Campbell JE. Échange de sulfure de carbonyle dans les sols pour de meilleures estimations de l'absorption de carbone dans les écosystèmes, Physique de la chimie atmosphérique. 2016; 16.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
32. Kitz F, Gerdel K, Hammerle A, Laterza T, Spielmann FM, Wohlfahrt G. Échange in situ de COS de sol d'une prairie de montagne tempérée sous simulation de sécheresse. Oecologia. 2017; 183. pmid: 28070699
[Voir l'article](#) • [PubMed / NCBI](#) • [Google Scholar](#)
33. Meredith LK, Boye K, Youngerman C, Whelan M, Ogée J, Sauze J, et al. Mécanismes biologiques et abiotiques couplés entraînant la production de sulfure de carbonyle dans les sols. Systèmes de sol. 2018; 2, 37.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
34. Bunk R, Behrendt T, Yi Z, Andreae MO, Kesselmeier J. Échange de sulfure de carbonyle (OCS) entre les sols et l'atmosphère sous diverses concentrations de CO₂. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences. 2017; 122.
[Voir l'article](#) • [Google Scholar](#)
35. Bloem E, Haneklaus S, Kesselmeier J, Schnug E. La fertilisation au soufre et les infections fongiques affectent l'échange de H₂S et COS des cultures agricoles. Journal de chimie agricole et alimentaire. 2012; 60. pmid: 22812725
[Voir l'article](#) • [PubMed / NCBI](#) • [Google Scholar](#)
36. Mallik C, Chandra N, Venkataramani S, Lal S. Variabilité du sulfure de carbonyle atmosphérique dans un site urbain semi-aride de l'ouest de l'Inde. Science de l'environnement total. 2016; 551–552. pmid: 26907740
[Voir l'article](#) • [PubMed / NCBI](#) • [Google Scholar](#)