



HAL
open science

Les aérosols:émissions, formation d'aérosols organiques secondaires, transport longue distance- Zoom sur les aérosols carbonés en Europe -

Bruno Guillaume

► **To cite this version:**

Bruno Guillaume. Les aérosols:émissions, formation d'aérosols organiques secondaires, transport longue distance- Zoom sur les aérosols carbonés en Europe -. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00145318

HAL Id: tel-00145318

<https://theses.hal.science/tel-00145318v1>

Submitted on 9 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER

Spécialité : Océan, Atmosphère et Environnement

THESE

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE III

Discipline : Physique et Chimie de l'Atmosphère

présentée et soutenue

par

Bruno GUILLAUME

le 26 Janvier 2006

Titre :

Les aérosols:
émissions,
formation d'aérosols organiques secondaires,
transport longue distance
- Zoom sur les aérosols carbonés en Europe -

Directrice de thèse :

Mme Catherine LIOUSSE Chargée de Recherche, CNRS

JURY

Mr Robert ROSSET
Mr Robert VAUTARD
Mme Claire GRANIER
Mr Peter VAN VELTHOVEN
Mr Bertrand BESSAGNET
Mme Nathalie POISSON

Professeur, UPS, LA
Directeur de Recherche, CNRS
Directrice de Recherche, CNRS
Doctor, KNMI (Hollande)
Ingénieur de Recherche, INERIS
Ingénieur de Recherche, ADEME

Laboratoire d'Aérodologie - UMR 5560 - 14, avenue Edouard Belin, 31400 TOULOUSE

REMERCIEMENTS

Cette thèse commencée en janvier 2004 n'aurait pas du tout eu la même saveur sans ma directrice de thèse *Cathy Liousse*. Je tiens à remercier sa détermination, son côté « Madame 100000 Volts » en parfait contraste avec une patience étonnante, antinomie qui s'explique tout simplement par sa grande passion pour son travail de recherche sur les aérosols, passion qu'elle m'a véritablement communiquée. De plus, elle a toujours été à l'écoute de mes initiatives quant à l'orientation de mon travail et m'a également permis de travailler en parfaite autonomie. Merci également à *Cathy* pour les missions partagées et sa grande capacité d'écoute.

Ce travail n'aurait vraiment pas été le même non plus sans *Robert Rosset*, quelque part un peu mon second directeur de thèse, « virtuel car émérite mais néanmoins actif » comme il se plaît lui-même à se définir avec une modestie qui masque la réalité d'un travail considérable effectué au côté de *Cathy*. Bien sûr, un grand merci à *Robert* pour les missions partagées en Europe (de Vienne à Utrecht), pour sa grande sympathie et pour les nombreux moments de vie partagés. Comment ne pas être gagné par le côté passionnant de mon travail de recherche avec deux personnes telles que *Cathy* et *Robert* ?

Je tiens également à remercier les autres membres du jury de ma thèse tout d'abord pour l'évaluation du travail réalisé : *Nathalie Poisson*, *Claire Granier*, *Bertrand Bessagnet*, *Robert Vautard* et *Peter Van Velthoven*. J'ajouterai que je remercie également ces personnes individuellement à un autre titre : *Robert Vautard*, en me suggérant de m'adresser à *Cathy Liousse*, est à l'origine de ma venue au Laboratoire d'Aérodologie. *Nathalie Poisson*, en représentante de l'ADEME, a soutenu cette thèse financièrement, de même que *Bertrand Bessagnet*, représentant de l'INERIS. Je remercie également Bertrand pour ses suggestions et nos discussions très fécondes sur la modélisation des aérosols. *Peter Van Velthoven* a mis à ma disposition le modèle atmosphérique qui a servi de base à mon travail. Un grand merci encore à *Claire Granier* pour les discussions que nous avons pu avoir sur les inventaires d'émissions. Non présents officiellement dans mon jury mais qui doivent y être inclus, je remercie également *Hélène Cachier* pour ce que j'ai appris auprès d'elle sur les mesures d'aérosols et *Christian Seigneur* qui a mis à ma disposition un code de calcul aérosol particulièrement novateur.

Je remercie également le Laboratoire d'Aérodologie et l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP) pour m'avoir accueilli durant cette thèse, d'abord en la personne de l'ancien directeur du Labo *Robert Delmas*, de son directeur actuel *Frank Roux* et également du directeur de l'OMP *Bernard Dupré*. Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du Labo qui contribuent à faire qu'il fait si bon vivre dans les locaux au 14, avenue E. Belin. Je remercie en particulier le service informatique du Labo pour les conseils et la qualité du matériel qu'ils ont mis à ma disposition pour réaliser ma thèse, et tout particulièrement *Laurent Cabanas* pour nos discussions philosophiques sur la mise en place des bases de données, *Jérémy Leclercq*, *Didier Gazen* (et son ex-monocycle) et *Juan Escobar* (on ne compte plus les « Allo Didier/Juan ? J'ai un problème... » !) et *Serge Prieur*. Un grand merci également à l'ensemble de l'équipe EDI (*Cathy*, *Robert*, *Véro*, *Dominique*, *Corine(x2)*, *Eric(x2)*, *Pierre*, *Marc*, *Fabien* (el hombre), *Konaré*, *Agathe*, *Céline* et les autres) pour maintenir un grand dynamisme et une bonne ambiance, et enfin merci aussi à *Fabrice Gangneron*, pour son aide sur la réparation difficile du compteur de particules pour la campagne de mesures Athènes 2004 et pour nos discussions de travail, de jardin (« Silence ça pousse ! ») et de thèses respectives (atmosphère et socio-économie) et également à *Nicolas Filatoff* du SHOM pour nos nombreux échanges sur les codes parallèles.

En dehors de toute activité au Labo, mon plus grand merci va à ma douce Nathalie (3 ½ ans de bonheur) pour son grand soutien quotidien et sa grande patience (ma tête dans les nuages à supporter tous les jours !); 3 années de soupe aux particules, ça frise l'indigestion, pauvre cœur ! Surtout à replacer dans les discussions de SAMU ou de bloc opératoire, pas évident ! Merci aussi de tout cœur à toute ma famille pour leur plus grand soutien durant ces trois années: *papa, maman, Josette, Françoise, André, Jean-François et bien sûr à Ishabel et Reynie*. Et bien sûr, je remercie aussi les amis toulousains : *Pierrot, Maïté, Corine et Manu, Mounir, Isa, Christophe et Laurence, Maro et Jean-Claude*.

RESUME

On regroupe sous le nom d' « aérosols carbonés » deux espèces chimiques différentes : le « carbone suie » (« Black Carbon » BC) et le carbone organique (« Organic Carbon » OC). BC est intégralement émis par les sources de combustion tandis que OC comporte à la fois une partie émise (OC primaire, OCp) et une partie formée secondairement par photochimie dans l'atmosphère (aérosols organiques secondaires, SOA). La complexité de ce type d'aérosols n'est aujourd'hui que peu représentée dans les modèles existants. On relève deux sources principales d'incertitude dans l'étude de l'impact climatique des aérosols carbonés. La première porte sur les inventaires d'émissions, la deuxième sur la modélisation complexe de leur évolution dans l'atmosphère (transport, interactions gaz-particules, dépôts sec et humide). Dans le contexte de ma thèse réalisée au Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse (LA), j'ai pris en compte cette complexité en développant un inventaire d'émissions d'aérosols carbonés sur l'Europe mais aussi un nouvel outil de modélisation 3D à l'échelle globale. Stratégiquement, mon travail s'articule en cinq étapes:

- une meilleure caractérisation des inventaires d'émissions de BC et OCp, en développant un nouvel inventaire des sources principales que sont les combustions de fuels fossiles et de biofuels (secteur industriel, secteur domestique, trafic). Cet inventaire, de résolution 25kmx25km, fournit les émissions de BC et OCp pour 1995,2000,2005,2010 et comporte deux zooms régionaux : sur la France à la résolution 10kmx10km et sur la région de la campagne Escompte à la résolution 1kmx1km,
- le développement d'un nouvel outil de modélisation globale de BC et OC (primaire et secondaire) par couplage du module d'aérosol ORISAM (module sectionnel) (LA/INERIS/ADEME) avec le modèle global de chimie-transport TM4 (collaboration LA/KNMI), qui permet à la fois la prise en compte d'une distribution des aérosols suivant 8 classes de taille (0.04µm-10 µm) et la prise en compte d'une composition chimique détaillée des aérosols (BC et OCp constituant le noyau de la particule sur lequel condensent plus de 6 réactifs chimiques organiques/inorganiques),
- des simulations avec ce nouveau modèle global baptisé ORISAM-TM4, des confrontations de résultats avec les mesures de BC et OC et l'étude du transport longue distance des aérosols,
- des tests de sensibilité sur la formation des aérosols organiques secondaires (SOA) portant sur différentes familles de composés organiques volatils (COV) précurseurs de SOA et portant également sur l'hygroscopicité des SOA (caractère hydrophile/hydrophobe),
- enfin, j'ai couplé ce nouvel outil ORISAM-TM4 à un module radiatif pour déterminer les propriétés optiques des aérosols (épaisseur optique, albédo de simple diffusion) en mélange interne à l'échelle globale.

ACRONYMES

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.
AEC	Module d'aérosols calculant l'équilibre thermodynamique d'aérosols incluant des espèces organiques hydrophiles/hydrophobes en interactions avec des espèces inorganiques (Pun et al., 2005).
AIRMARAIX	Association de Qualité de l'Air de Marseille et Aix-en-Provence (Marseille).
BC	(Black Carbon) Carbone suie.
CAPEDB	(Carbonaceous Aerosol Particle Emission DataBase) Base de données d'inventaires d'aérosols carbonés Européen, national et régional.
CEPMEIP	(Co-ordinated European Programme on Particulate Matter Emission Inventories, Projections and Guidance) Ce programme fournit un inventaire de particules totales (PM), sans distinction des espèces chimiques.
CETE	Centres d'Etudes Techniques et de l'Equipement. Nous avons été en collaboration au cours de cette thèse avec les CETE de Lille et de Lyon.
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (Paris).
CORINE	(Coordination de l'information sur l'environnement). La base de données Corine Land Cover représente l'occupation du sol européen.
COV	Composés Organiques Volatils.
DVODE	(Variable-coefficient Ordinary Differential Equation Solver) Solver d'équations différentielles non-linéaires.
IEA	International Energy Agency (Paris).
IFEN	Institut Français de l'Environnement (Orléans).
INERIS	Institut National d'Etudes des Risques Industriels.
ISORROPIA	Ce modèle calcule la composition dans les phases liquide/solide/gaz d'un aérosol inorganique constitué d'eau, de sulfates, de nitrates, d'ammonium, de chlore et de sodium (Nenes et al., 1998).
LA	Laboratoire d'Aérodologie (Toulouse).
LPCA	Laboratoire de PhysicoChimie de l'Atmosphère (Dunkerque).

OC	(Organic Carbon) Carbone Organique.
OCp	Carbone Organique primaire.
ORISAM	Organic and Inorganic Spectral Aerosol Module.
ORISAM-TM4	Couplage du module d'aérosol ORISAM an modèle de chimie-transport TM4.
ORISAM-TM4GP	Version d'ORISAM-TM4 dans laquelle le traitement du transfert entre gaz et particules est amélioré
QSSA	(Quasi Steady-State Approximation) Cette approximation quasi-stationnaire donne son nom à un solveur d'équations différentielles.
RAD	(Radiative Module) Module de calcul de propriétés optiques en mélange interne (Mallet et al., 2005).
SOA	(Secondary Organic Aerosols) Aérosols Organiques Secondaires.
TM4	Modèle de chimie-transport (Van Velthoven et al., 1996).
TNO	The Netherlands Organization (Utrecht, Pays-Bas).
TWOSTEP	Solveur d'équations différentielles non-linéaires (Verwer. and Simpson, 1995).

PLAN DU DOCUMENT

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE 1 : AEROSOLS ET AEROSOLS CARBONES	9
CHAPITRE 2 : SOURCES PRIMAIRES DE PARTICULES : DEVELOPPEMENTS SUR LES INVENTAIRES D'EMISSIONS BC ET OC – FOCUS EUROPE	53
CHAPITRE 3 : ORISAM-TM4 : NOUVEAU MODELE GLOBAL D'AEROSOLS	111
CHAPITRE 4 : RESULTATS DES SIMULATIONS AVEC LE MODELE ORISAM-TM4 (VERSIONS ORISAM ET ORISAMGP) INCORPORANT LE NOUVEL INVENTAIRE EUROPEEN : ZOOM SUR BC ET OC	183
CHAPITRE 5 : ANALYSES DE SENSIBILITE AVEC ORISAM-TM4GP	225
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	245
REFERENCES	251
ANNEXE A	267
ANNEXE B	277

Introduction générale

Pollution atmosphérique multi-échelles

L'atmosphère est un système complexe qui agit comme un véritable mélangeur d'espèces chimiques. La compréhension de ce système est cruciale pour mieux réagir face aux menaces que constitue la pollution atmosphérique contre notre environnement. La notion d'environnement désigne l'ensemble des systèmes naturels où évoluent les organismes vivants. L'atmosphère véhicule aussi bien des espèces vitales que des espèces dangereuses, voire délétères pour les organismes vivants.

On distingue la pollution photochimique et la pollution particulaire, la pollution photochimique concernant essentiellement l'ozone et le dioxyde de soufre (SO₂), tandis que la pollution particulaire concerne les sulfates, nitrates, ammonium, particules carbonées, fumées noires, et les poussières industrielles et urbaines.

La pollution atmosphérique d'origine naturelle a occasionné par le passé des dégâts importants sur la santé des êtres vivants, comme lors de l'éruption du volcan Laki (Islande) 1783 où la population islandaise, à l'époque peu nombreuse, fut durement éprouvée : sa mortalité augmenta de 2% entre 1783 et 1786 à cause d'une terrible famine, connue dans l'histoire islandaise sous la dénomination de « famine de la brume », également à cause des épidémies qui suivirent l'éruption volcanique. L'effet climatique de la pollution du Laki se manifesta également par l'apparition d'un assombrissement important de l'atmosphère par les poussières volcaniques, ce qui fut également le cas pour de nombreuses autres éruptions volcaniques majeures (Pinatubo en 1991 ; Krakatau en 1883 ; Tambora en 1815 ; etc.). En Ecosse, l'année du Laki fut qualifié d' « année des cendres ». Les poussières volcaniques et les gaz causèrent une brume bleuâtre qui s'étendit, durant l'été et l'automne 1783, sur la plus grande partie de l'Europe.

La pollution atmosphérique d'origine humaine augmente fortement après la Révolution Industrielle comme le montrent de nombreuses études sur des carottes glaciaires permettant de remonter à la pollution de l'ère préindustrielle (ex. concentrations de sulfates et de nitrate sur le dernier millénaire obtenues par analyses de données collectées à Summit (Groënland) par Mayewski et al. (1986, 1990)).

La première démonstration scientifique du caractère délétère de la pollution atmosphérique d'origine anthropique a eu lieu en décembre 1930, dans la vallée de la Meuse (Belgique) (Firket, 1931) lorsqu'un nuage de pollution causa la mort de 65 personnes. Les mécanismes de « smog hivernal » à l'origine de cette pollution, inversion de température et brûlage massif de charbon pour le chauffage, furent identifiés. L'enquête conclut que si les mêmes conditions étaient réunies à Londres, plus de 3000 personnes pourraient trouver la mort. C'est exactement ce qui se produisit à Londres en décembre 1952 (Wilkins, 1954) où l'épisode du « smog de Londres » fit plus de 3000 morts.

Au cours du XX^{ème} siècle et à l'aube du XXI^{ème} siècle, la croissance des activités anthropiques n'a cessé d'augmenter la charge atmosphérique en polluants gazeux et particulaires, comme le montre le graphe des émissions 1860-2003 de carbone suie (espèce particulaire traceur de combustions dont il va être question dans cette thèse) (figure 1).

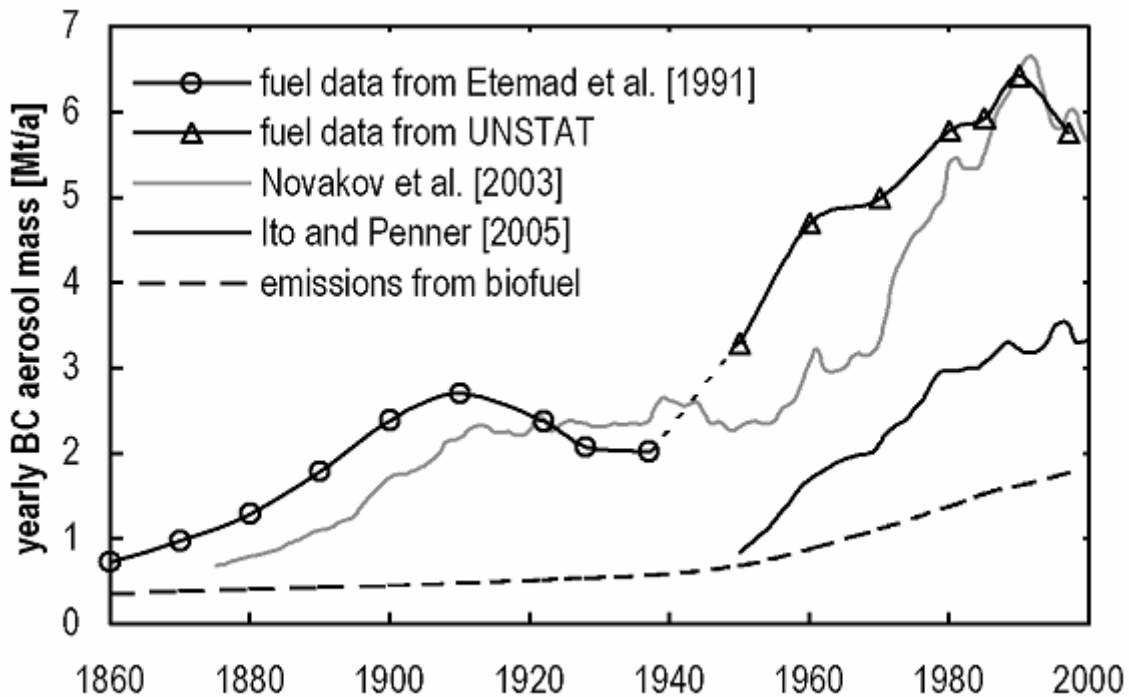


Figure 1 Inventaire d'émissions annuelles de BC sur la période 1860-2003 (Junker and Lioussé, 2006)

L'augmentation de ces activités anthropiques menace aujourd'hui notre climat, la santé humaine et les écosystèmes. La menace est multiple, elle concerne à la fois :

- la pollution photochimique : la concentration de SO_2 , de CO , d' O_3 et également des oxydes d'azote est en forte hausse dans de nombreuses villes: avec des valeurs atteignant le double des normes fixées par l'OMS dans les villes de Los Angeles, Manille, Mexico, Milan (Plaine industrielle et agricole du Pô), Pékin, Séoul, Shanghai, On citera également le phénomène des néphos d'Athènes, nuages identifiés depuis la fin des années 1960 avec des concentrations atteignant $230\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone durant 35 jours/an ;
- la pollution particulaire accrue dans les grandes villes du monde. La pollution au plomb entre autre est particulièrement inquiétante car des concentrations 30 fois supérieures à la norme OMS sont couramment enregistrées e.g. à Bangkok, à Bombay ou à Budapest ;
- la formation de panaches de pollutions particulaire et photochimique de très large extension: par exemple, le « nuage brun » Asiatique mis en évidence en février 1999 durant la campagne de mesures INDOEX (Ramanathan et al., 1996), une couche de pollution atmosphérique qui recouvre une part du Nord de l'Océan Indien, l'Inde, le Pakistan, une part de l'Asie du Sud, de l'Asie du Sud-Est et de la Chine. Il est constitué de nombreux polluants particuliers issus des combustions de biomasse et de fuels fossiles, et notamment de particules carbonées (Moorthy et al., 2005). Citons également le « brouillard Arctique » qui traduit le transport des masses d'air polluées d'Europe vers l'Arctique en fin d'hiver et qui a été mis en évidence à la station du Spitzberg (Norvège) au début des années 1990 : il est composé de polluants qui proviennent de l'activité industrielle comme la combustion du charbon ou du pétrole et des aciéries ;

- les effets de la pollution sur la santé humaine : à Calcutta, 60% de la population souffre de pneumonies et d'autres pathologies respiratoires. A Cracovie, respirer revient à fumer 2 paquets de cigarettes par jour (dégagements importants de benzo[a]pyrene provenant d'aciéries) ;
- le refroidissement engendré par la pollution particulaire au-dessus de certaines grandes villes (Giorgi et al., 2002 ; Alpert et al., 2005) qui est dû à une certaine catégorie de particules qui réfléchissent la lumière solaire vers l'espace (e.g. les sulfates et les particules de carbone organique) ;
- l'acidification des pluies (Forêt Noire années 70, Afrique de nos jours) : l'acidité naturelle de l'eau de pluie augmente avec la présence d'anhydride sulfureux (SO₂) et d'oxydes d'azote (NO_x), qui sont des polluants atmosphériques résultant surtout de la combustion de combustibles fossiles. Ces composés sont transportés par les vents sur de longues distances à partir de centres urbains ou miniers, de centrales thermiques et de sources d'émissions industrielles. Durant les précipitations, les polluants acides sont lessivés et charriés sous forme d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur de grandes superficies et peuvent toucher des régions situées à des centaines et même des milliers de kilomètres des sources de pollution. Les eaux acidifiées sont caractérisées par un déclin important de la diversité biologique. On délimite des zones régionales vulnérables aux pluies acides en combinant les secteurs sources (usage de charbon sulfurifère, grandes villes, raffineries de pétrole, industries diverses) et la présence de sols vulnérables en régions pluvieuses. La plupart des boucliers de roches cristallines et les roches sédimentaires non carbonatées sont considérées comme vulnérables aux précipitations acides. Des zones géologiques fragilisées par leur position sous le vent des sources majeures d'émissions existantes sont soumises plus fortement à l'acidification : Sud de la Scandinavie, Nord-Est des États-Unis et Est du Canada, ainsi que la Chine.

Les pollutions photochimique et particulaire sont aujourd'hui présentes dans la plupart des régions du monde, avec des risques importants d'aggravation de la pollution, notamment dans des régions à très forte expansion démographique (Afrique, Asie du Sud et du Sud-Est). La pollution photochimique est étudiée depuis près de 30 ans, alors que la pollution particulaire l'est de manière exhaustive depuis seulement une dizaine d'années. Néanmoins, un grand nombre de réseaux d'observations continues et de campagnes de mesure ont été étendus aux polluants particuliers.

Parmi les réseaux d'observations fournissant des mesures de polluants particuliers, citons :

- le réseau des États-Unis IMPROVE ;
- le réseau mondial DEBITS, avec ses composantes sur l'Amérique Latine (LBA), sur l'Afrique (IDAF) et sur l'Asie Orientale, l'Indonésie et l'Australie (CAD). Ce réseau fournit des mesures d'espèces inorganiques (sulfates, nitrates) et organiques (diacides) ;
- le réseau Européen EMEP, le réseau français de l'ADEME et des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

Parmi les campagnes de mesures, on peut citer : Los Angeles, Equif, Escompte, ACE-ASIA, ACE2, TARFOX, TRACE-P, INDOEX, POVA, AMMA,...

Les mécanismes mis en jeu dans la pollution particulaire sont complexes, notamment par la combinaison de leurs aspects chimiques (cascade d'oxydation pour la formation de condensables aérosols), thermodynamiques (coexistence de phases gaz-liquide-solide des espèces aérosols) et microphysiques (large gamme de tailles de particules) des systèmes étudiés. Le niveau de connaissance sur la pollution particulaire est encore très parcellaire. La recherche sur les particules atmosphériques est par conséquent très pertinente dans le contexte actuel de changement climatique.

Thèmes scientifiques abordés au cours de cette thèse

Un état de l'art sur la recherche sur les particules atmosphériques permet de distinguer quelques lacunes importantes sur lesquelles il convient tout particulièrement d'améliorer les connaissances :

- les émissions de particules et l'importance de leurs sources anthropiques par rapport aux sources biogéniques et naturelles. C'est précisément sur les émissions anthropiques qu'il est possible d'agir et les études actuelles tendent à montrer qu'une limitation des émissions de particules pourrait s'avérer plus rapidement efficace qu'une réduction des émissions de gaz à effet de serre, du fait de temps de résidence plus faible des particules (Hansen et al., 2000 ; Jacobson, 2002a). Des mesures de réduction ont déjà été prises dans le domaine industriel, ainsi que dans le domaine du transport routier depuis les années 1980: des systèmes filtrant les particules à l'échappement commencent à faire leur apparition dans le trafic routier en Europe et aux Etats-Unis, de nouvelles technologies moins polluantes en particules sont en place dans le secteur industriel, mais la pénétration du parc automobile et industriel par ces normes reste mal connue (McCarthy et al., 2006). Elle l'est encore moins pour les sources domestiques (habitations, secteur tertiaire) et les sources agricoles. Il est donc tout particulièrement important de bien caractériser l'impact effectif qu'ont ces mesures anti-pollution et leur application progressive ;

- le problème de la modélisation des concentrations dans l'air ou dans les pluies des particules qui sont aujourd'hui systématiquement modélisées de manière parcellaire, soit en ne considérant pas toutes les espèces majeures présentes dans les particules (inorganiques, organiques, poussières désertiques, poussières urbaines, sels marins, eau, métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques) ou en les considérant toutes mais sans tenir compte de leur cycle chimique parfois très complexe (e.g. les organiques et la formation d'aérosols organiques secondaires), ou bien en ne modélisant que la chimie et non la microphysique des aérosols. Ceci a un impact majeur sur les estimations par les modèles des concentrations de PM (particulate matter), que ce soit dans l'air ou dans les pluies et également un impact important sur les estimations d'impact radiatif des particules, car leur interaction avec le rayonnement dépend étroitement de leur composition chimique (notamment de la présence d'espèces absorbantes comme le black carbon ou les dusts, ou d'espèces diffusantes telles que l'eau des aérosols, les sulfates ou le carbone organique), de leur granulométrie ainsi que de leur état de mélange ;

- le problème des interactions complexes entre particules et nuages. Les particules sont à l'origine des hydrométéores et de la condensation de gouttes nuageuses, de par leur aptitude à condenser la vapeur d'eau. Or, la modélisation de leur hygroscopicité et donc de leur aptitude à devenir des noyaux de condensation nuageuse (CCN) est fortement conditionnée par leur composition chimique. De plus, la distribution en taille des gouttes de nuage, puis de la pluie, sont également déterminées par la distribution en taille et l'activation des particules. Les nuages et leurs caractéristiques sont donc étroitement liés aux CCN et à leurs caractéristiques, ce lien étant encore peu étudié en modélisation. Les estimations globales de leur impact sont donc encore très limitées.

Stratégie adoptée durant la thèse

La stratégie employée durant ma thèse pour donner une réponse bien sûr partielle à ces thèmes est de se focaliser sur les aérosols carbonés dans le mélange aérosol, particules pour lesquelles les connaissances sont les plus parcellaires, et d'étudier leur cycle atmosphérique, c'est à dire leurs émissions, leur transport dans l'atmosphère, les réactions chimiques, leur thermodynamique et les processus microphysiques auxquels elles sont soumises, jusqu'à leur dépôt en surface (dépôts sec et humide).

Mon travail s'est orienté suivant deux axes complémentaires :

- mieux caractériser les émissions de particules carbonées, ce qui constitue le premier objectif scientifique de cette thèse (chapitre 2). J'ai donc développé un nouvel inventaire d'émissions améliorant, sur l'Europe, les émissions de particules carbonées avec des zones sources mieux localisées et une meilleure estimation des quantités émises. L'estimation des quantités émises a été améliorée grâce à la prise en compte des normes anti-pollution en Europe, et ce nouvel inventaire à l'échelle européenne a été développé à une résolution de 25kmx25km, avec deux zooms régionaux, sur la France à 10kmx10km et sur la région de Marseille à 1kmx1km de résolutions. L'inventaire européen a pu être testé également avec le nouvel outil de modélisation atmosphérique des aérosols décrit ci-après ;

- développer un nouvel outil permettant de modéliser les principaux aspects complexes des aérosols carbonés (en mélange avec les autres espèces des aérosols, non étudiées en détail dans cette thèse). Ces principaux aspects sont le transport atmosphérique des particules, la chimie permettant de passer de gaz précurseurs aux aérosols secondaires, la thermodynamique qui fournit l'équilibre interne (solide/liquide) des particules, les processus microphysiques (coagulation, absorption, condensation, nucléation), l'hygroscopicité et les processus de dépôts. L'emploi de ce nouveau modèle permet de traiter le deuxième thème scientifique évoqué ci-dessus et d'améliorer les connaissances sur l'aérosol modélisé dans toute sa complexité. Ce nouveau modèle d'aérosol décrit au chapitre 3 est global. Ce modèle permet notamment de préciser l'importance de la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA), particules sur lesquelles les connaissances sont encore extrêmement parcellaires, surtout à l'échelle globale. Les concentrations atmosphériques de particules carbonées modélisées avec ce nouvel outil ont pu être confrontées aux mesures sur plusieurs sites d'observations et le transport de ces particules a été étudié à différentes échelles. Les résultats obtenus avec cet outil de modélisation sont présentés au chapitre 4. Le calcul des propriétés radiatives des particules avec ce nouvel outil en lien avec un module radiatif novateur y est également présenté. Enfin, des tests de sensibilité sur l'aspect peu étudié de la formation des SOA, notamment sur la fraction anthropique de ces espèces et également sur leur hygroscopicité, ont été réalisés et sont présentés au chapitre 5.

Le chapitre 1 détaille l'état de l'art sur les aérosols, plus particulièrement sur les aérosols carbonés, incluant à la fois les problématiques expérimentale et de modélisation.

CHAPITRE 1

AEROSOLS ET AEROSOLS CARBONES

1.1 IMPACTS DES AEROSOLS	10
1.1.1 IMPACT RADIATIF DES AEROSOLS	10
1.1.2 IMPACT DES AEROSOLS SUR L'ENVIRONNEMENT	12
1.1.3 IMPACT SANITAIRE DES AEROSOLS	13
1.2 ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA PHYSICO-CHIMIE DES AEROSOLS	14
1.2.1 MICROPHYSIQUE DES AEROSOLS	14
1.2.2 LES AEROSOLS CARBONES	16
1.2.3 AUTRES ESPECES AEROSOLS	37
1.2.4 FERMETURE CHIMIQUE DE L'AEROSOL (MATIERE PARTICULAIRE TOTALE)	39
1.2.5 L'HYGROSCOPICITE DES AEROSOLS	40
1.2.6 LES INTERACTIONS AEROSOLS-NUAGES	42
1.2.7 FORME DES PARTICULES	47
1.3 PROPRIETES RADIATIVES DES AEROSOLS	48
1.4 LES MODELES GLOBAUX D'AEROSOLS	50

L'aérosol est une suspension de particules liquides/solides dans l'air. Par la suite, à moins que la distinction ne soit spécifiquement nécessaire, les « aérosols » évoqueront les particules elles-mêmes, pour des raisons de brièveté. Toutefois, il est important d'indiquer d'emblée que, comme impliqué ci-après par les équilibres dynamiques entre particules d'aérosols et leur environnement gazeux, c'est l'ensemble « aérosols » qui est considéré.

Nous examinons ci-après les impacts des aérosols, leur importance, comme déjà évoqué en Introduction. Une première partie porte sur l'impact des aérosols sur le climat, sur la santé humaine, sur les écosystèmes et sur la chimie gazeuse atmosphérique. Les principales propriétés des aérosols (types de sources, propriétés physico-chimiques et propriétés optiques) et leur modélisation sont ensuite discutées.

Notons ici qu'un certain nombre d'acronymes sont employés dans la suite de ce document, dont on trouvera une explication en début de document (dans la rubrique « Acronymes »).

1.1 Impacts des aérosols

L'impact des aérosols, très divers, touche à différents domaines : climat et physico-chimie de l'atmosphère, écosystème et sols, santé, en liaison avec de nombreuses activités humaines. J'examine ci-après les impacts pertinents pour mon étude.

1.1.1 Impact radiatif des aérosols

Le climat est un thème majeur des études d'interaction aérosols-rayonnement. Le rayonnement solaire incident (UV, visible, IR) réagit avec l'atmosphère (gaz et particules) et la surface de la Terre à différents degrés. L'ultra-violet est majoritairement absorbé dans la stratosphère (couche d'ozone), le proche ultra-violet résiduel jouant cependant un rôle essentiel dans les réactions photochimiques de la troposphère (e.g. dans l'équilibre photostationnaire NO-NO₂-O₃). Quant à l'IR incident, comme celui réémis par la Terre (rayonnement thermique), tous deux sont absorbés/réémis sélectivement par certaines molécules atmosphériques (gaz à effet de serre GHG: CO₂, CH₄, vapeur d'eau,...). Schématiquement, le forçage radiatif (IPCC, 2001) exprime toute atténuation apportée au bilan énergétique du système climatique par des facteurs externes, e.g. l'évolution des concentrations en GHG et/ou la charge de l'atmosphère en aérosols. Ce concept de forçage radiatif traduit ainsi à cet égard, les effets anthropiques des pollutions photochimique et particulaire associées aux activités humaines, notamment les divers types de combustions. La figure 1.1 résume l'état de l'art actuel des connaissances sur les forçages radiatifs induits par les GHG et les différents types de particules, sur la période 1750-2000, donc incluant les débuts de l'ère industrielle du 19^{ème} siècle et l'anthropisation mondiale croissante. Dans la troposphère, les GHG ont un effet positif de réchauffement. Par contre, les aérosols ont un comportement sensiblement plus complexe, positif et/ou négatif, avec des effets directs, semi-directs et indirects. Par exemple, pour les sulfates, du fait d'une diffusion prépondérante, le forçage radiatif est négatif (refroidissement). Par contre, les aérosols carbonés peuvent avoir des effets soit positifs (carbone suie -BC), soit négatifs (carbone organique -OC). De plus, les incertitudes sur l'impact radiatif des aérosols sont encore très grandes, d'où leur importance dans les études climatiques. Et ce, d'autant plus, qu'à la différence des GHG, les aérosols présentent des distributions localisées et régionalisées.

Plus spécifiquement, il a ainsi été établi, notamment durant ces 20 dernières années, que les aérosols jouent un rôle crucial dans le changement climatique, selon trois formes de forçage :

- le forçage lié à l'interaction directe des aérosols avec l'énergie solaire incident et le rayonnement terrestre. La présence d'aérosols, principalement dans les basses couches de l'atmosphère, abaisse localement la température atmosphérique (« forçage négatif ») du fait

d'aérosols essentiellement diffusants (sulfates et carbone organique) ou bien l'augmente localement (« forçage positif ») du fait d'aérosols absorbants (du type carbone suie ou poussières). Ce forçage est qualifié d'« **effet direct** » (Haywood and Shine, 1995),

- le forçage exercé par les aérosols sur le profil vertical de température, agissant par là sur la formation et le type des nuages : c'est l'« **effet semi-direct** » (Hansen et al., 1997; Ackerman et al., 2000), étudié notamment lors de la campagne INDOEX sur l'Océan Indien (Lelieveld et al., 2001). Une autre telle étude a été réalisée sur l'Atlantique Nord (Koren et al., 2005) ;

- les forçages de type « **effet indirect** » par les aérosols, du fait des interactions aérosols/nuages (Twomey, 1977). Les aérosols servent de noyaux de condensation dans la formation des nuages. Une forte charge en aérosols en air pollué détermine un grand nombre de petites gouttelettes d'eau et par suite, donne lieu à la formation d'un nuage fortement réfléchissant. C'est le premier effet indirect, refroidissant. De plus, les gouttelettes étant plus petites, elles n'atteignent pas la taille critique au-delà de laquelle se déclenchent efficacement les précipitations, la durée de vie du nuage est de ce fait augmentée et la couverture nuageuse moyenne de la Terre est ainsi accrue. Ce processus constitue le second effet indirect des aérosols sur le climat, positif ou négatif, selon l'altitude des nuages.

Des estimations ont été avancées pour ces trois types distincts de forçage, compte tenu des niveaux de connaissances très différents et des fortes incertitudes, le forçage direct étant le plus étudié, à l'opposé des forçages indirects et du forçage semi-direct.

Généralement et plus spécifiquement, l'effet direct général des particules présente un forçage négatif s'opposant de ce fait, à échelle régionale, au forçage positif des GHG (IPCC, 2001 ; Hansen et al., 2000 ; Hansen and Makiko Sato, 2001). Le seul réchauffement connu pour avoir un impact global est lié au carbone suie (BC). Jacobson (2002a) a d'ailleurs montré qu'une réduction du réchauffement climatique serait plus rapidement obtenue en réduisant les émissions de BC qu'en réduisant d'une quantité égale les émissions de GHG. De nombreuses campagnes ont mis récemment en exergue l'impact radiatif des aérosols : e.g. Hignett et al. (1999) et Russell et al. (1999) ont estimé le forçage par les aérosols transportés de la côte est des Etats-Unis sur l'Atlantique Nord, lors de la campagne TARFOX (Hobbs, 1999). Bush and Valero (2002), Léon et al. (2002), Satheesh and Ramanathan (2000) et Satheesh et al. (1999) ont évalué le forçage radiatif par les aérosols transportés depuis l'Inde sur l'Océan Indien, pendant la campagne "Indian Ocean Experiment" (INDOEX) (Lelieveld et al., 2001 ; Ramanathan et al., 2001). Markowicz et al. (2003) ont modélisé le forçage direct par les aérosols au-dessus de la Méditerranée durant la campagne MINOS (Lelieveld et al., 2002). Markowicz et al. (2003), Bush and Valero (2003), and Nakajima et al. (2003) ont également simulé l'effet direct des aérosols pendant la campagne ACE-Asia (Huebert et al., 2003). A l'échelle globale, les estimations du forçage direct des aérosols ont été sensiblement affinées en distinguant les forçages TOA (top of atmosphere) et BOA (bottom of atmosphere), déterminés pour la première fois durant INDOEX (Lelieveld et al., 2001) et plus récemment, lors d'Escompte (Roger et al., 2006).

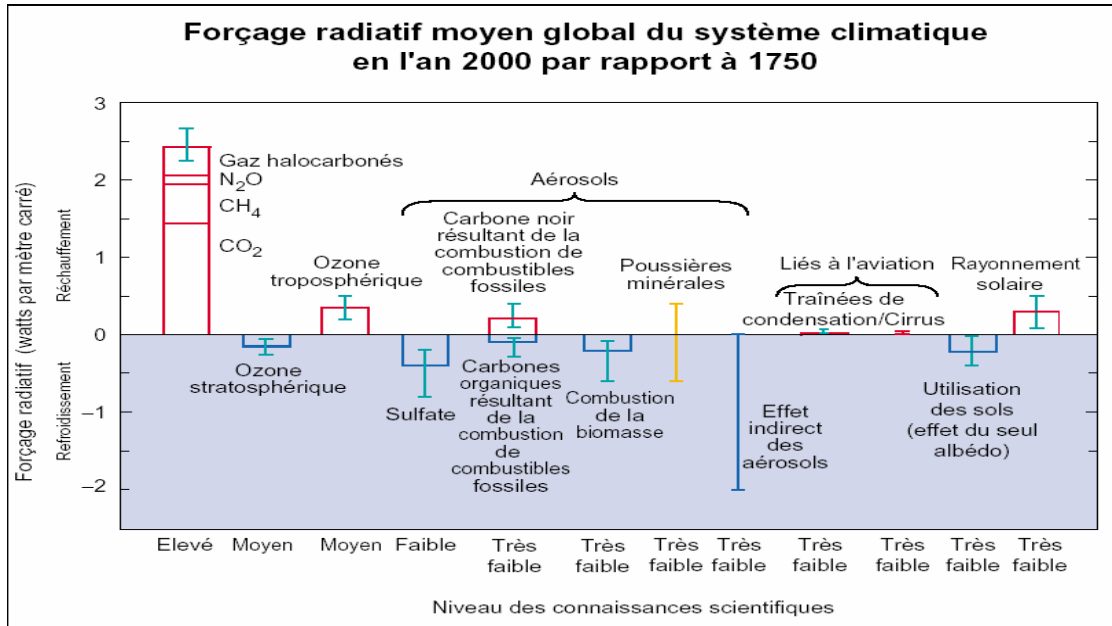


Figure 1.1 Niveaux de connaissances sur les forçages radiatifs des composés atmosphériques

1.1.2 Impact des aérosols sur l'environnement

1.1.2.1 Impact des aérosols sur les écosystèmes

Ces impacts, seulement évoqués ici pour être complet, ont une importance toute particulière en écologie, agronomie, ... Schématiquement et pour des raisons de brièveté, deux types d'impacts peuvent être distingués : ceux liés aux dépôts (secs et humides) de nutriments et de toxiques sur les sols et la végétation (forêts, cultures, ...) et d'autre part, ceux liés aux altérations de l'activité photosynthétique des végétaux.

Concernant le premier point, sur les dépôts en surface, on peut citer les pluies acides (Rhodes, 2006), les effets délétères sur la pêche en Scandinavie dans les années 1980 (e.g. SEI, 1998) pour les effets négatifs, mais aussi pour les aspects plus positifs, l'apport essentiel de nitrates et phosphates par les aérosols dans le delta intérieur de l'Okavango (Tyson et al., 2002). Concernant maintenant le second point sur les modifications dues aux aérosols de la photosynthèse des plantes, cet impact se traduit notamment par des pertes de rendements des cultures (Steiner and Chameides, 2005 ; Chameides et al., 1999). Ce sont là des impacts essentiels qui sortent du cadre de mon étude, mais qu'il convient de citer quant à l'impact de la pollution particulaire dans son ensemble.

1.1.2.2 Impact des aérosols sur la chimie gazeuse atmosphérique

Les aérosols ont un impact multi-aspects sur la chimie gazeuse atmosphérique. Tout d'abord, selon leur charge dans l'atmosphère, les aérosols modifient parfois de façon sensible les taux des réactions photochimiques (He and Carmichael, 1999 ; campagne MIRAGE <http://www.asp.bul.gov/MAX-Mex.html/>). Les aérosols présentent également une surface spécifique importante et jouent un rôle de catalyseur pour certaines réactions chimiques. Enfin, les bilans gazeux chimiques sont souvent affectés par les aérosols: des espèces semi-volatiles peuvent passer à l'état d'aérosol à un certain endroit et revenir à l'état gazeux à un

autre endroit. C'est le cas du chlore présent dans les aérosols de sels marins qui peut être libéré en grande quantité dans la couche limite marine sous forme de gaz tels que Cl_2 , HOCl ou BrCl (Keene et al., 1998 ; Pszenny et al., 1993 ; Singh, 1996). Ces gaz influent sur le cycle de l'ozone en réagissant notamment avec N_2O_5 (Andreae and Crutzen, 1997). C'est aussi le cas des aérosols organiques secondaires (SOA) issus d'oxydations successives à partir de composés organiques volatils (COV), précurseurs oxydés par OH , O_3 et/ou NO_3 . Finalement, les aérosols jouent un rôle essentiel en chimie des nuages dès leur formation (CCN), notamment en affectant le pH des gouttes nuageuses et des précipitations.

1.1.3 Impact sanitaire des aérosols

Depuis l'épisode du brouillard mortel d'Engis et Flemalle (Belgique) le 06/12/1930, et à la suite des travaux sur le London smog (1952), les aérosols sont connus en Europe en tant qu'agents déterminants de détérioration de la santé humaine (Brimblecombe, 1987 ; Nemery et al., 2001). De nombreuses études ont notamment permis de préciser la capacité de pénétration et les processus de dépôt des aérosols dans les voies respiratoires humaines (Nenmar et al., 2002a ; Nenmar et al., 2002b ; Nenmar et al., 2003) (cf. *figure 1.2, figure 1.3*). La pénétration dans les voies respiratoires peut être simulée par analogie à la pénétration des particules dans un filtre à particules de type PM_x , où x est le diamètre maximum (en micromètres) des particules collectées par le filtre. Par exemple, le thorax capte les particules à la manière d'un filtre PM_{10} tandis que les alvéoles pulmonaires captent des particules légèrement plus grosses que celles captées par un filtre $\text{PM}_{2.5}$ (en général, la fraction alvéolaire a un diamètre moyen proche de 4 micromètres). Ces constatations ont alerté les autorités sanitaires et des seuils d'alerte ont été définis (Dockery et al., 1993 ; Pope et al., 1995 ; Hoek et al., 2002). Il est également avéré que certains composés acides des particules détériorent les tissus cellulaires et d'autres composés à comportement mutagène (voire cancérigène), comme par exemple certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Donaldson et al., 1998 ; Hannigan et al., 1998). Il est clair également que certaines espèces pathogènes se présentent sous forme particulaire et comme telle, pénètrent les poumons et y développent leurs effets biologiques néfastes (bioaérosols). J'ai pu contribuer également au cours de ma thèse à une première étude sur l'exposition des populations aux PM_{10} en France (Jeanne et al., 2006) qui ne sera pas développée ici.

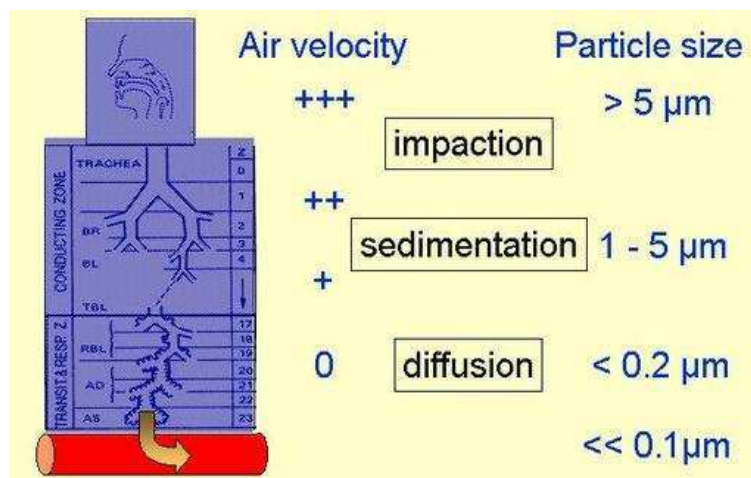


Figure 1.2 Principales voies de pénétration et processus de dépôt des aérosols dans l'organisme humain selon leur granulométrie

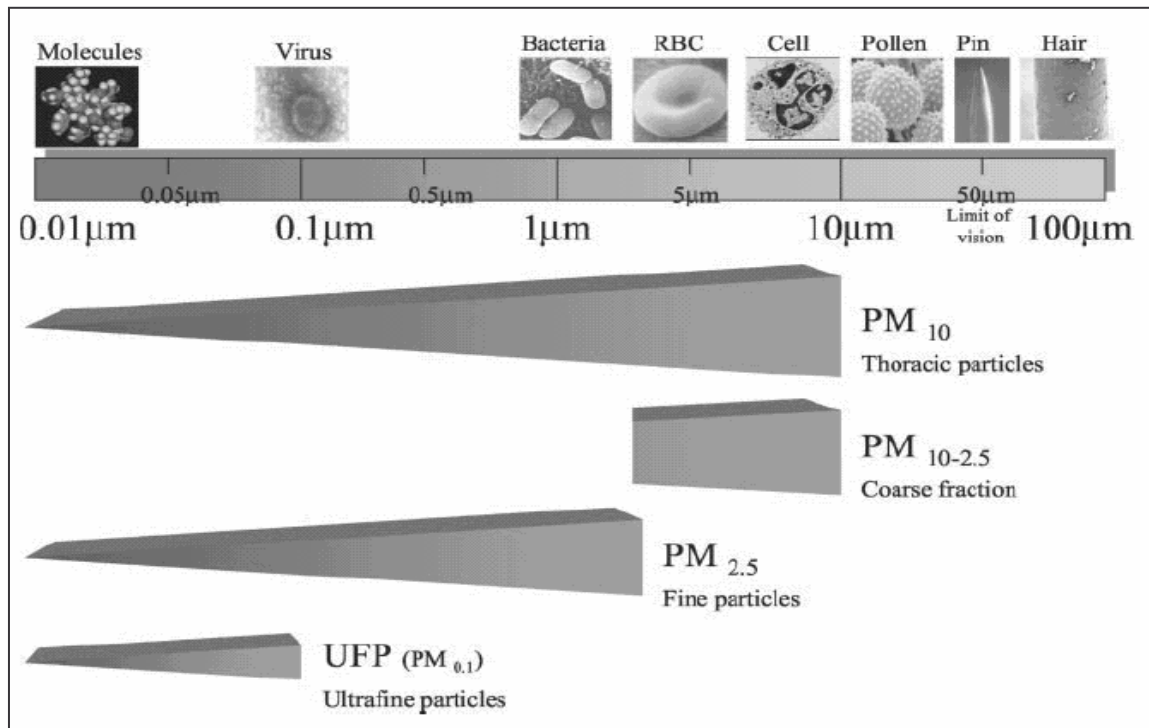


Figure 1.3 Différents types de particules pénétrant le système cardio-respiratoire – (RBC = Red Blood Cell)

1.2 Etat des connaissances sur la physico-chimie des aérosols

1.2.1 Microphysique des aérosols

La distribution en taille des aérosols couvre une très large gamme de tailles, d'environ 1nm jusqu'à 100 µm (Whitby, 1978 ; Seinfeld and Pandis, 1998). La taille des particules varie considérablement selon la nature de la source émettrice, également en fonction des réactions physico-chimiques que subissent les aérosols pendant leur temps de résidence très variables dans l'atmosphère (nucléation, coagulation et condensation de gaz vers l'état particulaire). Les mesures de granulométrie font apparaître 3 grands modes de particules (figure 1.4):

- le « mode de nucléation » (diamètres inférieurs à 0.1 µm): il regroupe les particules fraîchement formées (nucléation) dans l'atmosphère ou directement émises,
- le « mode d'accumulation » (diamètres compris entre 0.1 et 1 µm): ces particules ont évolué dans l'atmosphère par condensation de gaz et coagulation,
- le « mode grossier » (diamètres supérieurs à 1 µm): il regroupe des poussières de divers types (désertiques, volcaniques, poussières urbaines), ainsi que les sels marins.

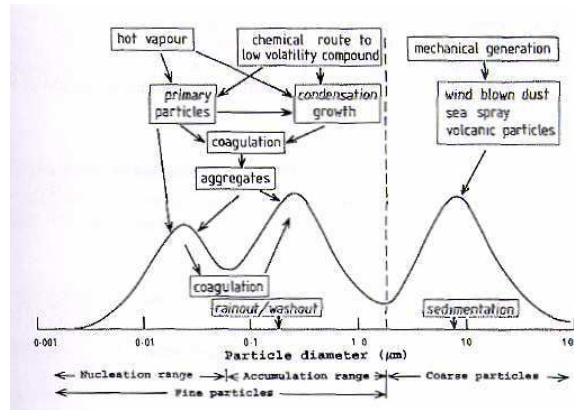


Figure 1.4 Granulométrie expérimentale moyenne de l'aérosol (Whitby, 1978)

Représentation de la taille des particules dans les modèles d'aérosols

Dans la modélisation des aérosols, il y a pratiquement 2 modes de représentation de la taille: la représentation modale et la représentation sectionnelle (Seinfeld and Pandis, 1998) (figure 1.5). La représentation sectionnelle présente l'avantage de traduire de manière plus détaillée la plupart des processus, par exemple la condensation (Zhang et al., 1999). En revanche, la représentation modale est moins coûteuse en temps de calcul. Dans la représentation sectionnelle, que nous avons retenue ici, les particules sont réparties suivant des sections de tailles adjacentes, dont les bornes supérieures et inférieures peuvent ou non être fixes.

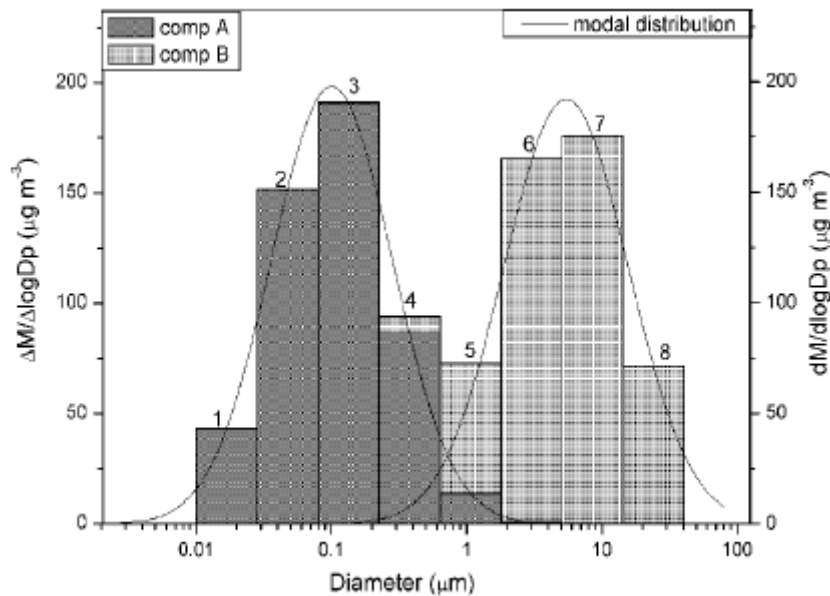


Figure 1.5 Représentation modale et sectionnelle de 2 populations (A et B) d'aérosols

Il existe 2 configurations pour la représentation sectionnelle des aérosols :

- une configuration dans laquelle les sections de tailles ont des bornes fixes (schéma Eulérien « E ») (Warren and Seinfeld, 1985 ; Gelbard and Seinfeld, 1980),
- une configuration dans laquelle les sections de tailles ont des bornes évolutives (schéma Lagrangien « L ») (Kim and Seinfeld, 1990).

Le problème pour les modélisateurs est d'adopter un schéma sans trop de diffusion numérique, c'est-à-dire un schéma qui conserve au mieux la masse d'aérosols lors des différents processus affectant les aérosols. Les configurations de type E évitent la diffusion numérique pour les processus microphysiques qui n'agissent pas sur la taille des particules (émissions, transport, nucléation), tandis que les configurations de type L évitent la diffusion numérique pour les processus effectifs sur la taille des particules. La condensation est complexe car elle comporte 2 termes :

- un terme de grossissement, qui n'agit pas sur la section d'appartenance des particules : les particules ne grossissent pas suffisamment pour sortir de la section de taille où elles se trouvent initialement,
- un terme de redistribution, qui agit sur la taille des particules en les faisant évoluer de façon à «sortir» de leur section de taille d'origine.

Le terme de redistribution, de nature hyperbolique, peut entraîner des oscillations et une forte diffusion numérique dans une configuration de type E (Nguyen et al., 2002).

Différentes approches existent, qui combinent les avantages des types E et L, en limitant la diffusion numérique :

- celles basées sur des schémas semi-Lagrangiens (Bott, 1989 ; Emde, 1991 ; Dhaniyala and Wexler, 1996 ; Walcek and Aleksic, 1998 ; Nguyen and Dabdub, 2002 et Gaydos et al., 2003),
- le « moving center » de Jacobson (1997) qui maintient fixées les bornes des sections de tailles (type E), tout en autorisant le diamètre moyen à évoluer dans la section de taille (type L).

Enfin, un autre problème pour les modélisateurs est celui de la variable à pronostiquer : distribution en masse ou distribution en nombre ? En effet, les processus agissant sur les aérosols agissent préférentiellement :

- sur la masse d'aérosols (ex. condensation, émissions),
- sur le nombre d'aérosols (coagulation des fines particules, nucléation).

Dans les modèles classiques d'aérosols, la variable pronostique est, soit la distribution en masse, soit la distribution en nombre : on parle de modèles « à 1 seul moment ».

Dans ces modèles, la relation entre masse et nombre est souvent simplifiée, par exemple par l'intermédiaire d'une masse volumique d'aérosol supposée constante. Ceci est un facteur d'incertitudes, e.g. pour les organiques. Pour pallier à cette difficulté, Nenes and Seinfeld (2003) notamment ont développé un schéma « double moment » où 2 variables sont pronostiquées : la distribution en nombre et la distribution en masse des aérosols, par adaptation de schémas de microphysique des nuages (Tzivion et al., 1987 ; 1989).

1.2.2 Les aérosols carbonés

1.2.2.1 Caractérisation des aérosols carbonés

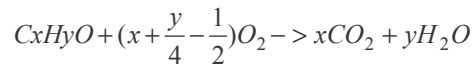
La grande majorité de ces particules proviennent d'activités de combustions. Une proportion provient également directement de la végétation (PBAP - Primary Biogenic Aerosol Particles) (voir les estimations de sources de ces PBAP ci-après).

Les processus conduisant à la formation, par combustion, d'aérosols carbonés sont complexes et encore incomplètement élucidés.

Schématiquement, dans ces processus il faut distinguer:

- le combustible (solide, liquide, gaz), sa nature, sa composition (incluant des éléments-traces (soufre, Hg, Pb, ...), sa texture/structure (bois, charbons plus ou moins compacts: charcoal, anthracite, briquettes, ...);
- les conditions (physiques/chimiques) de la combustion : températures plus ou moins élevées, durée de la combustion, taux d'oxygénation de la combustion, humidité ambiante et vapeur d'eau libérée dans la combustion,...

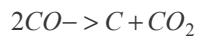
Brièvement, la combustion idéale obéit à l'équation chimique :



Toutefois, d'autres espèces sont émises, gazeuses (CO, CH₄, hydrocarbures plus ou moins imbrulés, composés organiques volatils VOCs,..) liquides et solides (aérosols carbonés, sulfates, fumées noires,...) (Cachier, 1998).

De manière détaillée, lorsque la combustion est non-idéale (« combustion incomplète »), deux phénomènes conduisent à la formation d'aérosols carbonés :

- la dismutation du CO qui s'opère selon:



où C est du carbone graphitique ;

- et la polymérisation/déshydrogénation du fuel et l'action oxydante (e.g. par OH), à l'origine de l'agglomération à ce carbone graphitique de plus en plus de cycles aromatiques véhiculés par des précurseurs gazeux (PAHs, C₂H₂, polyynes,..).

En conditions de combustions contrôlées en laboratoire, il y a au-dessus du "brûleur" un point de formation de particules de suie (soot inception point) qui correspond, par sa distance au "brûleur", au temps que mettent les précurseurs gazeux à nucléer de la suie. A ce point, les températures sont relativement élevées, et la nucléation se fait très rapidement (~ quelques ms). Ensuite, en s'éloignant du foyer la température décroît plus ou moins vite dans la zone de combustion. Un effet de polymérisation des précurseurs HAP et de trempe par refroidissement (« quenching ») des aérosols carbonés et des compositions gazeuses formées et/ou présentes s'opère et il a été montré expérimentalement (e.g. Siegmann et al, 1997), que les aérosols carbonés formés présentent une grande variété de structures, de très compactes (e.g. fullerènes) à de très ouvertes (structures fractales en dendrites, chaînes,...). En surface de ces particules et dans leurs anfractuosités, se produisent également des adsorptions/absorptions de gaz divers.

Ainsi, des structures particulières carbonées, plus ou moins denses et compactes, sont formées. Ces structures ne se distinguent pas de manière tranchée entre elles, ce qui se traduit par leur plus ou moins grande densité et un contenu variable en carbone, engendrant un continuum dans leurs propriétés optiques et chimiques (figure 1.6), entre :

- d'une part, des structures peu denses, regroupées sous le nom de « Carbone Organique » (OC). Ces structures sont très réactives chimiquement et le piégeage de gaz précurseurs à leur surface est important. Ce piégeage continue de se réaliser lorsqu'on s'éloigne du brûleur et après, lors de l'évolution atmosphérique : on distingue le Carbone Organique Primaire produits dans la zone de combustion et les Aérosols Organiques Secondaires, produits lors de l'évolution atmosphérique. Ces

espèces sont peu réfractaires (éliminées à moins de 400°C). Ces particules ont plutôt tendance à diffuser la lumière;

- d'autre part, des structures très compactes, regroupées sous le nom de « Carbone Suie » (BC). Ces structures sont très peu réactives chimiquement : elles ne réagissent pas dans leur évolution atmosphérique ultérieure (BC est donc uniquement primaire). BC a une température de fusion élevée, supérieure à 800°C (thermiquement réfractaire) et plus sa structure est graphitique, plus il se comporte comme un corps noir (il absorbe la lumière).

Comme on l'a vu, il y a un continuum et la distinction entre BC et OC n'est pas tranchée. Ainsi, si le prélèvement d'aérosols carbonés présents dans l'atmosphère se fait simplement, par filtres collecteurs, l'analyse du carbone présent sur ces filtres et plus particulièrement la séparation entre BC et OC est délicate.

Chimiquement, du point de vue des structures composant BC et OC, on ne connaît que 20-40% des molécules constitutives (Cachier, 1998).

Faute de définition par leur formules chimiques respectives, l'analyse du carbone utilise donc les propriétés thermiques et/ou optiques, différentes pour BC et OC pour fournir une séparation dans le continuum carboné.

Une des méthodes de mesure dans la communauté internationale est une méthode thermo-optique faisant appel à un analyseur de carbone DRI[®], disponible au Laboratoire d'Aérodologie. Plusieurs protocoles existent pour cette méthode (Chow et al., 2001), la frontière entre BC et OC étant sujette à de nombreuses incertitudes (Cachier et al., 2004; Watson et al., 2004 ; <http://ocs.fortlewis.edu/aerosols/ocec/presentations.htm>). Le protocole employé au LA est issu de la méthode IMPROVE (Chow et al., 2004). On peut voir en *figure 1.7* un exemple de thermogramme obtenu selon cette méthode au Laboratoire d'Aérodologie, qui montre des pics successifs liés à la présence de BC et OC. Schématiquement, par chauffage progressif des échantillons (plateaux de température), les points de destruction des structures d'OC sont d'abord atteints (4 pics OC1, OC2, OC3 et OC4), avant d'atteindre BC. Cette analyse thermique est complétée par une correction optique (analyse en transmittance), qui permet notamment d'affiner l'analyse, en réattribuant le pic de charring (PC) à OC (transformation « artificielle » du OC en BC).

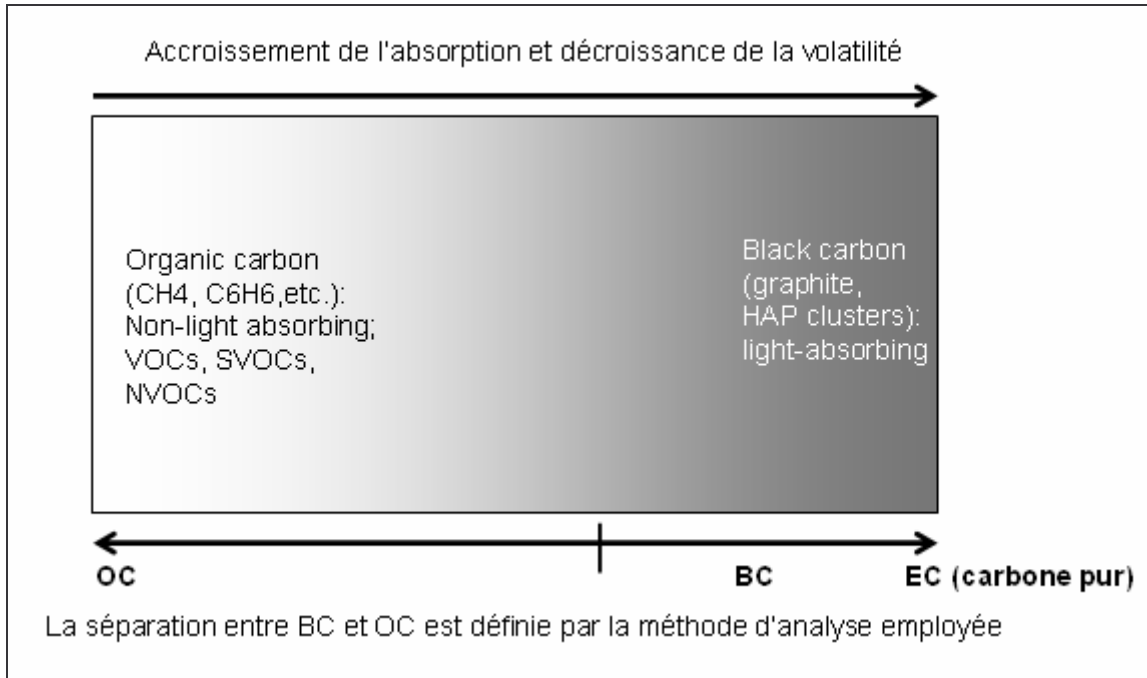


Figure 1.6 – Représentation de l'aérosol carboné avec le continuum de ses propriétés optiques et chimiques et dans sa concentration en carbone pur

Notons que comme autres produits de la combustion, on trouve également :

- des sulfates particulaires, provenant essentiellement du soufre présent dans le combustible ;
- des fumées noires (fly ashes), qui au contraire de la suie, n'ont pas de précurseurs gazeux et sont probablement arrachés directement au fuel (Cachier, 1998).

La concentration en BC s'exprime en masse de carbone par m³. La concentration d'OC, formée de OC_p et de SOA, est exprimée :

- soit **en masse de carbone par m³** (ce sera le cas ici par la suite dans cette thèse), **SOAc étant la concentration de SOA exprimée en masse de carbone**,
- soit **en masse par m³**, où la masse de matière organique (OM) s'exprimant comme **OM=1.3*OC_p + SOA**, 1.3 étant la valeur retenue dans notre étude pour le rapport H/C (Chazette and Liousse, 2001), rapport variable suivant l'âge des particules, mais dont les variations ne seront pas discutées dans cette thèse.

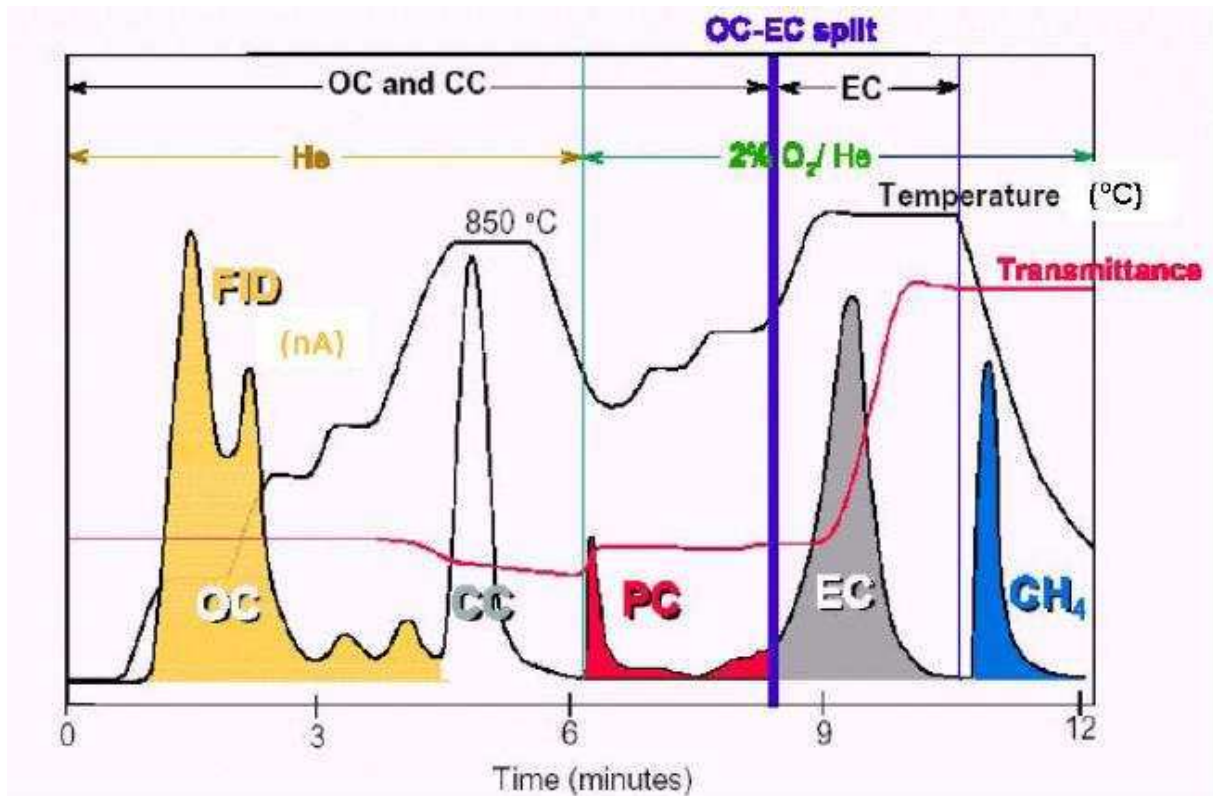


Figure 1.7 Exemple de thermogramme obtenu à l'aide de la méthode thermo-optique IMPROVE (FID (flamme ionization detector) est la méthode de détection des pics de carbone par la méthode thermique sur l'ensemble du thermogramme)

1.2.2.2 Les sources primaires d'aérosols carbonés

Les sources majeures d'aérosols carbonés sont la combustion de biomasse, les combustions de fuels fossiles et la formation secondaire de SOA par oxydation de certains composés organiques volatils (VOC) dits « VOC précurseurs ». Une autre part des OCp, encore mal caractérisée, est émise directement par la végétation (particules de taille supermicronique) (figure 1.8). Cette source additionnelle de carbone organique directement émis par les végétaux, est évaluée à 43 Tg/an (Penner et al., 1995).

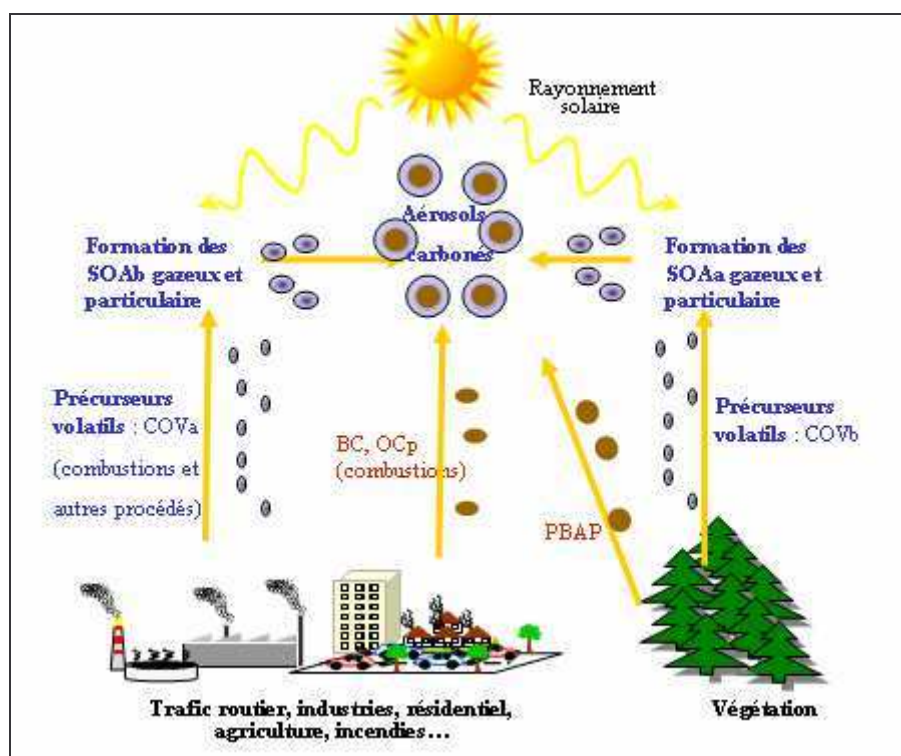


Figure 1.8 Sources relatives à l'aérosol carboné

Les combustions de fuels fossiles (inventaires FF) constituent environ 50% des émissions de BC et de OCp, le reste provenant essentiellement des feux de biomasse (inventaires BB). Les inventaires FF incluent notamment les émissions par le trafic routier, les industries et les combustions domestiques.

Les inventaires d'émissions fuels fossiles de BC et OC font l'objet de débats scientifiques, car d'importantes différences existent quant aux quantités émises à l'échelle globale dans les inventaires divers, à la fois pour les émissions de FF et de BB.

Explorer les raisons de ces différences est un enjeu majeur, car les émissions de BC et OCp sont un élément crucial dans la détermination des concentrations atmosphériques de particules dans les modèles atmosphériques.

La combustion de biomasse

Les émissions par les feux de biomasse proviennent des activités humaines associées :

- au défrichage de la forêt,
- -au brûlage de la végétation (forêts, savanes) dans le but de stimuler la régénération des herbages pour le bétail ou par tradition (écobuage),
- à l'élimination des résidus agricoles.

On estime ainsi que 750 millions d'ha de savane sont brûlés chaque année, dont près de la moitié en Afrique, avec environ 87% de la combustion de biomasse sous les tropiques. A l'exception des zones forestières isolées de certaines régions d'Amérique du Nord et de la Sibérie, la plupart des feux survenant en forêts et autres espaces naturels sont dus à l'homme.

La culture itinérante, pratique consistant à défricher les surfaces couvertes de végétation naturelle, à les cultiver pendant 2 à 5 ans et à les laisser ensuite en jachère pour qu'elles se recouvrent de végétation pendant 7 à 12 ans avant de défricher à nouveau, est pratiquée par 200 millions de personnes dans le monde, sur 300 à 500 millions d'hectares. Les feux naturels,

non liés aux activités humaines, sont dus aux orages (foudre), à l'activité volcanique et à la combustion de dépôts souterrains de tourbe et de charbon. Concernant les feux de l'hémisphère Nord aux hautes latitudes, 12 à 13 millions d'ha de forêts et autres terres boisées sont brûlés chaque année (Calabri et Cisela, 1992).

Les inventaires BB qui recensent les émissions des feux (forêts et savanes tropicales, forêts boréales, forêts des régions tempérées, feux agricoles) sont de type « bottom-up », c'est-à-dire que les émissions (E) sont calculées de la manière suivante:

$$E = M \times EF \quad (\text{Eq 1.1})$$

où M est la quantité de biomasse brûlée et EF le facteur d'émission.

De nombreuses études expérimentales fournissent les valeurs de facteurs d'émission pour différents types de végétation (Lioussé et al., 2004 ; Andreae and Merlet, 2001).

Les feux de biomasse se produisant à l'air libre, le processus de combustion n'est pas contrôlé. Il est régi par :

- des conditions de combustion particulière : température et taux d'oxygénation de la combustion, humidité de l'air, humidité du sol, force du vent (propagation du feu) ;
- et par la nature du fuel : densité de la biomasse, efficacité de brûlage (humidité du fuel, nature du biofuel (très diversifiée, selon qu'il s'agit d'herbes, d'arbres, etc.)).

La quantité de biomasse brûlée est donnée par la relation suivante (Seiler and Crutzen, 1980):

$$M = A B \alpha \beta \quad (\text{Eq 1.2})$$

où A est l'aire brûlée, B la densité de biomasse, α la fraction de biomasse au-dessus de la surface du sol et β , l'efficacité de brûlage.

Initialement basées sur des statistiques globales (Penner et al., 1995 ; Cooke and Wilson, 1996 ; Lioussé et al., 1996), les estimations d'aires brûlées ont été d'abord améliorées par l'emploi de cartes de pixels de feux fournies par le satellite AVHRR (Cooke et al., 1996). Une autre amélioration substantielle a été apportée par l'utilisation de cartes de surfaces brûlées fournies par NOAA-AVHRR ou SPOT-VEGETATION (Cahoon et al., 1992 ; Barbosa et al., 1999 ; Michel et al., 2005).

L'incertitude de cette méthode est également liée à l'estimation de la densité de biomasse, extrêmement variable d'un type de végétation à un autre. De manière générale, on a recours à des cartes par classes de végétation et des paramétrisations associées à chaque classe (densité, facteurs d'émission, ...), comme la carte UMD (11 classes) ou la carte GLC (20 classes). On peut aussi avoir recours à des modèles de « types fonctionnels de plante » (PFT) comme le NCAR LSM de Bonan et al. (2002). Ces informations sur la végétation sont ensuite utilisées avec les données de surfaces brûlées (ex. produit GBA2000 associé à SPOT-VEGETATION, Tansey et al., 2004).

D'autres méthodes moins courantes ont récemment vu le jour, tel que le modèle stochastique de déclenchements de feux par les activités humaines (Venevski et al., 2002)

Une nouvelle approche très prometteuse est également en cours de développement, qui utilise une donnée satellitale nouvelle, la FRP (Fire Radiative Power). Cette donnée fournit une proportion réaliste de l'activité des grands feux visibles par satellites qui pu être reliée récemment à la quantité de biomasse brûlée (Wooster et al., 2005 ; Roberts et al., 2005). Le grand intérêt de cette méthode est qu'elle ne fait pas intervenir explicitement la végétation et donc pas la densité de biomasse, à la source de grandes incertitudes.

La combustion de fuels fossiles

C'est la deuxième grande source de production de BC et OCp. Cette catégorie de sources fait plus particulièrement l'objet de cette thèse.

Bien que les principaux fuels fossiles soient employés partout et à toutes époques, l'exploitation industrielle privilégie les fuels de manière successive, en développant progressivement un certain nombre de technologies de combustion. Schématiquement, l'ère du charbon a débuté au début de la Révolution Industrielle, l'ère du pétrole après la Seconde Guerre Mondiale dans les pays industrialisés et aujourd'hui l'ère des biofuels débute dans les pays industrialisés, le bois étant toujours une alternative aux produits dérivés du pétrole (figure 1.9).



Figure 1.9 a) Mine de charbon en Russie, b) Raffinerie de la Nouvelle-Orléans, c) Scierie en France

Les principales activités émettrices (figure 1.10) de BC et OCp sont:

- le trafic routier,
- les industries manufacturières, les industries de conversion d'énergie et les centrales de production d'énergie,
- les combustions domestiques (besoins de chauffage et de cuisine).



Figure 1.10 Activités émettrices de BC et OCp

Les inventaires FF existants sont aussi de type « bottom-up », mais il n'existe encore que peu de valeurs expérimentales de facteurs d'émissions (EF) de BC et OCp pour les différents fuels (Junker and Liousse, 2006).

Les facteurs d'émission de BC et OCp dépendent d'une part du fuel et d'autre part du procédé de combustion. Les combustions de fuels fossiles sont plus ou moins contrôlées, suivant les sources (e.g. très contrôlées dans l'industrie, pas contrôlées pour des cheminées individuelles). Dans les inventaires FF, les émissions sont calculées à partir des quantités de fuels consommées par les pays, issues de plusieurs organismes internationaux tels que l'Organisation des Nations Unies (ONU), l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) ou

l'Institut international sur l'analyse appliquée (IIASA). Ces données de consommation sont fournies avec un certain niveau de détail en fonction du fuel et du type de combustion (e.g. le diesel domestique dans les pays développés). Les facteurs d'émission associés sont estimés par les auteurs au même niveau de détail, et le choix des facteurs d'émission pour ces estimations est le « nerf de la guerre », souvent à l'origine des fortes différences constatées.

Une spatialisation des émissions nationales ainsi obtenues est ensuite réalisée par recours à des cartes de population ou d'autres « clés de distribution spatiale ».

A l'échelle globale, il existe deux types généraux d'inventaires FF, notablement différenciés :

- le type Bond et al. (2004) (incluant les inventaires FF de Streets et al. (2003) sur l'Asie ; Schaap et al. (2004) sur l'Europe),
- le type Cooke et al. (1999) initial, révisé par Junker and Liousse (2006) et désigné par la suite par « inventaire LA ».

Les émissions obtenues avec l'inventaire LA sont environ 2 fois plus élevées que celles du type Bond et al. (2004) (cf. tableau 1.1), malgré le fait que ces inventaires se basent sur des données de consommations de fuels très comparables (ONU et IEA). Les incertitudes proviennent du choix des facteurs d'émission qui pose problème à cause du peu de mesures de facteurs d'émission disponibles : des hypothèses sont donc nécessairement faites, conduisant à la réduction des données de consommations de fuels pour attribuer un facteur d'émission représentatif.

TgC/an	BC FF	OCp FF
Liousse	5.92	6.4
Bond	3	2.4

Tableau 1.1 Tableau comparatif des inventaires Junker and Liousse (2006) et Bond et al. (2004) pour l'année 2000

De manière plus précise, ces deux types d'inventaires globaux se distinguent, d'une part par leur niveau de détail dans les consommations de fuels (il s'agit d'obtenir les consommations de fuels) et d'autre part, par une méthode d'attribution des facteurs d'émission radicalement différente.

A l'origine, l'inventaire Cooke et al. (1999) et l'inventaire LA sont basés sur des consommations de fuels de l'ONU (base de données UNSTAT). Dans ces inventaires, les consommations de fuels employées sont détaillées par fuel (e.g. diesel, essence, charbon, charbon de bois), par secteur d'activités (trois valeurs : domestique, industriel, autres (combined) dont une grande part est le trafic routier) et par le niveau de développement du pays (trois valeurs également : développé, semi-développé ou en voie développement). Ainsi, pour chaque fuel, les auteurs attribuent ensuite neuf EF(BC) et neuf EF(OCp) (e.g. facteur d'émission du diesel dans le secteur trafic routier des pays semi-développés) (cf. *figure 1.11*).

Les valeurs appliquées sont issues :

- pour un certain nombre de fuels et dans un certain nombre de secteurs, de la littérature pour les années 1980-1990 de valeurs de facteurs d'émission mesurées attribuées aux facteurs d'émission des pays semi-développés;
- pour les autres facteurs d'émission, d'estimations à partir d'hypothèses sur les relations entre facteurs d'émission dans les pays semi-développés et dans les pays développés et en voie de développement. Pour le charbon (et lignite) industriel uniquement, la notion de « contrôle d'émissions » est incorporée sommairement à l'inventaire. Les EF(BC) et EF(OC) pour ce secteur et ce(s) fuel(s) dans les pays semi-développés sont considérés comme étant sans

contrôle d'émissions et un pourcentage moyen de 50% d'abattement (typique des années 1980-1990) traduit la présence de contrôles d'émissions sur les industries des années 1980-1990. Pour les facteurs d'émission des pays en voie de développement, de manière générale, les auteurs appliquent un facteur multiplicatif aux facteurs d'émission des pays semi-développés (e.g. 5 pour le diesel du trafic routier).

L'inventaire Bond et al. (2004) (et les inventaires qui en sont dérivés) est basé sur des consommations de fuels de l'IEA. Dans cet inventaire, les consommations de fuels sont détaillées par fuel (sensiblement les mêmes que dans l'inventaire LA), par secteur d'activités et dans chaque secteur d'activités, par deux niveaux de détail :

- la technologie de combustion : 22 couples « fuels/technologies » sont considérés dans le secteur industriel (e.g. le charbon brûlant dans une technologie de charbon pulvérisé), 24 couples « fuels/technologies » dans le secteur domestique (e.g. le charbon bitumineux dans les cuisinières) et 13 couples « fuels/technologies » dans le secteur combined (e.g. les véhicules diesel dits super-émetteurs);
- et un coefficient d'abattement (entre 0 et 1) traduisant les multiples contrôles d'émissions possibles pour chaque technologie (*figure 1.12*).

Pour chaque fuel et chaque secteur, les auteurs estiment un facteur d'émission pour tous les couples « fuel / technologie ». Cette attribution ne peut pas se faire directement à partir des facteurs d'émission mesurés de BC et OCp par manque de données expérimentales. C'est pourquoi les EF(BC) et EF(OCp) sont estimés par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} EF(BC) &= EF(PM) * F_{1.0} * F_{BC} \\ EF(OCp) &= EF(PM) * F_{1.0} * F_{OC} \end{aligned} \quad (\text{Eq 1.3})$$

où PM désigne la matière particulaire totale, dont les facteurs d'émission sont mieux documentés que les EF(BC) et EF(OCp), $F_{1.0}$ est la fraction submicronique et F_{BC} la fraction de BC dans le PM. Pour ces deux derniers paramètres, les données existent pour un petit nombre de secteurs et de fuels (tels que le charbon industriel) mais sont la plupart du temps estimées. Cet inventaire tient compte également des technologies et contrôles d'émissions récents (par application d'un coefficient d'abattement). En revanche, il ne tient pas compte de mesures directes d'EF(BC) et EF(OCp).

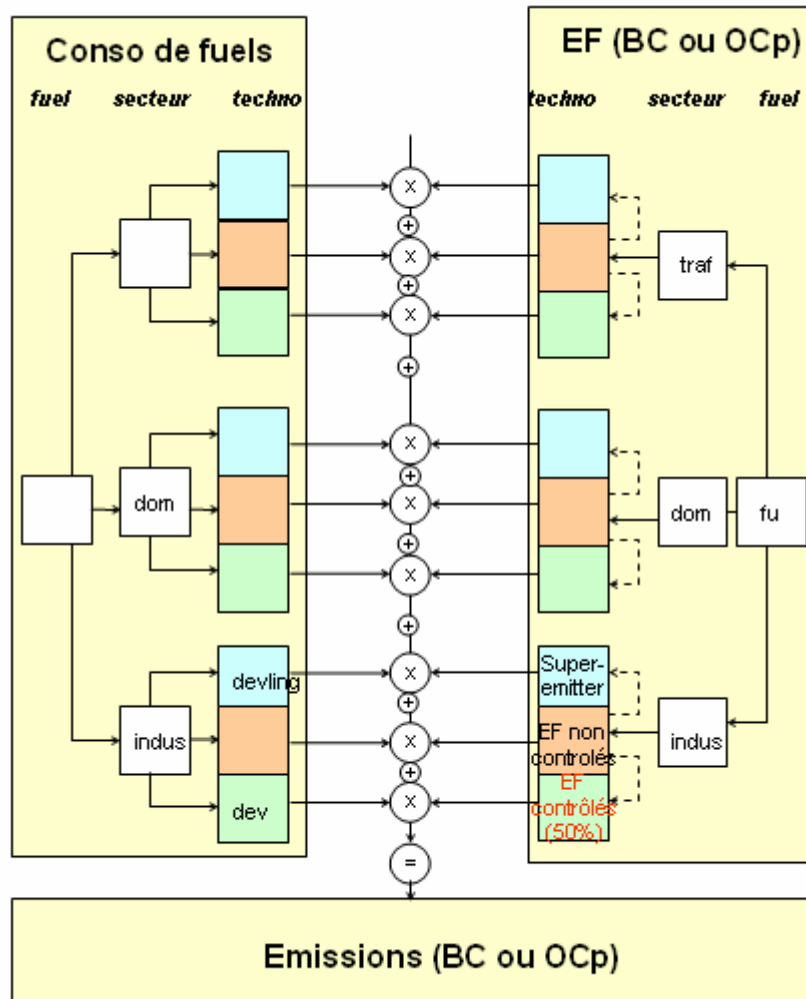


Figure 1.11 – Algorithme de calcul des émissions de Cooke et al. (1999) et Junker and Lioussé (2006) (devling=pays en voie de développement, sd= pays semi-développés, dev= pays développés)

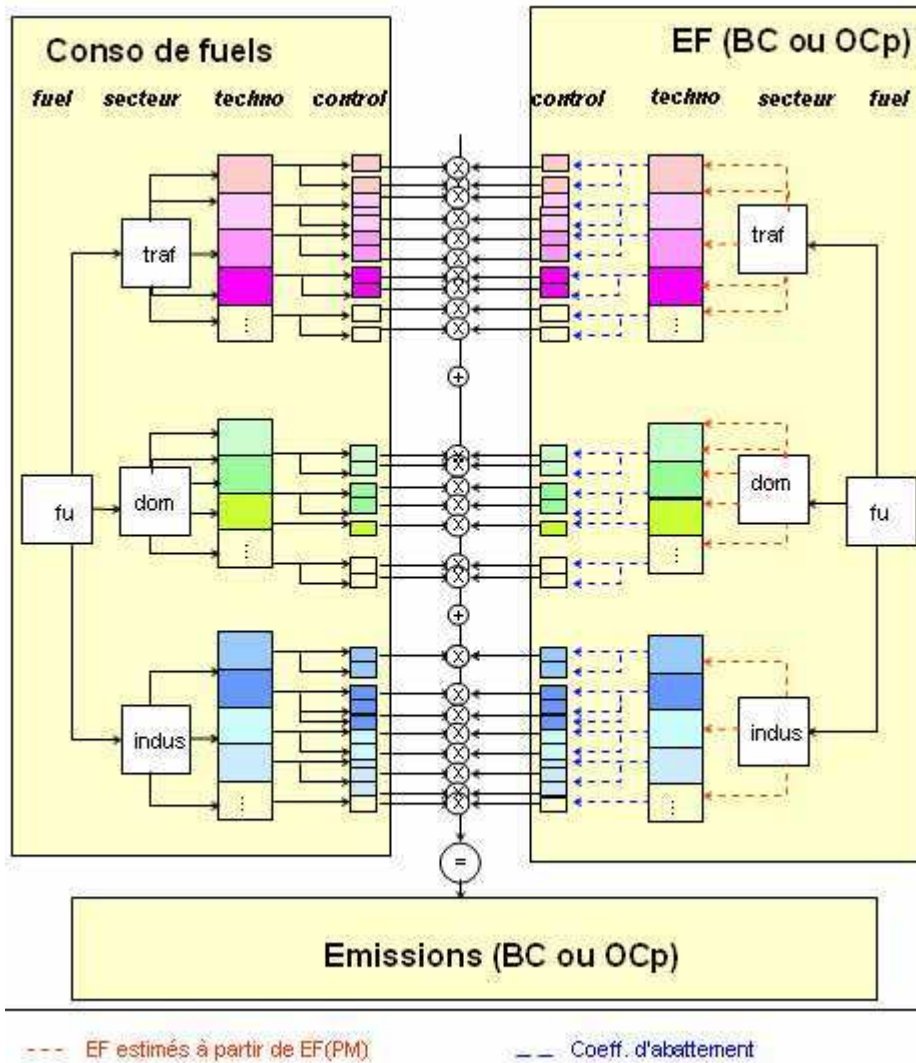


Figure 1.12 Algorithme de calcul des émissions de Bond et al. (2004)

Dans l'article de Junker and Lioussé (2006), les inventaires de BC et OCp de Cooke et al. (1999) ont été réévalués sur la base d'actualisation de facteurs d'émission pour plusieurs fuels, conjointement à l'étude sur les émissions menée durant cette thèse sur l'inventaire Europe (cf. les détails de ces révisions de facteurs d'émission dans le chapitre 2). L'actualisation dans le sens d'une harmonisation à l'échelle globale entre les inventaires FF du type Bond et al.(2004) et l'inventaire LA est rendue difficile par le nombre restreint de campagnes de mesures de facteurs d'émission de BC et OCp qui permettent d'affiner le choix des facteurs d'émission. La campagne de mesures de Lannemezan (mai 2006) (figure 1.13) fournira différentes mesures nouvelles, notamment de nouveaux facteurs d'émission de tourbe et de lignite (figure 1.14).



Figure 1.13 – Chambre de combustion du CRA à Lannemezan (mai 2006)



Figure 1.14 – Résidus de lignite (gauche) et de tourbe irlandaise (droite) après passage en chambre de combustion durant la campagne de Lannemezan (mai 2006)

L'établissement à l'échelle globale d'inventaires FF améliorés d'émissions de particules carbonées nécessite :

- la mise à jour des facteurs d'émissions,

- le développement de la liste d'activités émettrices,
- l'amélioration des techniques de recensement des quantités de fuels consommées,
- de nouveaux recensements améliorés dans les pays où les combustibles brûlés sont encore mal quantifiés (ex. Afrique, Chine, Inde, Russie).

1.2.2.3 Les sources secondaires d'aérosols carbonés

Les SOA sont formés par des chaînes complexes d'oxydation à partir d'espèces atmosphériques précurseurs de la classe des composés organiques volatils (COV). La figure 1.8 montre les principaux précurseurs COV connus, ceux d'origine anthropique et ceux d'origine biogénique.

Les expérimentations en laboratoire (« chambres à smog ») ont initialement identifié deux composés anthropogéniques (émis par les activités humaines), le toluène et les xylènes et une classe de composés biogéniques, les terpènes (émis par la végétation) comme étant les principaux précurseurs. Aujourd'hui, la liste des précurseurs COV identifiés en laboratoire comme étant de possibles précurseurs de SOA s'est sensiblement allongée. On trouve en figure 1.15 quelques uns de ces précurseurs : les COV anthropogéniques aromatiques et plusieurs classes de COV biogéniques (trioléfines acycliques, terpènes oxygénés, oléfines bicycliques, etc.). Parmi ces précurseurs, il y a également comme précurseurs anthropiques des composés alcanes à longue chaîne carbonée ($C > 7$) et le benzène, et comme précurseur biogénique, l'isoprène. Pour ces deux derniers précurseurs, la complexité de la chimie organique associée fait intervenir à la fois la chimie de l'air ambiant et la chimie aqueuse des gouttes de nuage. Notons que les précurseurs COV biogéniques ont été plus étudiés et mieux caractérisés que les précurseurs d'origine anthropique (*d'où notre étude de sensibilité du chapitre 6.1*).

Les précurseurs COV biogéniques, quant à eux, se classent en deux catégories : on distingue en effet les BVOC (comprenant les monoterpènes, α - et β -pinène, le limonène, le myrcène, le sabinène, le Δ -carène, l'ocimène, le terpinolène et le terpinène) des VOC biogéniques oxygénés, les ORVOC (comprenant les alcools terpenoïdes, les n-carbonyls, certains aromatiques, les sesquiterpènes, les cétones terpenoïdes et des oléfines de plus grande chaîne carbonée). Ces deux classes sont susceptibles de former des SOA par réactions d'oxydation successives.

Plusieurs problèmes majeurs se posent à propos de la formation de SOA:

- comme cité plus haut, entre 20% et 40% seulement de la masse organique a été identifiée sur une base moléculaire,
- les expériences en « smog chamber » ont fourni une liste de précurseurs susceptibles de former des SOA (Seinfeld and Pankow, 2003). Ces résultats sont-ils totalement transférables à de vraies conditions atmosphériques (les rendements peuvent être très différents) ?

De plus, il a été établi récemment qu'un processus permet d'augmenter la concentration des SOA par polymérisation d'une même espèce SOA (Jang and Kamens, 2001) : le SOA formé est dénommé « HULIS » (Humic-Like Substances). Depuis quelques années, les expérimentations sur la polymérisation SOA étaient contestées, car elles étaient réalisées en conditions très fortement acides, peu en rapport avec les conditions atmosphériques. Ce processus a pu être identifié récemment en conditions proches des conditions atmosphériques

(Kalberer et al., 2004). Les estimations de la formation de SOA par polymérisation sont aujourd'hui particulièrement d'actualité mais pourraient se révéler de contribution plus faible que prévue (16% du OC selon Emmenegger, 2006) : il s'agit d'un thème encore largement débattu.

Une estimation des émissions de COV connus et bien documentés est portée dans le tableau 1.2, ainsi qu'une estimation des SOA particuliers associés. *Les estimations de SOA font l'objet d'améliorations tout au long de cette thèse (Chapitres 4 et 5).*

Il est important de noter que les incertitudes sur les inventaires d'émissions de COV sont importantes (tableau 1.2). De plus, les émissions de COV anthropiques issus des feux de biomasse sont sujettes à une incertitude supplémentaire: il s'agit d'inventaires d'émissions construits à partir de facteurs d'émissions issus de mesures avion (au-dessus du feu) et non pas de mesures au sol comme permet de le comprendre la figure 1.16. Or, du fait de l'oxydation rapide de certains COV, en altitude une partie des COV a déjà été convertie en SOA, donc le facteur d'émission qui y est mesuré sous-estime le facteur d'émission de surface. Ceci pose problème pour un modèle qui forme par lui-même les SOA. Les mesures de facteurs d'émission d'aérosols carbonés OC au-dessus des feux et en surface sont évaluées dans Liousse et al. (2004). Ce travail est actuellement en cours pour les COV. Par ailleurs, il est important de mentionner que des rendements en aérosols identiques sont actuellement considérés dans les modèles pour les COV des feux de biomasse et ceux émis par les autres activités anthropiques (industries, trafic, ...), car il existe très peu de mesures sur les COV anthropiques, l'effort principal de ces dernières années portant majoritairement sur la caractérisation des COV biogéniques.

Enfin, concernant les inventaires d'émissions, des premiers inventaires cohérents d'émissions liés aux combustions commencent à voir le jour, qui fournissent les émissions de gaz et de particules sur la base des mêmes sources de combustion (feux de biomasse et combustions de fuels fossiles) (Granier, Liousse et al., 2006).

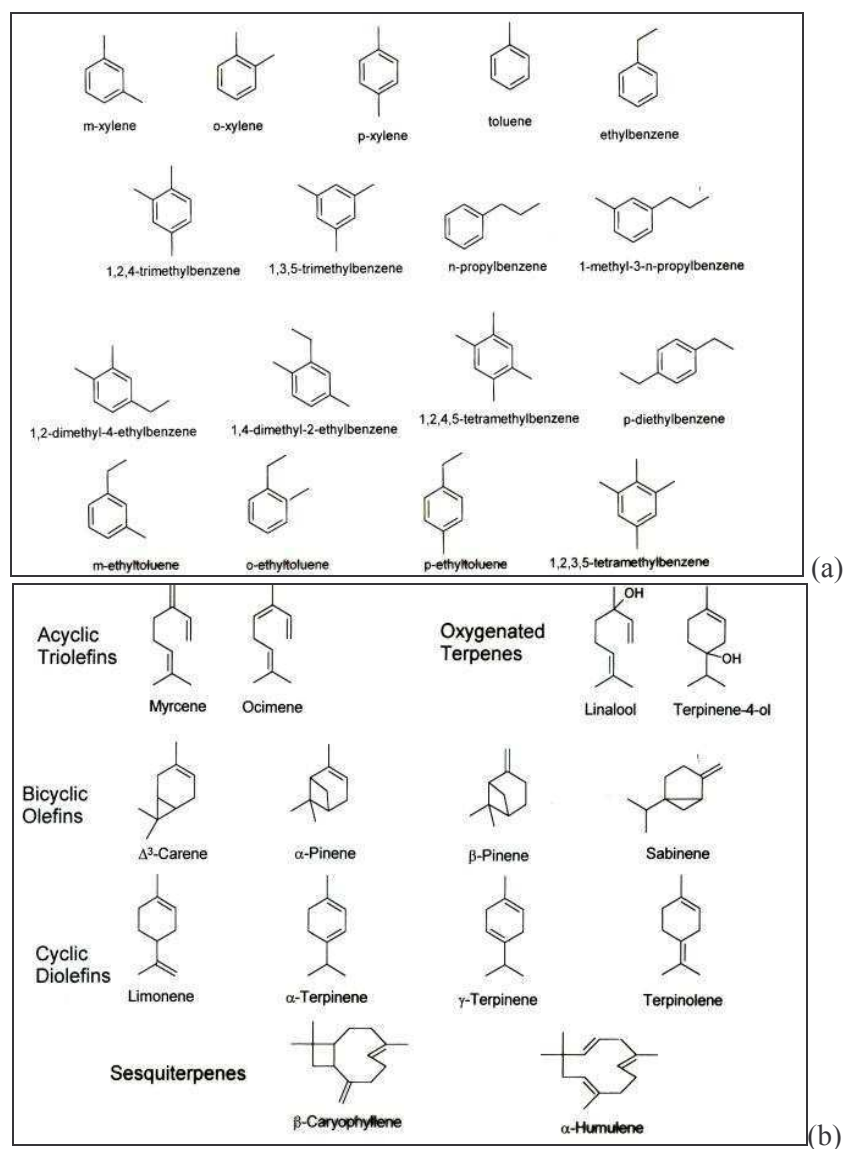


Figure 1.15 Principaux précurseurs des aérosols secondaires : anthropiques (a) et biogéniques (b)

Tableau 1.2 Précurseurs d'aérosols et production secondaire d'aérosols (IPCC, 2001)
(http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/167.htm)

		Global year production (TgC/yr)	Range	Ref.
COV	Anthropiques	109	60-160	Piccot et al. (1992)
	Biogéniques	127	40-400	Guenther et al. (1995)
SOA	Anthropiques	0.6	0.3-1.8	IPCC (2001)
	Biogéniques	16	8-40	Penner et al. (1999)



Figure 1.16 – a) Exemple de feu de forêt boréal, b) pyro-cumulus

Plusieurs étapes se succèdent dans le processus de formation des SOA :

- les réactions chimiques gazeuses (oxydations successives) donnant les SOA en phase gazeuse à partir des COV,
- le passage des SOA de l'état gazeux à l'état particulaire (équilibre thermodynamique) lors du phénomène de « condensation »,
- la prise en compte de la cinétique de condensation, car ce processus n'est pas instantané.

Réactions chimiques gazeuses de formation des SOA

Pour passer à l'état particulaire, un gaz organique doit présenter une pression de vapeur saturante relativement faible pour être condensable. Un tel composé organique est formé à l'issue d'une cascade de réactions avec les oxydants atmosphériques. Ces réactions abaissent progressivement la pression de vapeur saturante du composé, le rendant de moins en moins volatil et donc, de plus en plus condensable. La formation des SOA fait donc appel à des schémas réactionnels organiques particulièrement complexes, sensiblement plus complexes

que pour l'ozone, ce dernier étant maintenant bien documenté depuis une dizaine d'années. Or, la plupart des schémas chimiques (RADM2 (Stockwell et al., 1990), RACM (Stockwell et al., 1997), CB4 (Gery et al., 1989), etc.) ont été conçus principalement pour le cycle de l'ozone, pas pour la formation des SOA : des schémas « complétés » doivent donc être dérivés pour la formation de SOA à partir des schémas existants de formation d'ozone. C'est le cas de schémas récents tels que MELCHIOR2 et RACM-AERO (Bessagnet et al., 2004 ; Cousin et al., 2005), CACM (Griffin et al., 2002) ou encore SAPRC-99 (Carter et al., 2000). Cependant, comme tous les précurseurs ne sont pas connus, beaucoup de composés et de réactions chimiques associées devraient être intégrés à ces schémas.

Deux approches sont adoptées actuellement pour la formation des SOA :

- une approche empirique : la chaîne complète de réactions conduisant à la formation des condensables est remplacée par un traitement simplifié faisant intervenir un « rendement aérosol ». L'approche empirique initiale repose sur le recours à deux condensables différents par précurseur COV (SOA_1 et SOA_2), auxquels sont associés deux rendements différents d'aérosols (Odum et al. (1996) ; Hoffmann et al., 1997 ; Griffin et al., 1999a). Cette approche à deux condensables par précurseur a été employée par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA) dans le modèle CMAQ (Community Multiscale Air Quality model). Elle est également employée dans plusieurs modèles européens (Andersson-Skold and Simpson, 2001 ; Schell et al., 2001). Une approche simplifiée (Moucheron and Milford, 1996) à un seul condensable par précurseur, est également employée : c'est le cas dans le module d'aérosols ORISAM (Organic and Inorganic Spectral Aerosol Module) développé dans cette thèse (Bessagnet et al., 2004 ; Liousse et al., 2005 ; Cousin et al., 2005),

- une approche mécanistique: des études récentes (Pun et al., 2003 ; Zhang et al., 2004) ont montré que la description par rendements d'aérosol n'est pas complètement satisfaisante. En effet, la masse de condensables selon cette description ne peut pas décroître. Or, dans l'atmosphère, l'évaporation des condensables est avérée et des modèles plus complets sont actuellement testés (Zhang et al., 2004), qui permettent de pallier à ce problème.

L'approche mécanistique fournit par rapport à l'approche empirique (Odum et al., 1996 ; Hoffmann et al., 1997) des concentrations généralement plus élevées (Pun et al., 2003 ; Derwent et al., 2003).

Equilibre thermodynamique phase gazeuse - phase particulaire

La condensation des SOA en phase particulaire se fait par absorption/adsorption sur la surface ou au sein de la particule. Le processus de condensation est la combinaison de deux processus : l'adsorption (captation de gaz à la surface de l'aérosol) et l'absorption (captation de gaz dans l'aérosol).

Une fois le gaz en contact avec la particule, la dissolution du gaz dans la phase liquide de la particule joue un rôle important dans la formation de SOA (Pun et al., 2003) : pour décrire cet aspect, il faudrait prendre en compte les interactions entre espèces organiques mais aussi, avec les autres espèces présentes dans la particule, inorganiques et eau.

Actuellement, on traite le plus souvent le mélange en séparant les équilibres thermodynamiques entre espèces condensables, les organiques étant traités séparément du mélange eau/inorganiques, ce dernier étant classiquement traité par des modules d'équilibre thermodynamique (cf. plus loin).

Pour l'équilibre thermodynamique des organiques, plus complexe que celui du mélange eau/inorganiques, on a recours à des constantes d'équilibre entre phases gazeuse et

particulaire des différentes espèces organiques : ces coefficients sont nommés coefficient de partition ».

Pour un condensable organique i parmi N condensables organiques présents dans l'aérosol, les concentrations à l'équilibre thermodynamique en phases gazeuse (F_i) et en phase particulaire (A_i) sont liées par le coefficient suivant (Pankow et al., 1997a ; 1997b) :

$$K_{p,i} = \frac{A_i}{F_i M_0} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

avec M_0 , la masse organique totale présente dans l'aérosol.

En traduisant la condensation par combinaison des processus d'absorption et d'adsorption, ce coefficient s'exprime par une relation complexe :

$$K_{p,i} = \frac{1}{p_{L,i}^0} \left(\underbrace{\frac{760RTf}{MW10^6 \zeta_i}}_{\text{absorption}} + \underbrace{\frac{Na_{TSP} T e^{(Q_i - \Delta H_i) / RT}}{1600}}_{\text{adsorption}} \right) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

$p_{L,i}^0$: pression de vapeur saturante du SOAi

R : constante universelle des gaz parfaits (kJ/mol)

T : température (K)

f : fraction massique de la matière organique

MW : masse molaire moyenne de la masse absorbante (g/mol)

a_{TSP} : surface spécifique du solide (m²/g)

ζ_i : coefficient d'activité du SOAi dans la phase organique particulaire

Q_i : enthalpie de désorption du SOAi (kJ/mol)

ΔH_i : enthalpie de vaporisation du SOAi ramenée à la température ambiante (kJ/mol)

Dans cette expression, beaucoup de modèles ne tiennent compte que du terme d'absorption, ce qui n'est pas le cas du module ORISAM dans cette thèse. Une simplification du terme d'absorption est possible par application de la relation de Clausius-Clapeyron (Atkins, 1990) :

$$K_{p,i}^{abs}(T) = K_{p,i}^{abs}(T_{SC}) \frac{1}{\zeta_i} \frac{T}{T_{SC}} \exp \left[\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{SC}} \right) \right] \quad (\text{Eq. 1.6})$$

T_{SC} : température de référence, égale à 298K

Plusieurs expressions du $K_p(\text{abs})$ en fonction de la température existent à coefficient d'activité constante (ζ_i), avec des enthalpies de vaporisation (ΔH_i) différentes, ce dernier paramètre étant un facteur important de variations (Andersson-Skold and Simpson, 2001 ; Strader et al., 1999 ; Chung and Seinfeld, 2002) (**figure 1.17**).

Le coefficient d'activité ζ_i du SOA dans la particule est un paramètre important car il traduit les interactions entre les différentes espèces organiques considérées dans l'équilibre thermodynamique. Sa paramétrisation est complexe mais si elle est prise en compte, le modèle traduit alors les interactions entre espèces organiques de manière explicite.

Cette paramétrisation nécessite en toute rigueur un module adapté (du type UNIFAC) mais des expressions simplifiées existent, telle la paramétrisation de Wilson (Prausnitz, 1969 ; Bowman and Karamalegos, 2002).

Aujourd'hui, les modélisations d'équilibre thermodynamique interne à l'aérosol les plus évoluées introduisent des interactions à la fois :

- entre organiques de manière explicite, par le calcul des activités des condensables à l'aide du logiciel UNIFAC (Saxena and Hildemann, 1997),
- et entre organiques et inorganiques de manière indirecte, par l'intermédiaire du calcul de l'eau associée aux organiques et aux inorganiques. Ce traitement est intégré à deux modules d'aérosols récents MADRID2 (Pun et al., 2003) et SOA_AEC (Pun et al., 2004 ; Pun et al., 2006).

Le module SOA_AEC fera dans cette thèse l'objet de tests de sensibilité sur la formation des SOA.

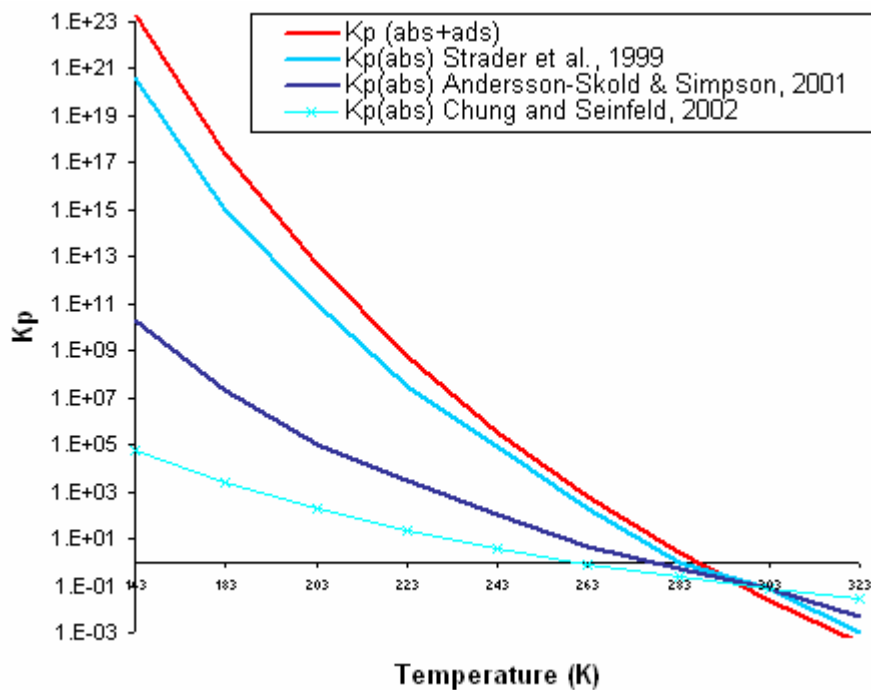


Figure 1.17 Différentes paramétrisations du lien entre K_p et la température

Le terme lié à l'adsorption est plus complexe et très sensible à la température (figure 1.17). Pour traduire l'évolution du K_p total tenant compte à la fois de l'adsorption et de l'absorption en fonction de la température, les paramétrisations sont empiriques et se réfèrent à un couple de référence (e.g. mélange octanol/air). De nombreuses incertitudes existent entre les différentes paramétrisations existantes (Kaupp and Umlauf, 1992 ; Cotham and Bidleman, 1995 ; Harner and Bidleman, 1998).

De plus, la prise en compte du K_p total (absorption/adsorption) au lieu du seul K_p lié à l'absorption entraîne également des différences importantes.

On peut ajouter qu'en théorie, le problème de l'équilibre des organiques en tenant compte également de manière explicite de leurs interactions avec les inorganiques et l'eau est un problème résolvable selon un critère d'énergie libre minimale du système (Jacobson, 1997). Toutefois en pratique, des complications apparaissent, dues au fait que les aérosols peuvent

être humides ou secs, qu'un composé chimique peut être initialement présent ou non et surtout, que le niveau général des connaissances sur la fraction soluble des composés organiques est faible.

Un autre problème se pose aussi quant au milieu de condensation (c'est-à-dire l'aérosol préexistant sur lequel se forme le SOA) : certaines études actuelles favorisent la condensation uniquement sur les primaires (Griffin et al., 1999a), d'autres uniquement sur les secondaires (Kanakidou et al., 2000), d'autres enfin (Tsigaridis and Kanakidou, 2003) sur toute la masse d'aérosols (carbonés, sulfates, nitrates, ammonium). La nucléation homogène de SOA est également un processus de formation des aérosols mis en évidence récemment et qui fait aujourd'hui l'objet de toutes premières études de modélisation (Fan et al., 2006). *La nucléation de SOA ne fera pas partie des discussions sur les SOA au cours de cette thèse.*

Enfin, notons également qu'un problème important se pose pour les modèles d'aérosols sur la prise en compte de la réévaporation des SOA après passage à l'état particulaire. L'évaporation est ou n'est pas prise en compte par les modèles. Nous verrons (chapitre 3) l'intérêt d'une prise en compte effective de l'évaporation des SOA.

Transfert Gaz-Particules : Cinétique de la condensation particulaire

Du fait de l'antériorité du traitement des aérosols inorganiques par rapport aux aérosols organiques, le traitement du transfert de masse dans le processus de condensation qui est décrit ici pour les organiques est en réalité une adaptation du transfert Gaz-Particules qui fut développé pour les inorganiques par Capaldo et al. (2000) et Pilinis et al. (2000).

Le transfert de masse des SOA entre gaz et particules par condensation (transfert Gaz-Particules) est un processus doté d'une certaine cinétique: en réalité, le temps caractéristique de mise à l'équilibre augmente avec la taille de l'aérosol et dépend des concentrations à l'équilibre. La modélisation de cette cinétique constitue un véritable défi scientifique.

En effet, d'une part, si on considère un K_p faible (i.e. fraction gazeuse prépondérante devant la fraction aérosol), les condensables sont rapidement à l'équilibre et la masse transférée entre gaz et aérosol (absorption ou désorption) faible. Par contre, pour des K_p élevés, la masse transférée est importante et le temps de mise à l'équilibre 10 fois plus long que le temps caractéristique de formation des condensables (Bessagnet, 2000). D'autre part, pour une espèce donnée, à K_p fixé, le temps de mise à l'équilibre augmente avec la taille de la particule.

Actuellement, 3 approches de modélisation permettent de modéliser cette cinétique:

- le transfert Gaz-Particules entièrement dynamique : il simule pour chaque taille d'aérosols de manière explicite les transferts de masse entre phases gazeuse et particulaire par résolution des équations de flux (Jacobson, 1997 ; Sun and Wexler, 1998),
- le transfert Gaz-Particules à l'équilibre : il simule l'équilibre entre la phase particulaire toutes tailles confondues et la phase gazeuse (Meng et al., 1998 ; Lurmann et al., 1997), avec plusieurs variantes où des facteurs de pondération fonction de la taille des particules sont ensuite appliqués pour le transfert propre à chaque section de taille (Pilinis et al., 2000);
- le transfert Gaz-Particules hybride combine les deux approches précédentes. Le transfert est traité de manière dynamique pour les grosses particules et à l'équilibre pour les particules fines (Capaldo et al., 2000).

Ce point d'importance a été abordé en détail au cours de cette thèse.

Autres processus de condensation

D'autres processus de condensation viennent augmenter la masse d'aérosols secondaires, qui sont encore très peu étudiés. Il s'agit notamment de la chimie aqueuse des organiques avec un schéma réactionnel de l'isoprène dans les gouttes de nuage (Lim et al., 2005 ; Ervens et al., 2004). La condensation à froid est également un processus de condensation peu connu et peu documenté. Ceci a été montré pendant la campagne POVA, campagne d'hiver à Chamonix, centrée sur la formation des SOA (Jaffrezo et al., 2005).

1.2.3 Autres espèces aérosols

Comme vu plus haut, les composés carbonés ne sont pas seuls dans l'aérosol, ils sont en mélange avec des espèces inorganiques (sulfates, nitrates et ammonium majoritairement) ainsi que des poussières (urbaines et industrielles, minérales) et des sels marins. Ces espèces, plus largement étudiées que les organiques, ne seront pas détaillées dans cette thèse. Néanmoins, leur prise en compte dans le module ORISAM (cf. chapitre 3) nécessite une brève description dans ce paragraphe.

1.2.3.1 Sulfates, nitrates et ammonium

Sulfates et nitrates sont des composés inorganiques secondaires. Les sulfates sont produits soit :

- par oxydation en phase gazeuse en H_2SO_4 du SO_2 des activités humaines, des volcans ou du SO_2 issu de l'oxydation du diméthylsulfure (DMS) en milieu marin (Suhre et al., 1998), et conversion totale de H_2SO_4 en sulfate particulaire (Whitby, 1978),
- ou bien, par dissolution de SO_2 dans les gouttes nuageuses.

Dans les particules contenant peu d'eau, H_2SO_4 peut être neutralisé par NH_3 pour former des sels d'ammonium (ammonium sulfate d'ammonium, disulfate d'ammonium).

HNO_3 quant à lui passe en phase particulaire soit :

- en se dissolvant dans des particules aqueuses,
- en réagissant avec NH_3 pour former de l'ammonium nitrate particulaire (NH_4NO_3),
- ou bien, par chimie hétérogène, en réagissant avec des composés particuliers tels que les sels marins (par substitution du chlore par du nitrate pour former du NaNO_3 particulaire) ou les poussières calcaires (par formation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

La condensation des gaz inorganiques à l'état particulaire est traitée dans les modèles d'aérosols depuis plus de 20 ans. Actuellement, le calcul des activités du mélange et les équilibres multi-phasiques gaz-particules sont déterminés par un des nombreux modules thermodynamiques tels que SCAPE 2 (Kim et al., 1993), EQUISOLV 1-2 (Jacobson et al., 1996,1999) ou bien ISORROPIA (Nenes et al., 1998). Dans cette thèse, c'est le module ISORROPIA qui sera employé pour les équilibres thermodynamiques des espèces inorganiques. Ce module fait intervenir 9 espèces aérosols en phase solide (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), 8 espèces aérosols en phase liquide (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^-) et 3 espèces en phase gazeuse (HNO_3 , HCl , NH_3).

La réaction spécifique des nitrates particuliers (de taille grossière) formés par réaction avec les poussières calcaires (formation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) n'est pas traité dans ISORROPIA. En

revanche, elle peut être traitée par une réaction simplifiée (Vautard et al., 2005a) ou bien de manière explicite, à l'aide du module thermodynamique SCAPE2 (Rodriguez et al., 2004). De même, la chimie aqueuse des inorganiques a été plus largement étudiée que celle des organiques : la chimie aqueuse des sulfates est notamment traitée par Jacob et al. (2000).

1.2.3.2 Les poussières urbaines et industrielles

Les poussières urbaines sont émises par les cimenteries, l'industrie métallurgique, les usines d'incinération des déchets,... De récentes estimations de ces émissions sont de l'ordre de 100-200 Tg/an (Andreae, 1995 ; Wolf and Hidy, 1997). Les différents processus de resuspension des poussières les plus fines accroissent potentiellement ces valeurs (Vautard et al. 2005). L'industrialisation intensive sans contrôles d'émissions, particulièrement en Asie, pourrait conduire à une augmentation de ces sources à plus de 300 Tg/an vers 2040 (Wolf and Hidy, 1997).

Ces espèces, qui n'ont pas fait l'objet d'études dans cette thèse, sont en cours d'introduction dans les modèles d'aérosols du LA.

1.2.3.3 Les poussières minérales et les sels marins

Les poussières terrigènes minérales (« dust »)

Les poussières terrigènes minérales constituent une source majeure d'aérosols, tout particulièrement en régions tropicales et sub-tropicales, avec des épisodes de transport parfois intenses des particules les plus fines, notamment vers l'Europe.

Elles sont formées par érosion éolienne des sols, lors de conditions météorologiques particulières (épisodes de poussières désertiques) durant lesquelles, sous l'action de vents forts, les poussières désertiques sont mises en suspension. Ces particules sont généralement de grande taille : 80% des poussières sont situées dans le mode grossier, contre 20% dans le mode d'accumulation. Leur durée de vie atmosphérique est très variable, car les plus grosses particules se déposent rapidement par effet de pesanteur (sédimentation). La composition chimique de ces poussières a une signature chimique liée à la composition de la croûte terrestre à leur lieu d'émission (Fe, Ca, ...).

Les estimations de leur contribution à l'échelle globale oscille entre 1000-5000 Tg/an (Duce, 1995), avec une très grande variabilité spatiale et temporelle.



Figure 1.18 Vent de sable (khamsin) sur l’Egypte (mars 1998)

Les sels marins

Les sels marins sont générés par différents processus physiques, avec une forte dépendance à la vitesse du vent.

Trois types d’aérosols sont formés (Blanchard, 1985; Monahan et al., 1986):

- les embruns provenant directement de l’écèlement des vagues,
- les gouttes de film et les gouttes de jet : le déferlement des vagues provoque la montée en surface de bulles d’air (film) qui éclatent au contact de l’air et libère les sels marins . Le déferlement des vagues est aussi à l’origine de la formation de jets qui mettent en suspension des sels marins.

Ce type d’aérosols est prédominant dans les régions marines soumises à de forts régimes de vents et pauvres en sources locales d’aérosols (O’Dowd et al., 1997; Murphy et al., 1998; Quinn et al., 1998).

Les sels marins couvrent une palette importante de tailles des aérosols (de 0.05 à 10 μm de diamètre), avec une majorité de sels marins aux grandes tailles (supermicroniques). Les flux de sels marins de l’océan vers l’atmosphère sont estimés actuellement entre 1000 et 5900 Tg/an (Gong et al., 1997 ; Erickson and Duce, 1988; Tegen et al., 1996).

Ces espèces n’ont pas fait l’objet d’études dans cette thèse et sont, comme les poussières désertiques, en cours d’introduction dans les modèles d’aérosols du LA.

1.2.4 Fermeture chimique de l’aérosol (matière particulaire totale)

Jusqu’en 2001, quelques études ont montré l’importance relative du carbone et des sulfates particuliers (Groblicki et al., 1981 ; Cachier et al., 1990). En 1997, Hegg et al. confirment cette importance en établissant la première fermeture chimique, c’est-à-dire une analyse des

constituants principaux de la matière particulaire totale. Aujourd'hui, les études de fermeture chimique des aérosols se multiplient. On peut en voir un exemple par différents sites Européens (figure 1.19) où sulfates (SO_4) et carbone organique (OC) oscillent autour de 20%, ammonium (NH_4) et nitrates (NO_3) autour de 15%, tandis que BC est autour de 7-9%, typique d'aérosols urbains en Europe.

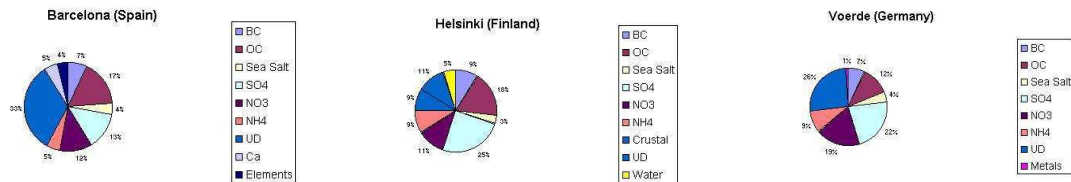


Figure 1.19 Fermeture chimique de l'aérosol pour 3 sites différents en Europe (Pakkanen et al., 1999 ; Kuhlbusch et al., 1999 ; Rodriguez et al., 2002)

En France récemment, la campagne Escompte 2001 a permis d'établir une fermeture chimique et optique dans une zone géographique complexe dans laquelle les concentrations de polluants atmosphériques sont très fortement influencées par les activités humaines, la ville de Marseille et par une orographie complexe.

La figure 1.20 présente ci-dessous les compositions chimiques moyennes sur 10 jours du PM10 (matière particulaire totale de taille inférieure à 10 μm) dans la zone Escompte (Cachier et al., 2004). On constate à nouveau la prédominance du sulfate et des organiques (POM), avec une nette prédominance de la matière organique au site de Plan d'Aups sous le vent de l'agglomération marseillaise.

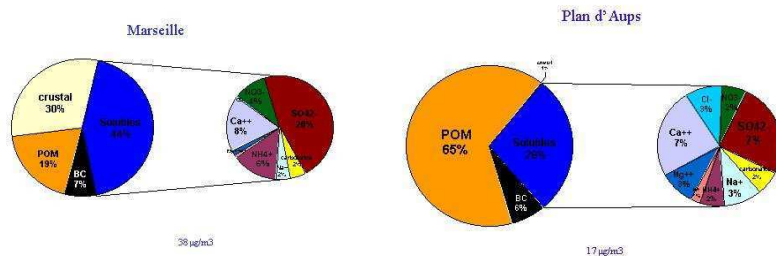


Figure 1.20 Composition chimique du PM10 moyen sur 10 jours mesuré sur 2 sites de la campagne Escompte

1.2.5 L'hygroscopicité des aérosols

L'hygroscopicité désigne la capacité d'un aérosol à capter de l'eau par condensation. Des résultats expérimentaux ont montré qu'une population d'aérosols est souvent composée d'aérosols plus ou moins hygroscopiques. Une vue conceptuelle de ces 2 sortes d'aérosols est donnée en figure 1.21. L'hygroscopicité d'une particule est très complexe : elle dépend fortement de la taille, de la composition chimique des aérosols et du caractère hydrophile/hydrophobe de chaque constituant chimique. C'est une propriété très importante pour les interactions aérosols-nuages, car une particule fortement hygroscopique pourra

donner naissance à un noyau de condensation nuageuse (CCN). Les propriétés radiatives des aérosols sont également concernées, du fait de l'accroissement de leur taille par captation d'eau.

La plupart des aérosols d'origine continentale est généralement de nature moins hygroscopique que les aérosols d'origine maritime (Covert and Heintzenberg, 1993 ; Svenningsson et al., 1992). L'hygroscopicité des aérosols n'est pas liée uniquement aux inorganiques (nitrates, sulfates, sodium...), présents notamment en très grande quantité dans les aérosols marins, les composés organiques jouant également un rôle important dans l'hygroscopicité des aérosols (Saxena et al., 1995).

Plus précisément, il a été observé que les aérosols organiques dans les régions de feux de biomasse (Tropiques) sont principalement hygroscopiques (Pham-Van-Dinh et al., 1994), tandis que les aérosols organiques des zones urbaines et industrielles sont plutôt à caractère hydrophobe. Il a pu être mis également en évidence que certaines chaînes de réactions précurseurs/oxydants conduisent à des produits semi-volatils ayant un effet plus ou moins marqué sur l'hygroscopicité des aérosols: par exemple, le couple beta-pinène/ozone augmente de 40% la masse d'eau absorbée par l'aérosol. Le couple cyclohexène/ozone l'augmente d'un facteur 2 (Seinfeld et al., 2001), tandis que les couples suivants n'ont pas d'effet majeur sur l'hygroscopicité des aérosols: toluène/NO_x (Edney et al., 2001), alpha-pinène/ozone (Kamens. and Jaoui, 2001), carène/ozone (Seinfeld et al., 2001).

Les connaissances sur les mécanismes physico-chimiques liés à l'hygroscopicité sont encore trop partielles pour fournir une modélisation détaillée. Récemment, un modèle structurel d'aérosol tenant compte de l'hygroscopicité a été proposé, dit modèle de « micelles inversées » (Ellison et al., 1999, http://aerosols.ucsd.edu/classes/sio209_05/slidesWk05.pdf). Il suppose :

- que les espèces organiques résident préférentiellement en surface des particules de moyenne et de grande taille. Sous cette forme, de tels aérosols ne sont pas très hygroscopiques et donc pas de bons noyaux de condensation nuageuse,
- que la monocouche (coating) de matériel organique hydrophobe se présente sous forme de micelles : la queue du micelle tournée vers l'extérieur est hydrophobe,
- que les coating hydrophobes peuvent réagir avec des radicaux hydroxyl (réactions de condensation). Les produits de réactions étant hydrophiles, la particule devient hygroscopique.

Il est à noter que ce modèle est essentiellement basé sur des observations d'aérosols marins (Tervahattu et al. 2005 ; Crahan et al., 2006), et non sur des aérosols continentaux dont l'effet sur l'hygroscopicité est encore peu exploré (cf cependant Tabadazeh, 2005).

Plusieurs modèles « plus simples » abordent l'hygroscopicité des espèces carbonés :

- Poeschl et al. (2001) proposent un coating constitué de benzo[a]pyrène (BaP) autour du BC (condensation après oxydation en surface par l'ozone), qui rend l'aérosol hygroscopique. La particule devient alors 100% hydrophile quand une monocouche de BaP hydrophile est constituée autour de la particule,
- Liu et al. (2005) proposent un coating hydrophile des aérosols carbonés BC et OC par des sulfates qui rendent la particule 100% hydrophile quand jusqu'à 10 couches de sulfates entourent le cœur constitué de BC+OM.

Dans ce contexte, il serait intéressant d'étendre ces modélisations simplifiées récentes à un coating de BC et OCp par des SOA, ce qui reste un thème scientifique inexploré. L'influence du caractère hygroscopique des différents types de SOA pourrait alors être estimée.

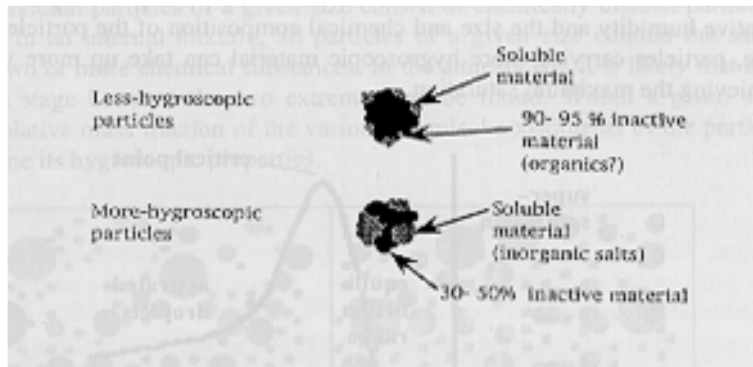


Figure 1.21 Hygroscopicité des aérosols

1.2.6 Les interactions aérosols-nuages

Les interactions entre les nuages et les aérosols sont très complexes. Grâce à leur caractère plus ou moins hygroscopique, les aérosols sont impliqués dans de nombreux processus microphysiques dans les nuages, dans la formation des gouttes de nuage et des cristaux de glace. Les aérosols incorporés dans les gouttes de nuages sont des noyaux de condensation nuageuse (CCN), ceux incorporés dans les cristaux de glace sont des noyaux glaçogènes de condensation (IN).

La formation de cristaux de glace, comme la formation de gouttes nuageuses, a rarement lieu par nucléation homogène (sauf dans les cirrus à température très basse). Plusieurs scénarios sont actuellement proposés, mis en évidence en laboratoire pour la nucléation hétérogène des cristaux de glace (figure 1.22) :

- le gel de molécules d'eau (« deposition freezing ») ou de gouttes d'eau surfondues (« condensation freezing ») mises en contact avec un IN,
- le gel d'eau surfondue en présence d'un IN (« immersion freezing »), la goutte étant déjà formée sur un IN (« immersion freezing ») ou bien par « contact freezing ».

Cependant, on n'a actuellement que très peu de connaissances sur l'efficacité de ces processus en conditions atmosphériques, la modélisation en ce domaine étant encore peu développée.

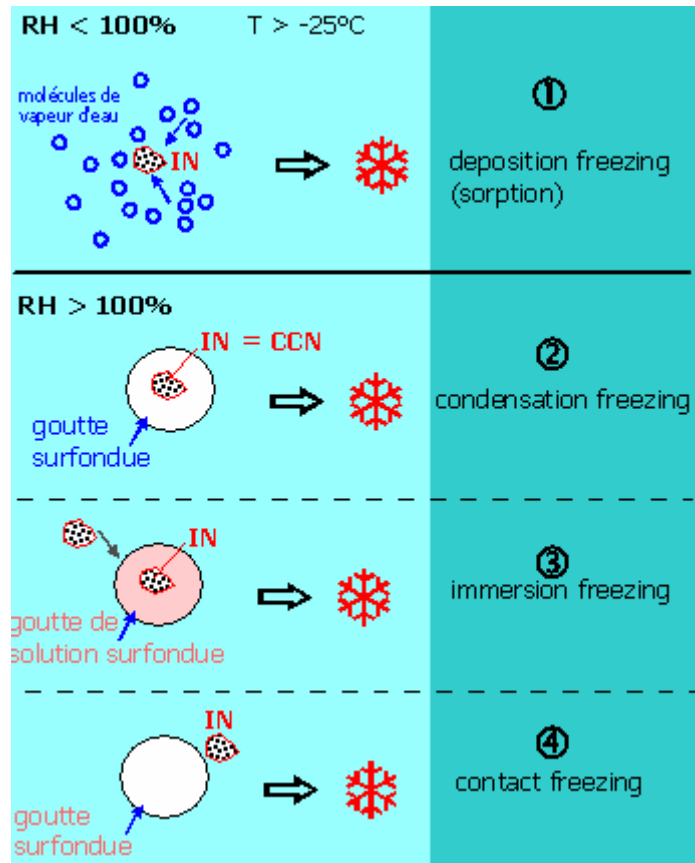


Figure 1.22 Différents mécanismes potentiels de nucléation hétérogène à partir des IN

Concernant les CCN, la nucléation des gouttes nuageuses, particulièrement complexe, a fait l'objet de divers développements en modélisation. A l'origine, un certain nombre de modèles (Jones et al., 1994 ; Boucher and Lohmann, 1995 ; Chuang and Penner, 1995) utilisaient des relations empiriques exprimant le nombre de gouttes de nuages (N_c) en fonction du nombre de particules de sulfates (Martin et al., 1994) ou bien en fonction de la concentration massique en sulfates (Leaith et al., 1992). Peu de modèles s'attachent à modéliser par le détail les interactions aérosols-nuages, et aucun modèle ne propose encore à la fois le traitement de la chimie et de la microphysique des aérosols et le détail des interactions aérosols-nuages.

Dans les modèles actuels traitant explicitement des interactions aérosols-nuages, les processus suivants sont pris en compte:

- activation des aérosols en noyaux de condensation nuageuse (CCN),
- formation de gouttes nuageuses à partir des aérosols activés (condensation d'eau nuageuse sur les CCN),
- effets cinétiques de cette condensation d'eau nuageuse.

Activation des aérosols

Pour constituer une goutte de nuage, un noyau de condensation nuageuse (CCN) doit être soumis à la base des nuages à une (faible) sursaturation critique (un peu au-delà de 100% d'humidité relative), dépendant de la taille et de la composition chimique des aérosols humides, de la vitesse verticale de l'air ascendant et du gradient vertical de température. A cette sursaturation critique, est associé un rayon critique de la particule nucléant la vapeur d'eau : ceci est décrit par la courbe de Köhler (Pruppacher and Klett, 1997).

Le CCN présente une saturation légèrement supérieure à 1 du fait de deux effets :

- l'effet Kelvin (« effet de courbure ») : le rapport surface/volume est plus grand pour une petite particule,
- l'effet Raoult (« effet de soluté ») : le CCN comporte une fraction importante de composés solubles dans l'eau qui augmentent la captation d'eau.

On retrouve ces deux termes dans l'équation donnant la sursaturation S en fonction du rayon a de la particule et des paramètres physico-chimiques du CCN. Par exemple, pour une solution saline, l'équation de Köhler s'exprime par :

$$S = \frac{e_{drop}}{e_{sat}} = \exp \left[\frac{2M_w \sigma_{drop}}{RTa\rho_w} - \frac{v\phi_s \varepsilon_v M_w \rho_s r_N^3}{M_s (a^3 - r_N^3) \rho_w} \right]$$

M_w : masse molaire de l'eau

M_s : masse molaire du sel

ρ_w : densité de l'eau

ρ_s : densité de la solution saline

a : rayon de la goutte

(Eq. 1.7)

r_N : rayon du noyau insoluble

v : nombre d'ions dans la solution saline

ϕ_s : coefficient osmotique de la solution saline

σ_{drop} : tension superficielle

ε_v : fraction volumique du soluté

Pour une particule donnée, la courbe représentative de cette équation en fonction du rayon de la particule est représentée sur la **figure 1.23**. Cette courbe présente un maximum de saturation S appelé « sursaturation critique » (S^*) associée à un rayon de particule a^* , appelé « rayon critique d'activation ». Si la particule a un rayon $a > a^*$, elle capte de l'eau et augmente en taille jusqu'à donner potentiellement une goutte de nuage (env. 20-40 μ m). Sinon ($a < a^*$), la particule reste en-deçà du seuil critique et demeure à l'état d'aérosol humide interstitiel dans le nuage. L'équation de Köhler ci-dessus a été modifiée par Facchini et al. (1999) pour s'adapter aux aérosols organiques car la présence d'espèces organiques modifie sensiblement la tension superficielle.

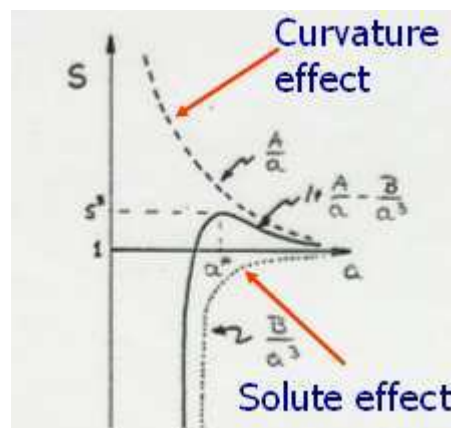


Figure 1.23 Saturation en fonction du rayon a de la particule

Afin de généraliser les paramétrisations établies pour une particule à une population d'aérosols, l'équation de Köhler fait intervenir 3 paramètres complexes à évaluer:

- (1) la distribution en nombre de l'aérosol,

- (2) la vitesse verticale de l'air dans le nuage,
- (3) la composition chimique de l'aérosol.

Les variations de la courbe de Köhler avec ces paramètres sont elles-mêmes très complexes. A titre d'illustration, la **figure 1.24** présente un exemple d'effet de la composition chimique sur la courbe de Köhler. Un CCN contenant le composé $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, très soluble, a un rayon d'activation plus petit qu'un CCN contenant du NaCl.

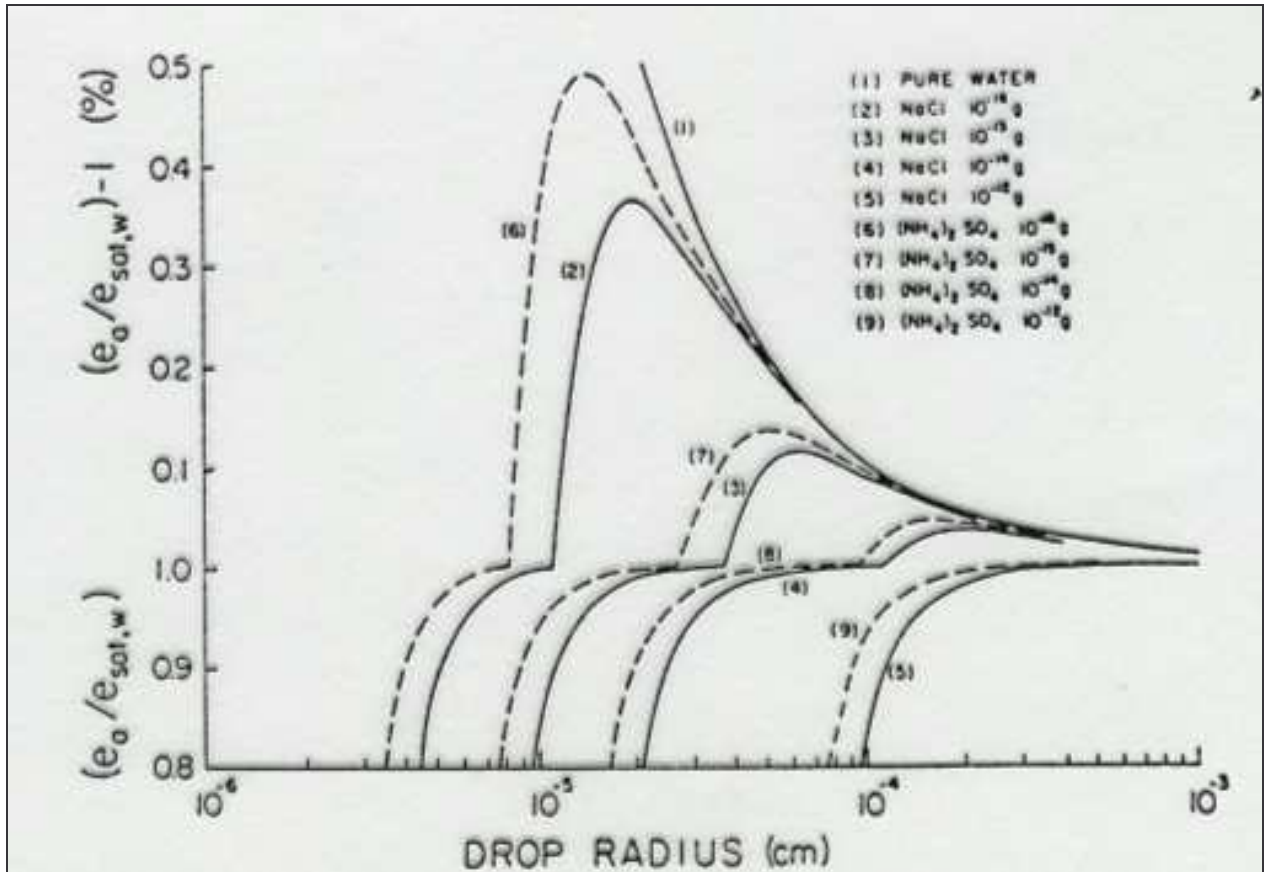


Figure 1.24 Variations de la courbe de Köhler en fonction de la composition chimique

Dans certains modèles sectionnels globaux tels que NARCM (von Salzen et al., 2000 ; Adams and Seinfeld, 2002), et certains modèles globaux d'aérosols à distributions lognormales tels que MIRAGE (Easter et al., 2004), les paramètres (1) et (3) sont déterminés de manière implicite dans le modèle. La paramétrisation de la vitesse verticale (w) reste très délicate dans des modèles régionaux et globaux et on a souvent recours à des modèles probabilistes (Ghan et al., 1997).

Une fois les 3 paramètres ci-dessus déterminés, la résolution de l'équation de Köhler donnant le rayon d'activation est en elle-même complexe. Plusieurs solutions analytiques existent à la fois pour les modèles lognormaux (Abdul-Rhazzak et al., 2000) et pour les modèles sectionnels (Abdul-Rhazzak et al., 2002).

Formation des gouttes de nuage

Le mélange convectif dans les nuages est tel que tous les CCN ne forment pas de gouttes de nuage : le nombre de gouttes de nuages (N_c) est généralement inférieur au nombre de CCN. Le traitement de cette évolution dynamique suit Ghan et al. (1997) dans les modèles de

circulation générale (Lohmann et al., 1999 ; Easter et al., 2004) en tenant compte de nombreuses contributions comme en témoigne l'équation suivante sur l'évolution du nombre N_c :

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} = R(N_c) + Q_{nucl} - Q_{autn} - Q_{self} - \frac{N_c}{q_l} (Q_{racl} + Q_{sacl} + Q_{frz} + Q_{evc}) + Q_{mlt}$$

$R(N_c)$: transport advectif, convectif, turbulent
 Q_{nucl} : nucléation des gouttes de nuages, déterminée par éq. de Köhler (Eq. 2.1)
 Q_{autn} : autoconversion de gouttes de nuages
 Q_{self} : auto - impaction de gouttes de nuages (Eq. 1.8)
 Q_{racl} : accrétion de gouttes de nuages par les pluies
 Q_{sacl} : accrétion de gouttes de nuages par des cristaux de glace
 Q_{frz} : nucléation de cristaux de glace
 Q_{evc} : évaporation de gouttes de nuage
 Q_{mlt} : liquéfaction de cristaux de glace

où les particules activées interviennent uniquement dans le terme Q_{nucl} .

Cinétique de la captation d'eau

Les modèles récents prennent également en compte les effets cinétiques : la captation d'eau par l'aérosol activé ne se fait pas instantanément, et le temps de mise à l'équilibre est d'autant plus important que la taille des particules est grande. Une modélisation récente tient compte de ces effets cinétiques pour les modèles sectionnels (Nenes and Seinfeld, 2003), comme pour les modèles lognormaux (Fountoukis and Nenes, 2005).

Modélisation simplifiée des interactions aérosol-nuages

Comme évoqué ci-dessus, la formation de gouttes de nuages à partir des aérosols (CCN) est complexe et la plupart des modèles qui visent à le traiter explicitement mettent en avant des hypothèses réductrices sur la chimie et la microphysique des CCN. Ainsi, dans les modèles de circulation générale, le cycle complet des CCN dans le nuage est modélisé de manière explicite, ainsi que la formation ultérieure des gouttes de pluie et les précipitations (figure 1.25). En revanche, dans les modèles qui traitent explicitement de la chimie et de la microphysique des aérosols, le traitement des interactions aérosols-nuages est simplifié : seul est modélisé de manière explicite le dépôt humide des aérosols, autrement dit les interactions entre aérosols et gouttes de pluie, selon un schéma souvent simplifié, comme dans certains modèles de chimie et transport.

Un tel traitement simplifié est appliqué au modèle développé dans cette thèse.

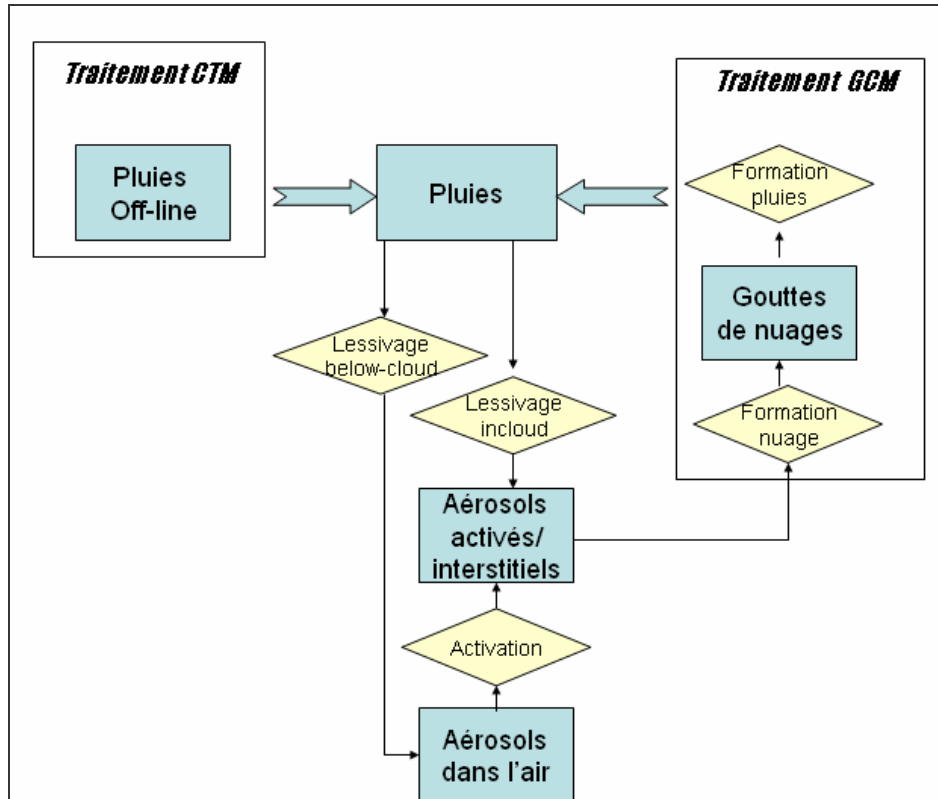


Figure 1.25 Schéma synthétique de modélisation des interactions aérosols-nuages

1.2.7 Forme des particules

Les aérosols présentent des formes souvent complexes, notamment à leur émission et avant vieillissement (ageing) qui tend à les « sphériciser ». Des clichés au microscope électronique montrent ces formes complexes (*figure 1.26, figure 1.27*), avec des formes fractales pour les particules de diesel et des constituants dits « brochosomes » (semblables à des ballons de football) pour les particules biogéniques organiques. Quelques études expérimentales et de modélisation ont été réalisées sur une structure fractale des aérosols carbonés (Katrinak et al., 1993 ; Bessagnet and Rosset, 2001).

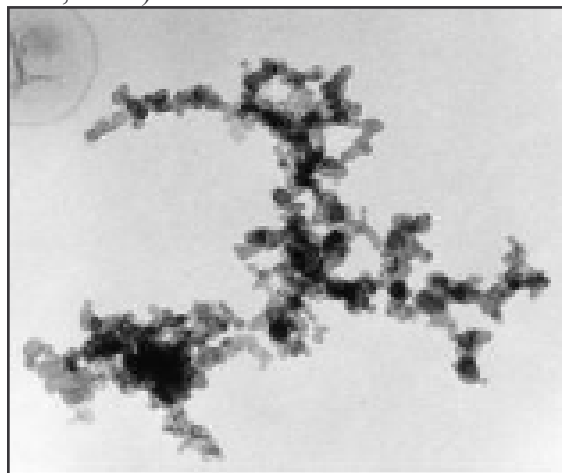


Figure 1.26 Exemple de particules diesel fraîchement émises

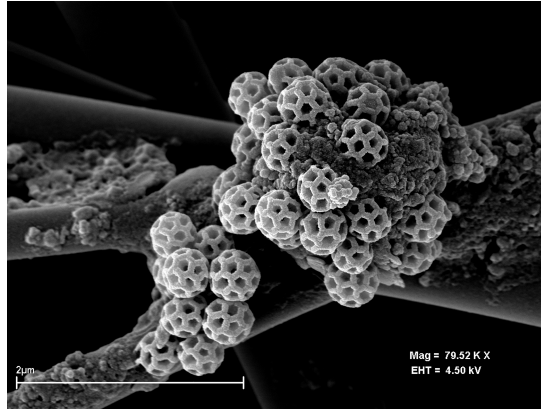


Figure 1.27 Exemple de particules biogéniques primaires (PBAP)

1.3 Propriétés radiatives des aérosols

Les interactions entre aérosols et rayonnement sont conditionnées par les propriétés optiques des aérosols. On les estime pour des longueurs d'onde dans l'ultraviolet, dans le visible et dans le proche infra-rouge, entre 200nm et 900nm. Ces propriétés optiques dépendent de la composition chimique, de la taille des aérosols et de leur forme, ainsi que de l'état de mélange (cf. plus loin).

Un aérosol possède une propriété optique intrinsèque, son indice de réfraction « m », nombre complexe ($m=n+ki$) fonction de la composition chimique, qui possède une partie réelle (n) traduisant la diffusion et une partie imaginaire (k) qui traduit l'absorption du rayonnement. Cet indice de réfraction dépend très fortement de l'humidité relative (Hänel, 1976).

Sont reportées dans le tableau 1.3 les valeurs de m ($m=n+ki$) pour diverses espèces d'aérosols (particules sèches). Pour une particule multi-composante, les fractions volumiques de chaque constituant chimique servent de pondérateurs dans le calcul de l'indice de réfraction de la particule (Seinfeld et Pandis, 1998).

Du fait de sa taille, une particule possède aussi un paramètre de taille « α », défini par le rapport $\alpha = \pi d / \lambda$ où d est le diamètre de la particule et λ la longueur d'onde du flux lumineux. Pour une particule, on détermine alors l'efficacité d'extinction (Q_{ext}) de la particule, qui comporte une efficacité d'absorption (Q_{abs}) et une efficacité de diffusion (« scattering ») (Q_{sca}) suivant la relation :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$$

Q_{ext} , Q_{abs} et Q_{sca} sont fonctions de l'indice de réfraction et du paramètre de taille de la particule.

Le rapport entre Q_{sca} et Q_{ext} est l'albédo de simple diffusion de la particule, noté ω . Un état de l'art réalisé récemment dans notre équipe présente les valeurs aujourd'hui disponibles (tableau 1.3).

Tableau 1.3– Propriétés optiques de base des aérosols (particules sèches)

Espèce aérosol	ρ (g.cm ⁻³)	n	k	ω_0	Comportement qualitatif
BC	1.5	1.87	0.569	0.34	Absorbant
OCp, SOA	1.5	1.55	0.005	0.98	Diffusant
Sulfate d'ammonium	1.7	1.53	0	0.99	Diffusant
Nitrates	1.7	1.53	0	0.9	Diffusant
Poussières désertiques					
Eau	1	1.34	0	1	Diffusant

Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{sca} et ω sont déterminés :

- soit par la théorie de Mie dans le cas $\alpha \sim 1$ ou $\alpha \gg 1$, c'est à dire dans le visible, pour la plupart des particules (principalement les particules microniques et supermicroniques),
- soit par la théorie de Rayleigh dans le cas $\alpha \ll 1$ (cas de particules très fines) : il s'agit alors du même type d'interactions qu'entre les molécules de gaz et le rayonnement.

Pour une particule humide, la présence d'eau modifie ces coefficients. Plusieurs moyens existent pour intégrer cette dépendance, selon qu'on tienne compte d'un facteur multiplicatif constant (e.g. Q_{sca} des sulfates multiplié par 1.8 pour un aérosol lorsque l'humidité relative est de 80%), ou bien d'une relation fournissant les variations de ces fonctions avec l'humidité relative ou encore, de manière plus complexe, en prenant en compte dans le calcul de Q_{sca} l'eau des aérosols.

D'une particule, le calcul est ensuite étendu à une population d'aérosols. On détermine alors le coefficient d'extinction (en m⁻¹) de l'aérosol par :

$$b_{ext}(\lambda) = \int_{D_p^{min}}^{D_p^{max}} \frac{\pi D_p^2}{4} Q_{ext}(m(\lambda), \alpha(\lambda)) n(D_p) dD_p$$

(Eq. 1.9)

D_p^{max} : diamètre maximal des particules

D_p^{min} : diamètre minimal des particules

$n(D_p)dD_p$: nombre de particules comprises entre les diamètres D_p et $D_p + dD_p$

En intégrant le coefficient d'extinction dans la colonne atmosphérique (d'épaisseur z), on détermine l'épaisseur optique de l'aérosol (« AOD », avec : $AOD = b_{ext} z$).

Plusieurs types de mesures donnent accès à l'AOD des aérosols : c'est le cas de certaines données satellites et en surface, de « photomètres ».

Le calcul des propriétés optiques des aérosols est également très sensible au type de mélange des aérosols, selon que l'on considère :

- des particules d'aérosols toutes constituées d'une espèce chimique unique, on parle alors de mélange externe (figure 1.28), les coefficients d'extinction sont alors calculés séparément par constituant chimique (suivant par exemple le tableau 1.3), puis pour l'ensemble des aérosols, le coefficient résultant étant la somme de ces coefficients individuels,

- des particules d'aérosols constituées individuellement de plusieurs espèces chimiques, dans le cas de mélanges internes.

Plusieurs configurations de mélanges internes sont envisageables, selon que l'on considère des particules toutes constituées d'un mélange monophasique de composés chimiques (mélange interne homogène) ou bien une structure multiphasique, simplifiée en supposant une structure multicouche, avec au centre une (ou deux) enveloppes sphériques solides et une enveloppe extérieure liquide (figure 1.28). Le recours à l'un ou l'autre des types de mélanges dans les modèles modifie considérablement le calcul des propriétés optiques, et par suite le calcul de l'effet direct des aérosols (Jacobson, 2001a) : le forçage radiatif global direct peut ainsi passer de $+0.27 \text{ Wm}^{-2}$ en mélange externe à $+0.54 \text{ Wm}^{-2}$ en mélange interne homogène. *Durant la thèse, un mélange interne multiphasique à 3 couches concentriques (développé par Mallet et al., 2005), sera comparé à un mélange externe.*

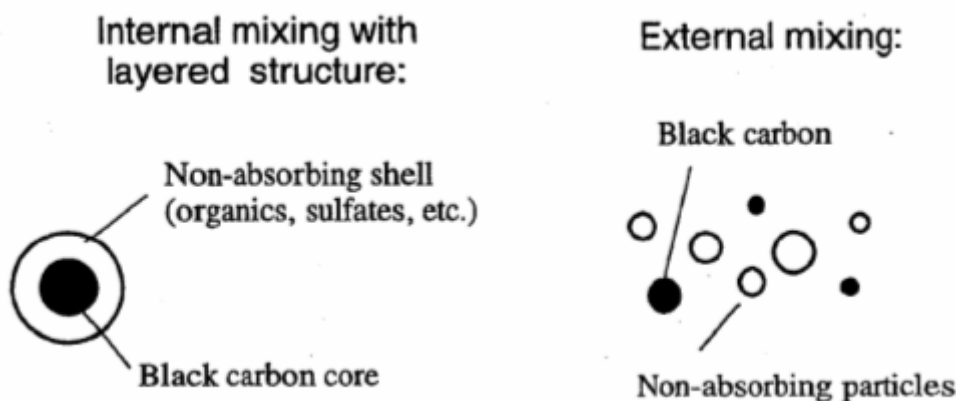


Figure 1.28 Mélange interne (type à 2 couches concentriques) et mélange externe

1.4 LES MODELES GLOBAUX D'AEROSOLS

La liste non-exhaustive de modèles d'aérosols globaux présentée dans le tableau 1.4 résume l'état de l'art actuel de la modélisation des processus aérosols dans les modèles globaux, en détaillant les composantes chimiques prises en compte et leur représentation en taille, le type de mélange d'aérosols (externe ou interne) considéré, les variables pronostiques « aérosols » considérées, les processus « aérosols » pris en compte, ainsi que les articles de références pour ces modèles.

Il convient tout d'abord de préciser que si nombre de modèles globaux considèrent un mélange interne d'aérosols, seul le modèle de mélange interne développé ici dans cette thèse considère un mélange interne ayant une structure à 3 couches.

On constate que bien des modèles ont encore une représentation de certains de leurs composés chimiques sans distinction de taille (bulk phase) bien que la considération de la taille soit essentielle pour des processus tels que la condensation.

La formation de SOA est présente dans peu de modèles globaux: celui de cette thèse et le modèle STOCHEM (Derwent et al., 2003).

Citons également le programme d'intercomparaison de modèles d'aérosols globaux, AEROCOM, actuellement en cours et qui confronte les résultats de simulations de près de 20 modèles globaux d'aérosols (<http://nansen.ipsl.jussieu.fr/AEROCOM>).

Tableau 1.4 Principales caractéristiques des modèles globaux d'aérosols (Easter et al., 2004)

Nom du modèle	Composantes (représentation de la taille)	Etat de mélange	Variables prognostiques	Microphysique-chimie des aérosols	Références
GRANTOUR	S(b), BC(b), OC(b), D(2s), SS(2s)	EXT	Ma	cond., act., aqu., d+w dep.	Penner et al. (1998), Chuang et al. (2002)
GISS Caltech/CMU	S(n), N(b), A(b), BC(b), OC(b), D(b)	INT	Ma	therm (ISORROPIA), cond, aqu, het, d+w dep	Adams et al. (1999), Liao et al. (2003)
ECHAM5-HAM	S, BC, OC, D, SS – (all 7m)	INT and/or EXT	Ma, Nc	therm, cond, coag, nuc, act, aqu, d+w dep	Lohmann et al. (1999a, 2000), Stier et al. (2005)
CCSR / NIES AGCM	S(b), BC(b), OC(b), D(10s), SS(4s/10s)	INT+EXT	Ma	cond, aqu, d+w dep	Takemura et al. (2000, 2002)
GISS GCM / CU	S(b), BC(b), OC(b), D(8s), SS(6s)	INT+EXT	Ma	cond, aqu, d+w dep	Tegen et al. (2000), Koch (2001)
MATCH	S(b), BC(b), OC(b), D(4s), SS(b)	EXT	Ma	cond, act, aqu, d+w dep	Collins et al. (2001)
GATORG	S, N, A, BC, OC, D, SS, 40 others (all 17s)	INT+EXT	Ma, Na, Nc	therm (EQUISOLV II), cond, coag, nuc, act, aqu, d+w dep	Jacobson (2001a, 2001b, 2002, 2003)
MOZART	S(b), BC(b)	EXT	Ma	cond, act, aqu, d+w dep	Tie et al. (2001)
TM2-M3+	S(6m), BC(4m), OC(2m), SS(1m)	INT+EXT	Ma, Na	cond, coag, nuc, act, aqu, het, d+w dep	Wilson et al. (2001)
GOCART	S(b), BC(b), OC(b), D(7s), SS(4s)	EXT	Ma	cond, aqu, d+w dep	Chin et al. (2002)
CCM3 / Oslo	S(2m), BC(3m), D(44s), SS(44s)	INT+EXT	Ma	cond, coag, act, aqu, d+w dep	Iversen and Seland (2002), Kristjansson (2002)
TM3-EQSAM	S(b), N(b), A(b)	INT	Ma	therm (EQSAM), cond, aqu, het, d+w dep	Metzger et al. (2002a, 2002b)
ULAQ	S(15s), BC(6s), OC(6s), D(6s), SS(6s)	INT+EXT	Ma	cond, coag, nuc, aqu, het, d+w dep	Pitari et al. (2002)
STOCHEM	S(b), N(b), A(b), OC(b)	EXT	Ma	SOA, cond, act, aqu, d+w dep	Derwent et al. (2003)
CAM	S, N, BC, OC, D, SS (all 12s)	INT+EXT	Ma, Na	cond, coag, nuc, act, aqu, d+w dep	Gong et al. (2003)
MIRAGE	S(4m), BC(2m), OC(2m), D(2m), SS(2m)	INT+EXT	Ma, Na, Nc	cond, coag, nuc, act, aqu, d+w dep	Easter et al. (2004)
TOMCAT-GLOMAP	S, BC, OC, D, SS – (all 20s)	INT+EXT	Ma	cond, coag, nuc, aqu, d+w dep	Spracklen et al. 2005
ORISAM-TM4	S, N, A, BC, OC – (all 8s)	INT+EXT	Ma	therm (ISORROPIA), SOA, cond, coag, nuc, aqu, d+w dep	Cette thèse

Composantes : S=sulfate, N=nitrate, A=ammonium, BC=carbone suie, OC= carbone organique, D=poussières désertiques, SS=sels marins. Représentation de la taille des particules entre parenthèses : b= « bulk » (taille unique), Xs pour X sections de taille, Xm pour X modes. INT et EXT indiquent un état de mélange interne ou externe. Ma, Na, Nc désignent la masse d'aérosols, le nombre d'aérosols et le nombre de gouttes de nuages. Microphysique-chimie : SOA= formation des SOA, therm=équilibre thermodynamique gaz-particules, cond=condensation, coag=coagulation, nuc=nucléation, act=activation, aqu=chimie aqueuse, het= chimie hétérogène, d+w dep= dépôts sec et humide.

CHAPITRE 2

SOURCES PRIMAIRES DE PARTICULES : DEVELOPPEMENTS SUR LES INVENTAIRES D'EMISSIONS D'AEROSOLS CARBONES (BC ET OCP) – ZOOM SUR L'EUROPE

2.1 DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEL INVENTAIRE EUROPEEN D'EMISSIONS D'AEROSOLS CARBONES	54
2.2 NOUVEAUX INVENTAIRES D'EMISSIONS DE FUELS FOSSILES POUR BC ET OCP	58
2.2.1 PRINCIPAUX RESULTATS	58
2.2.2 ARTICLE N°1	68
2.2.3 CREATION D'UN SYSTEME DE BASE DE DONNEES ET PORTAIL INTERNET POUR LE DEVELOPPEMENT DES INVENTAIRES D'EMISSIONS	107
2.3 CONCLUSION	108

2.1 Développement d'un nouvel inventaire Européen d'émissions d'aérosols carbonés

Pourquoi ce nouvel inventaire ?

Ce chapitre 2 présente l'inventaire d'émissions que j'ai développé à l'échelle de l'Europe pour les années 1995-2010. Les incertitudes actuelles sur les émissions de combustions de fuels fossiles de carbone suie (BC) et carbone organique (OCp) présentées au chapitre 1 sont particulièrement importantes sur cette région, notamment du fait de l'importance de l'évolution technologique dans les inventaires d'émissions. Deux éléments importants évoluent au cours des années 1995-2010 en Europe:

- les mutations structurelles de technologies, qui consistent à remplacer des technologies de combustion anciennes par des technologies plus modernes (e.g. introduction de la technologie « propre » de lit fluidisé pour le brûlage du charbon dans les industries européennes). Il s'agit également du remplacement très progressif du charbon dans plusieurs types de brûleurs à charbon (e.g. dans l'industrie) par le combustible bois;

- l'ajout sur les technologies de nouveaux contrôles d'émissions (filtres, pièges à particules) très performants, afin de répondre aux exigences de normes anti-pollution apparues durant cette décennie en Europe (e.g. pour les véhicules, la norme Euro I, II, III, ...) de plus en plus contraignantes. Ces contrôles d'émissions étaient pris en compte de manière très simple dans Cooke et al. (1999) pour les contrôles antérieurs à 1990, par un coefficient d'abattement constant (50%) et uniquement pour le charbon industriel. Les normes anti-pollution progressent plus vite que les mutations structurelles de technologies et la mise en place de nouveaux contrôles d'émissions suit assez rapidement la parution de ces normes.

Comme nous allons le voir, prendre en compte de manière exhaustive ces deux aspects dans les inventaires d'émissions fuels fossiles sur l'Europe nécessite d'adapter et de modifier la méthodologie de calcul des émissions commune à Cooke et al. (1999) et Junker and Liousse (2006) utilisée pour les inventaires globaux.

Il était notamment nécessaire de remplacer la description de l'évolution technologique des pays suivant leur niveau de développement par une description plus détaillée à partir d'une liste de différents types de technologies de combustion, de manière analogue à Bond et al. (2004).

La **figure 2.1** schématise la méthode employée ici:

- les données de consommations de fuels de l'organisme IIASA ont été employées. Elles fournissent les quantités consommées annuelles par pays pour 1990, 1995, 2000, 2005 et 2010 avec 8 fuels considérés (4 fuels solides, 3 fuels liquides et une catégorie pour les fuels gazeux), les trois mêmes secteur d'activités que Cooke et al. (1999) et pour chaque « fuel/secteur », deux niveaux de détail supplémentaires sont inclus:

- le niveau 1 : la technologie de combustion avec 13 couples distincts « fuel/technologie » pour le secteur industriel (e.g. le brûlage du charbon sur lit fluidisé), 8 pour le secteur domestique (e.g. le brûlage du bois dans les cheminées) et 6 pour le secteur « combined » (e.g. les camions roulant au diesel) ;

- le niveau 2 : pour chaque technologie, plusieurs contrôles d'émissions. A ce niveau de détail, cela porte à 58 le nombre de couples « fuel/technologie » dans le secteur industriel (e.g. le brûlage du charbon sur lit fluidisé équipé d'un filtre électrostatique (ESP)), à 30 ceux du secteur domestique (e.g. le brûlage du bois dans les cheminées équipé d'un insert) et à 42 ceux du secteur « combined ».

Le choix des facteurs d'émission correspondants a été réalisé au niveau de détail 1, c'est-à-dire pour tous les couples « fuel/secteur/technologie » (*figure 2.1*). Les facteurs d'émission au niveau de détail 2 ont ensuite été déduits par application de coefficients d'abattement relatifs aux contrôles d'émissions (Klimont et al., 2002).

Le principal problème à traiter est lié au fait que nous ne disposons pas des facteurs d'émission pour tous les couples « fuel/secteur/technologie » au niveau de détail 1.

Les facteurs d'émission connus, tirés à la fois de la littérature (Cooke et al., 1999) et d'une réactualisation effectuée dans cette thèse (en accord avec l'inventaire global de Junker and Liousse (2006)), correspondent à un niveau de détail moins important, avec un facteur d'émission par catégorie « fuel/secteur ».

J'ai donc choisi de considérer que pour chaque catégorie « fuel/secteur », le facteur d'émission connu s'applique à une technologie bien particulière parmi toutes celles présentes dans cette catégorie, baptisée « technologie de référence » (notées REF sur la *figure 2.1*). Selon cette hypothèse de travail, j'ai donc eu à faire le choix de ces technologies de référence (une par catégorie « fuel./secteur »). Elles sont non contrôlées (puisque les contrôles d'émissions s'appliquent en fin d'algorithme) et choisies comme étant représentatives des technologies pré-1990, auxquelles j'ai appliqué le facteur d'émissions des pays semi-développés.

Pour ces catégories de référence, on a donc conservé certains facteurs d'émissions de Cooke et al. (1999) et actualisé certains autres, conjointement avec Junker and Liousse (2006). (cf. ci-après).

Ensuite, pour les technologies dont les facteurs d'émissions ne sont pas connus, une nouvelle méthode a été introduite: la méthode CO/CO₂. Notons que cette méthode constitue une hypothèse de travail et concerne uniquement les technologies non-contrôlées. Les nouvelles valeurs de facteurs d'émission ainsi déterminées seront en fait beaucoup moins affectées par les incertitudes sur cette nouvelle méthode que par l'application ultérieure des contrôles d'émissions (sous forme de coefficients d'abattements).

L'objectif ici, est uniquement de jeter les bases d'une méthode, qu'il conviendra ensuite d'améliorer, à l'aune de nouvelles mesures simultanées de facteur d'émission et de rapports CO/CO₂.

De manière plus explicite, cette méthode, une première du genre, consiste à employer le rapport CO/CO₂ comme variable auxiliaire pour estimer les EF(BC) et EF(OCp).

Ce rapport présente l'avantage d'être connu dans la littérature pour toutes les technologies, au niveau de détail considéré ici. Il faut préciser que l'élaboration de cette méthode nous conduit à faire deux hypothèses, une sur le lien entre EF(BC) et le rapport CO/CO₂, l'autre entre OCp/BC et ce même rapport. Ce lien s'explique très bien qualitativement : en effet, la qualité de la combustion est très fortement liée à ce rapport car plus la combustion est incomplète, moins bon est son degré d'oxygénation (forte valeur du rapport CO/CO₂) et plus les particules carbonées, dont BC, vont être produites en grande quantité. D'autre part, plus la combustion est incomplète, plus elle produit de carbone organique relativement à BC. L'expression quantitative de ces liens entre EF(BC) et CO/CO₂ d'une part et OCp/BC et CO/CO₂ d'autre part est plus délicate. Elle est évoquée par des mesures récentes en chambre de combustion (Guinot, pers. comm.) pour plusieurs appareils de combustion de fuels fossiles. En revanche, ces liens ont été traduits par des corrélations linéaires importantes pour les feux de savanes et de forêts, qui ne font pas partie de l'inventaire ici. Une hypothèse de travail a donc été faite ici, qui consiste à supposer une expression pour ces liens, hypothèse qui sera affinée dans le futur par de nouvelles données expérimentales (données attendues notamment de la campagne en chambre de combustion à Lannemezan qui a eu lieu en juin 2006).

Rappelons ici que cette méthode est employée pour les technologies non contrôlées, considérées pour traduire la mutation structurelle technologique qui s'opère dans les années 1995-2010. Cependant, la prise en compte dans l'inventaire des contrôles d'émissions postérieurs à 1995 est traitée en dehors de cette méthode CO/CO₂ à l'aide de coefficients d'abattements. Or, il est important de noter ici à nouveau que l'application de ces normes est plus rapide que la mise en place des nouvelles technologies non contrôlées (e.g. la technologie industrielle de lit fluidisé pour le charbon industriel, encore peu représentée au niveau des consommations de fuels, par rapport à des technologies telles que le charbon pulvérisé), surtout avec les contrôles d'émissions draconiens mis en place dans le trafic routier, comme nous le verrons plus loin.

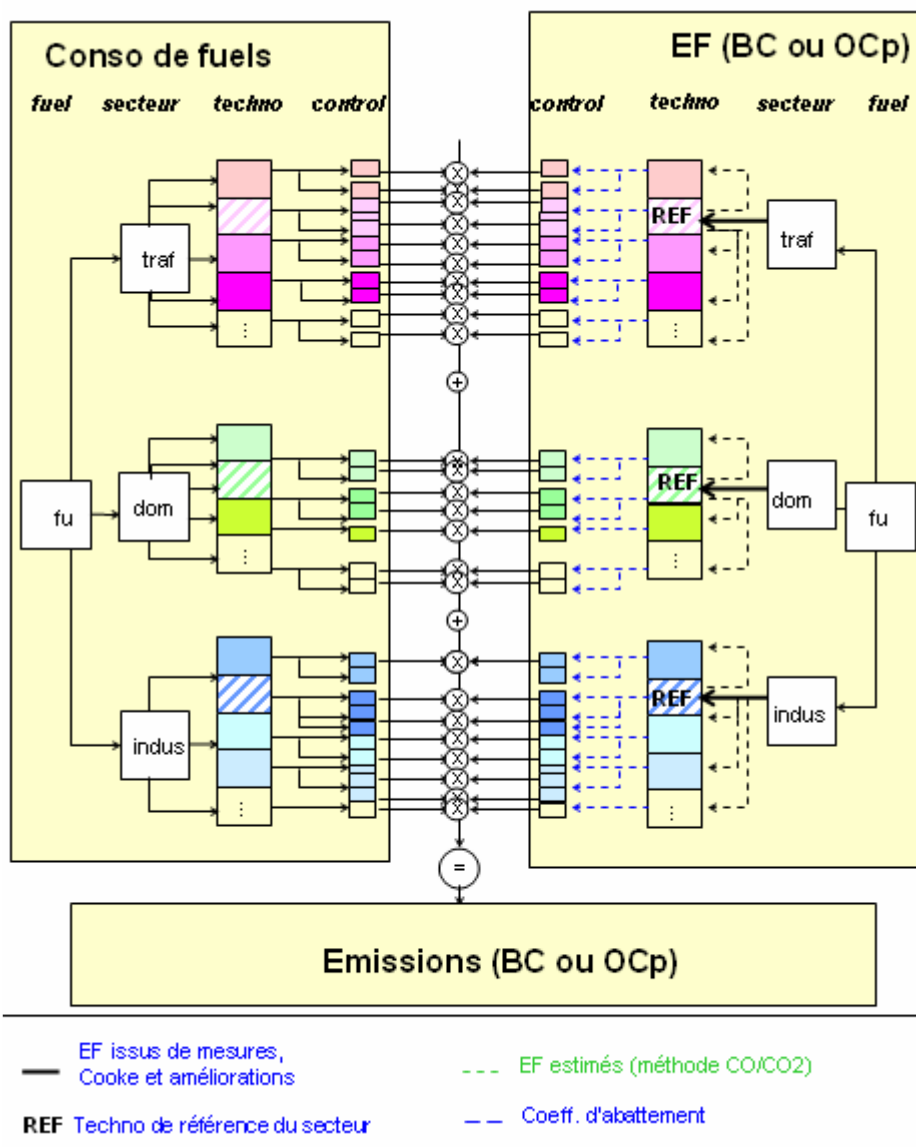


Figure 2.1 Algorithme de dérivation des émissions de carbone suie (BC) et carbone organique (OCp) dans cette thèse

Afin d'étudier de manière plus précise les fractions contrôlées et non contrôlées des émissions, j'ai choisi de développer à l'aide de la même méthode deux inventaires plus précis,

avec des consommations de fuels actualisés, sur zooms régionaux. Ainsi, l'ensemble des inventaires d'émissions fuels fossiles développés ici est constitué de :

- un inventaire sur l'Europe, baptisé CAPEDB1 (Carbonaceous Aerosol Particles Emission Database), pour les années 1995, 2000, 2005, 2010 avec des données nationales de consommations de 8 fuels (IIASA) pour 40 pays Européens, suivant 117 catégories de type « technologie de combustion/ contrôle d'émissions » (30 dans le secteur trafic (dont 21 pour le trafic routier), 44 dans le secteur domestique et 43 dans le secteur industriel). Les émissions sont ensuite spatialisées à la résolution 25kmx25km à partir de plusieurs cartes de densités (population, émissions de PM10) issues de l'inventaire CEPMEIP (TNO),
- un inventaire pour les années 2000 et 2010 sur la France, baptisé CAPEDB2, avec des données nationales de consommations pour les 8 fuels précédents (IIASA). Les consommations de fuels du trafic routier sont étendues à 58 catégories et pré-spatialisées à l'échelle 10kmx10km suivant le tracé exact des axes routiers (CETE Lille et Lyon, pers. comm.). Les consommations de fuels dans les autres catégories (44 catégories domestiques, les 43 catégories industrielles et les 9 catégories de trafic non-routier (machines agricoles, trafics ferroviaire et aérien,...)) sont les mêmes que celles de l'inventaire précédent. Pour ces autres types d'activités, les émissions de l'inventaire précédent ont été spatialisées à l'échelle 10kmx10km à l'aide de clés de spatialisation de CORINE Land Cover (IFEN, pers. comm.);
- enfin, un inventaire pour l'année 1999 sur la région de Marseille, baptisé CAPEDB3, couvrant la zone où s'est déroulée la campagne de mesures ESCOMPTE (Cousin et al., 2005), avec des données de consommations de fuels améliorées pour les mêmes fuels et mêmes secteurs que l'inventaire CAPEDB2. Ces consommations de fuels sont pré-spatialisées (LPCA et AIRMARAIX, pers. comms.) à la résolution 1kmx1km.

Enfin, pour montrer l'impact des émissions contrôlées/non contrôlées de l'inventaire Europe, j'ai fait le choix de construire deux scénarios pour CAPEDB1 :

- un « scénario haut » où les facteurs d'émission sont appliqués sans coefficient d'abattement pour les technologies contrôlées, c'est-à-dire où toutes les émissions sont supposées non contrôlées ;
- un « scénario bas » où les fractions contrôlées et non-contrôlées des émissions sont déterminées par application des coefficients d'abattement pour les technologies contrôlées.

2.2 Nouveaux inventaires d'émissions de fuels fossiles pour BC et OCp

J'ai choisi de présenter dans ce paragraphe les résultats phares de l'article n°1 présenté au paragraphe 2.2.2 et soumis à la revue internationale Journal of Geophysical Research (JGR). Ces résultats portent à la fois sur les inventaires, mais aussi sur leur comparaison aux inventaires européens existants, du point de vue des émissions, mais également du point de vue des valeurs de facteurs d'émission sélectionnées. Certains détails non inclus dans le papier sont donnés ici.

2.2.1 Principaux résultats

a). Révision de l'ensemble des valeurs de facteurs d'émission

Les valeurs employées de facteurs d'émission pour les « technologies de référence » (une par couple « fuel/secteur ») figurent dans le *tableau 2.1* en rouge, tandis que les facteurs d'émission des autres technologies y figurent en bleu.

Les principales modifications apportées dans cette thèse aux valeurs de facteur d'émission de Cooke et al. (1999) concernent :

- le diesel industriel: les EF(BC) et EF(OC) étaient calculés sans tenir compte de la différence entre moteurs stationnaires (stationary engines) et chaudières (boilers). Les moteurs stationnaires sont plus proches des moteurs diesels non-contrôlés du trafic routier. On a déterminé ici un facteur d'émission moyenné sur les facteurs d'émission des deux technologies ;
- le fioul lourd (heavy-fuel) dans tous ses usages: on applique désormais les mêmes facteurs d'émission que le diesel. Bien qu'aucune nouvelle donnée expérimentale n'étaye cette modification, on s'est appuyé sur les rapports CO/CO₂, semblables pour ces 2 fuels ;
- le bois domestique: on a adopté des EF(BC) et EF(OC) respectifs de 1.3g/kg et 5.8g/kg, tirés de la littérature récente (Junker and Lioussé, 2006) ;
- le lignite (domestique et industriel), les briquettes de charbon (domestique et industriel) et le coke (industriel): également du fait de CO/CO₂ semblables au charbon (domestique ou industriel) et en l'absence de mesures directes récentes des facteurs d'émission de ces fuels, les mêmes facteurs d'émission que ceux du charbon sont appliqués ;
- le diesel trafic : la valeur de 5g/kg d'EF(BC) (resp. 2.5g/kg d'EF(OCp)) pour les pays semi-développés, a été réactualisée avec des données récentes de facteurs d'émission plus basses, de 2g/kg pour EF(BC) (resp. 1g/kg pour EF(OCp)) (campagne de mesures de Lannemezan de novembre 2002 - Cachier, 2004, pers. comm.).

Dans le *tableau 2.1* sont également présentés pour comparaison les facteurs d'émission de l'inventaire Bond et al. (2004). Cette comparaison fait apparaître des différences qu'on peut classer suivant deux catégories : les différences majeures sont celles qui correspondent à un fuel et à un secteur pour lesquels à la fois les quantités de fuels consommées sont importantes ET où de fortes différences existent sur les facteurs d'émission. Les différences sont mineures dans les cas contraires.

Les différences majeures portent sur:

- le charbon industriel : en Europe, les brûleurs majoritaires sont du type charbon pulvérisé (« pulverized coal ») pour lesquels EF(BC) vaut 0.006 g/kg chez Bond et al. (2004) et environ

0.3 g/kg dans notre étude. Notons de plus que le rapport BC/OC > 1 chez Bond et al. (2004), alors qu'il vaut 1 dans notre inventaire ;

- le lignite industriel : les facteurs d'émission sont très faibles chez Bond et al. par rapport à l'inventaire CAPEDB ;
- les briquettes industrielles et le coke industriel : les facteurs d'émission sont également très faibles pour Bond et al. (2004) et le rapport BC/OC > 1, ce qui indique une combustion particulièrement plus complète pour ces fuels que dans l'inventaire CAPEDB. Par contre, il existe dans Bond et al. un EF(BC) plus fort pour le coke industriel (uncaptured) lorsqu'il est directement rejeté dans l'atmosphère, ce qui selon, ces auteurs, est rarement le cas pour les pays développés car l'industrie du coke est très contrôlée ;
- le heavy-fuel et le diesel domestique : là encore les facteurs d'émission sont plus faibles (d'un facteur 2) chez Bond et al. (2004).

Les différences mineures portent sur:

- l'essence industrielle (light-fuel oil) : elle produit plus de carbone suie (BC) que de carbone organique (OC) dans l'inventaire Bond et al.,
- le trafic routier : il n'y a pas de données dans l'inventaire CAPEDB sur les véhicules qualifiés de « super-emitters », en proportions faibles en Europe (Bond et al.) par rapport aux autres types de véhicules,
- les facteurs d'émission des 2 roues sont supérieurs chez Bond et al. (2004).

Les différences majeures expliquent presque entièrement l'écart existant sur l'Europe entre les deux inventaires : l'inventaire CAPEDB et l'inventaire Bond et al. (2004).

Tableau 2.1– Valeurs de facteurs d'émission des technologies non-contrôlées pour la période 1995-2010 et amplitudes des coefficients d'abattements associés dans l'inventaire CAPEDB et chez Bond et al. (2004)

Fuels	Inventaire CAPEDB (cette étude)				Bond et al. (2004)			
Fuel et secteur	Technologies	EF(BC) non contrôlé	EF(OC) non contrôlé	Fcont	Technologies	EF(BC) non contrôlé	EF(OC) non contrôlé	Fcont
Biofuels industriels	chaudières	0.6	2.28	0.7-1.0	grille	0.09	0.38	0.4-1.0
					traditionnelle	0.85	5.1	1.0
Briquettes	toutes	0.63	0.64	0.01-1.0	grille	0.006	0.013	0.3-1.0
Lignite industriel	lit fluidisé	0.072	0.07	0.01-1.0	cyclone	0.034	0	0.03-1.0
	charbon pulvérisé	0.298	0.3	0.01-1.0	charbon pulvérisé	0.02	0	0.05-0.9
	grille	2.86	3.43	0.7-1.0	grille	0.09	1.23	0.06-1.0
Charbon industriel	lit fluidisé	0.072	0.07	0.01-1.0	cyclone	0.001	0	0.03-1.0
	charbon pulvérisé	0.298	0.3	0.01-1.0	charbon pulvérisé	0.006	0	0.05-0.9
	grille	2.86	3.43	0.7-1.0	grille	0.28	0.06	0.05-1.0
Coke industriel	toutes	0.63	0.64	0.01-1.0	traditionnelle	4.5	3.6	1.0
					poêle à coke	0.97	0.7	0.33
					hauts fourneaux	0.03	0.006	0.05-1.0
Fuel lourd	toutes	0.09	0.07	0.5-1.0	toutes	0.04	0.02	0.13-1.0
Diesel	chaudières	0.09	0.07	0.5-1.0	chaudières	0.03	0.008	0.13-1.0
	moteurs stationnaires	0.87	0.66	0.5-1.0	moteurs stationnaires	3.4	1.1	1.0
	domestiques	0.09	0.07	0.5-1.0	domestiques	0.03	0.008	0.13-1.0
Light-fuel oil	industrielles	0.03	0.07	1.0	industrielles	0.07	0.03	-
Coal domestic	domestiques	2.28	4.77	0.5-1.0	chauffage d'immeubles	1.13	0.9	-
					poêle chauffant	5.4	4.3	-
					poêle de caisson	3.47	2.8	-
Lignite domestic	domestiques	2.28	4.77	0.5-1.0	domestiques	2.1	2.7	-
Biofuel domestic	grandes chaudières domestiques	0.6	2.28	0.3-1.0	chauffage d'immeubles	0.15	0.82	-
	cheminées	1.3	5.2	0.6-1.0	cheminées	1.62	6.5	-
	petites chaudières domestiques et poêles à bois	1.15	4.54	0.3-1.0	poêle chauffant	1.35	8.8	-
					poêle de cuisson traditionnel	0.7	2.8	-
					poêle de cuisson actuel	0.4	1.7	-
cuisinières ouvertes	0.28	3.23	-					
Diesel cars and trucks (and off-road)	avant les normes Euro	1.94-2.51	0.97-1.28	-	standards initiaux	1.99	0.63	-
	aux normes Euro	0.97-1.0	0.5-0.53	0.01-1.0	standards en vigueur	0.85	0.27	-
	-	-	-	-	superemitter	9	2.2	-
	hors routes	2	1	0.5-1.0	agrivéhicules	2.27	0.72	--
					travaux publics	3.12	1	-
					bateaux	1	0.33	-
trains	1.53	0.49	-					
Gasoline (cars and 2-strokes)	avant les normes Euro	0.15	0.74	1.0	standards initiaux	0.14	0.15	-
	aux normes Euro	0.07	0.37	1.0	standards en vigueur	0.04	0.05	-
	-	-	-	-	super-émetteurs	0.58	0.61	-
	2 roues avant les normes Euro	0.45	2.79	-	2 roues hautes émissions	1.42	22.5	-
	2 roues aux norms Euro	0.27	1.39	0.5-1.0	2 roues standard	0.71	11.26	-

b). Inventaire des émissions européennes

Les émissions européennes pour l'année de référence 1995 sont de 1024 kt/an pour le carbone suie (1377 kt/an pour le carbone organique) dans le «scénario haut», contre 742 kt/an pour le carbone suie (resp. 1058 kt/an pour le carbone organique) dans le «scénario bas». Les émissions européennes diminuent entre 1995 et 2010, cette diminution dépendant du scénario choisi : pour le carbone suie, elle est de 7.7% dans le cas du «scénario haut» (32% dans le cas du «scénario bas»), tandis que pour OCp, elle est de 11% (et resp. 23%). Dans le scénario haut, le rapport BC/OCp, de 0.74 en 1995, augmente progressivement jusqu'à 0.77 en 2010, tandis que dans le «scénario bas», ce rapport de l'ordre de 0.70 en 1995, diminue progressivement jusqu'à 0.62 en 2010. Cette différence sur BC/OCp entre scénarios haut et bas est due à l'application des normes anti-pollution : en effet, les réductions d'émissions sont plus efficaces sur les fuels liquides (essentiellement le diesel) que sur les fuels solides (charbon, bois), ce qui entraîne une diminution relative des émissions de BC.

La distribution spatiale des émissions de BC pour l'année de référence 1995 est présentée pour le «scénario bas» et le «scénario haut» sur la *figure 2.2*. Les densités d'émissions sont fortes en Allemagne, aux Pays-Bas, en Belgique, au Royaume-Uni et dans la région Parisienne, à cause de réseaux urbano-industriels très développés. La réduction d'émissions due aux normes anti-pollution est particulièrement visible en Allemagne.

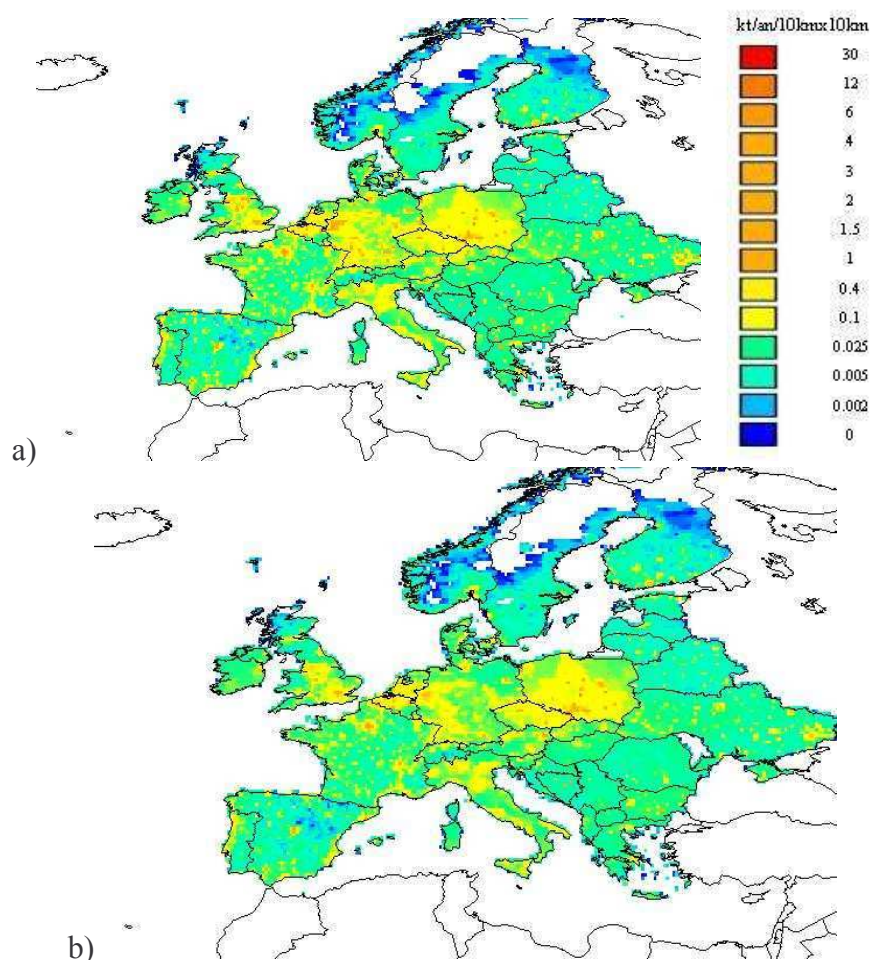


Figure 2.2 – Distribution des émissions de BC en 1995: a) scénario haut (1024 kt/yr), b) scénario bas (742 kt/yr) – (en tonnes/an/cellule)

Comparaison avec les inventaires existants

J'ai comparé les deux scénarios de l'inventaire CAPEDB1 (scénarios haut et bas) à la fois à l'inventaire du TNO (Schaap et al., 2004 – inventaire utilisant les facteurs d'émission de Bond et al.) et à l'inventaire LA global zoomé sur l'Europe. Le «scénario haut» compare de manière satisfaisante avec l'inventaire LA (Junker and Liousse, 2006) global, avec des différences principalement sur les biofuels, ce qui confirme que la lenteur des mutations structurelles technologiques sur la décennie 1990-2000 n'affecte pas de manière significative les inventaires d'émissions européennes de carbone suie (BC) et de carbone organique (OC). Par contre, le «scénario bas» fournit des émissions qui sont inférieures de 25% à celles du scénario haut, donc les changements survenus dans les technologies de combustion par mise en place de contrôles d'émissions ont un impact véritablement significatif. Lorsqu'on compare les émissions du scénario bas avec l'inventaire de BC de Schaap et al. (2004), on observe que les émissions de BC obtenues dans ce scénario sont approximativement 1.7 fois plus élevées que celles de l'inventaire Schaap et al. (2004). En comparant les distributions spatiales des émissions de BC des deux inventaires (figure 2.2 et figure 2.3), on constate que ces différences portent surtout sur la Pologne, l'Allemagne, la Tchéquie et la Slovaquie (plus de 80% des différences s'expliquent par ces 4 pays), alors que les pays de l'Union Européenne ont sensiblement les mêmes émissions dans les deux inventaires (avec moins de 20% d'écart). Les distributions spatiales considérées secteur par secteur montrées en figure 2.4 permettent de préciser l'origine de ces différences. En effet, le secteur trafic sur ces 4 pays est sensiblement le même et les différences proviennent surtout du secteur industriel et du secteur domestique. Or, sur la Pologne (50% des différences entre les deux inventaires sont liées à ce pays), on constate que dans notre inventaire en scénario bas, les émissions domestiques et industrielles sont respectivement de 53 kt/an et de 98 kt/an, alors que dans l'inventaire Schaap et al. (2004), ces mêmes émissions sont nettement plus basses, avec respectivement 5.9 kt/an et 10.2 kt/an. Or, le détail des émissions de BC suivant les fuels sur la Pologne montre que ces émissions sont presque exclusivement dues aux combustions de charbon (charbon domestique et charbon et lignite industriels). Or, c'est précisément sur ce fuel que les mesures expérimentales de facteurs d'émission font défaut.

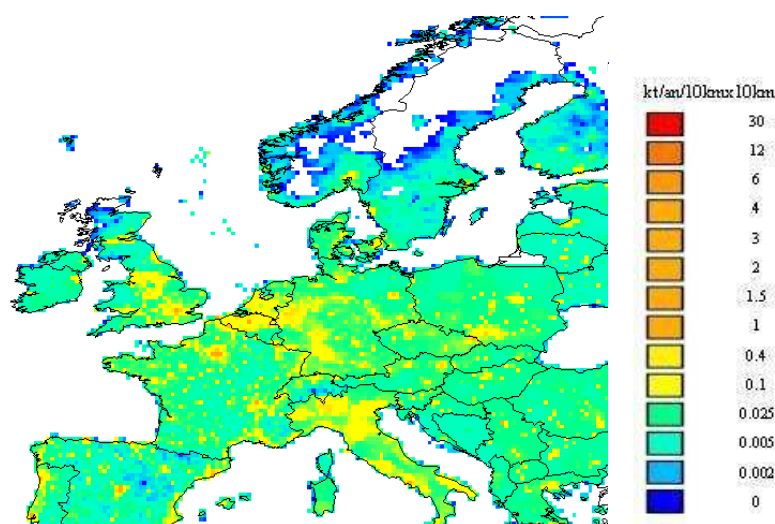


Figure 2.3– Distribution des émissions de BC en 1995 pour Schaap et al. (2004) (424 kt/yr) (en tonnes/an/cellule)

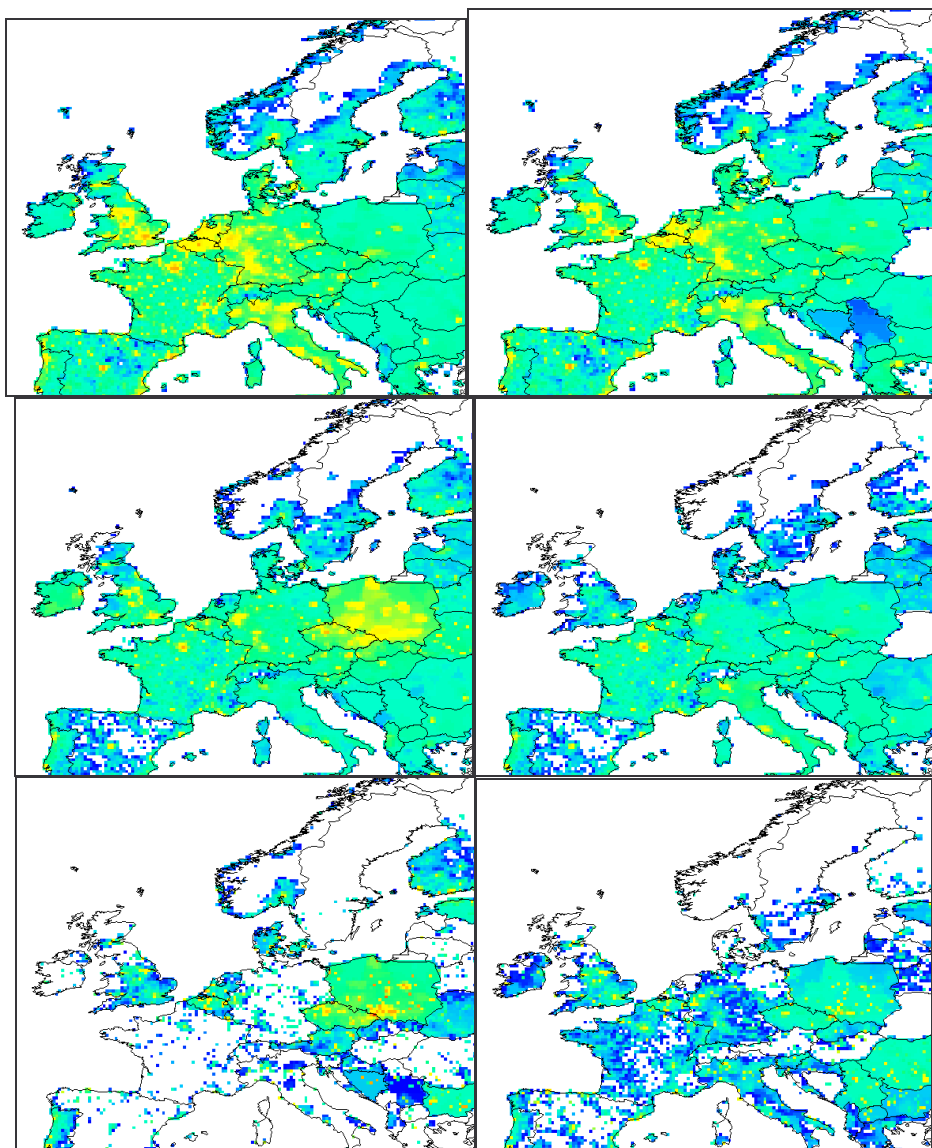


Figure 2.4– Distributions secteur par secteur des émissions de BC en 1995 (en tonnes/an/cellule) dans le scénario bas (colonne de gauche) et dans l'inventaire Schaap et al. (2004) (colonne de droite) : pour le secteur trafic (en haut), pour le secteur domestique (au milieu) et pour le secteur industriel (en bas)

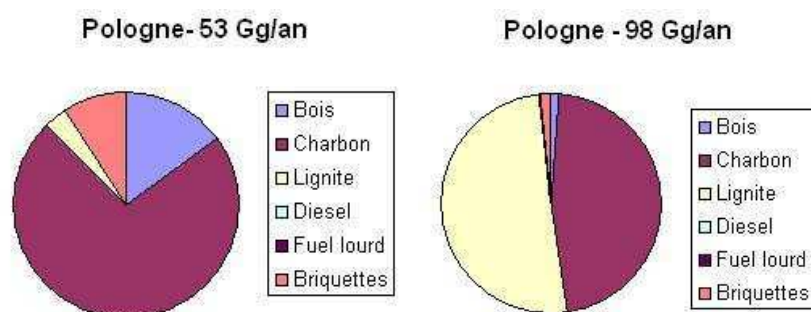


Figure 2.5 – Détail selon les fuels des émissions domestiques (à gauche) et industrielles (à droite) sur la Pologne

J'ai également testé la validité des inventaires élaborés sur l'Europe (scénarios haut et bas) en introduisant ces émissions dans deux simulations, afin d'obtenir les concentrations atmosphériques de carbone suie (BC) correspondantes, données qui sont comparables aux concentrations de BC mesurées. C'est ce que j'ai fait avec le modèle d'aérosols « TM4-tracer » que j'ai développé et qui sera décrit plus loin (chapitre 3).

Sur l'Europe, en tout 4 inventaires ont ainsi été comparés selon 4 scénarios respectifs et autant de simulations réalisées :

- le scénario S1, avec l'inventaire Schaap et al. (2004) pour l'année 1995 et des facteurs d'émissions (EF) issus de Bond et al. (2004) ;
- le scénario S2, utilisant le "scénario bas" de CAPEDB pour l'année 1995 ;
- le scénario S3, utilisant le "scénario haut" de CAPEDB, semblable à S2 mais sans application des contrôles d'émissions ;
- le scénario S4, avec l'inventaire pré-1990 de Junker and Liousse (2006), zoomé sur l'Europe.

Les inventaires d'émissions de S1, S2 and S3 ont une résolution de 25kmx25km contre 1°x1° de résolution pour S4. Ils ont été extrapolés à la résolution de TM4-tracer (3°x2°) et incorporés dans l'inventaire global LA (Junker and Liousse, 2006).

Les résultats de cette confrontation inter-inventaires sont discutés dans l'article n°2 (cf. chapitre 3 de ce document).

Ils montrent que le scénario S2 fournit une meilleure reproduction des concentrations de BC aux stations du réseau EMEP (avec 20% de sous-estimation). Le scénario S3 est en fait très comparable au scénario S4, avec une surestimation d'un facteur 2 des concentrations, tandis que le scénario S1 est véritablement trop optimiste sur les émissions de BC, avec 40% de sous-estimation, ce dernier point corroborant les conclusions sur les concentrations de BC obtenues avec le modèle régional LOTOS dans Schaap et al. (2004).

L'écart constaté sur les concentrations atmosphériques de BC entre le scénario S1 (notre inventaire, scénario bas) et le scénario S3 (inventaire de Schaap et al., 2004) est plus faible que celui constaté sur les émissions elles-mêmes car la comparaison sur les concentrations inclut des stations allemandes mais pas de stations polonaises, car aucune mesure de BC n'était disponible sur la Pologne au moment de cette étude.

Notons que le scénario bas de CAPEDB est également en cours de tests actuellement dans le modèle EMEP et dans le modèle CHIMERE.

c). Zooms régionaux

Les émissions déterminées à l'échelle nationale (CAPEDB2) ne sont pas très différentes des émissions obtenues pour la France avec l'inventaire Européen CAPEDB1. Si on dégrade la résolution spatiale de CAPEDB2 de 10kmx10km à 25kmx25km (résolution spatiale de CAPEDB1) (*figure 2.6*), on constate une amélioration dans la répartition des émissions : le réseau routier apparaît (notamment l'axe Rhin-Rhône). Il est important de souligner que la comparaison de l'inventaire national (CAPEDB2) à celui sur la région de Marseille (CAPEDB3) présente de grandes différences. Les émissions du trafic routier sont de 58% dans CAPEDB3 contre 48% dans CAPEDB2. Ceci est dû principalement à la proportion de véhicules non contrôlés nettement plus important dans CAPEDB3 que dans CAPEDB2 et CAPEDB1, ce qui rend les inventaires CAPEDB1 et CAPEDB2 plutôt optimistes quant à la mise en place effective des normes anti-pollution qui ne serait pas aussi rapide dans la région de Marseille que le prévoient ces deux inventaires.

Enfin, l'amélioration notée au niveau spatialisation entre l'inventaire Européen et l'inventaire national est encore plus marquée à l'échelle régionale (*figure 2.7*) où les émissions des réseaux routiers secondaires apparaissent. Par ailleurs, l'inventaire CAPEDB3 prend en compte les émissions du trafic maritime sur la zone étudiée.

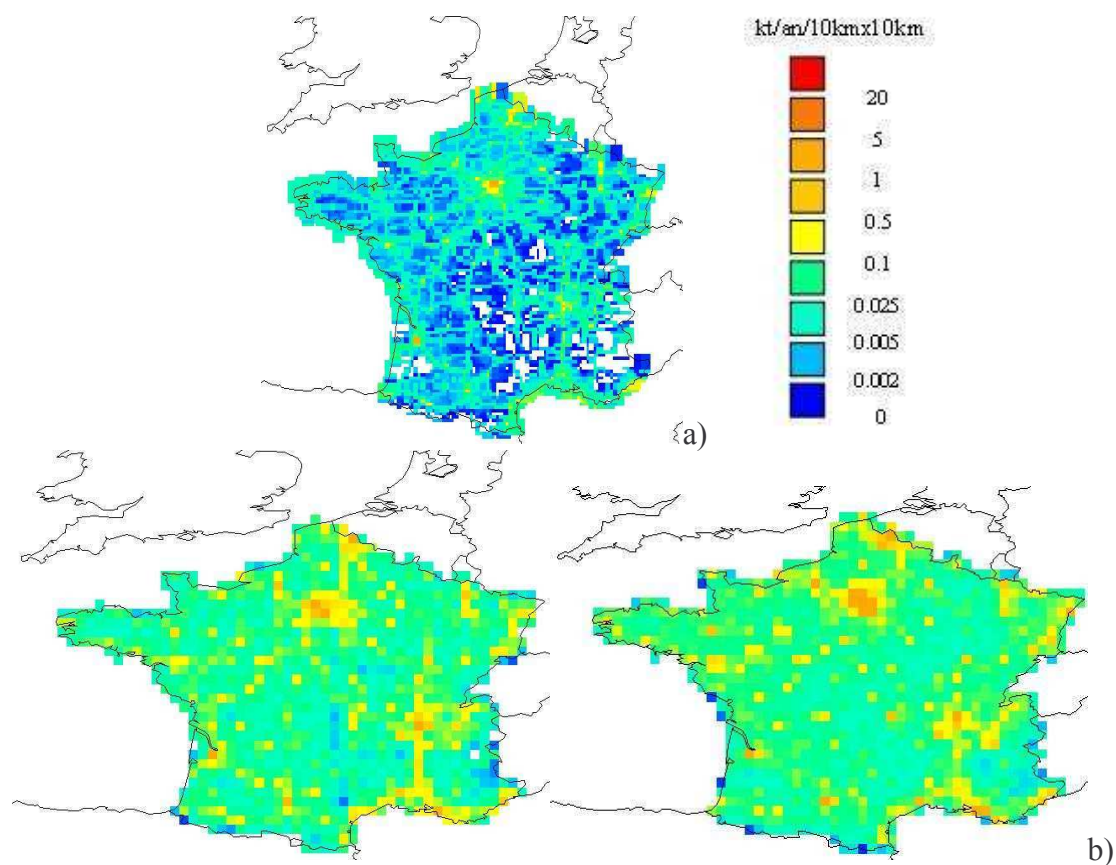


Figure 2.6–a) Emissions de BC en France (unité: kg/cellule/an) : CAPEDB2 à 10kmx10km de résolution, b) à 25kmx25km de résolution: CAPEDB2 (à gauche) comparé à CAPEDB1 (à droite)

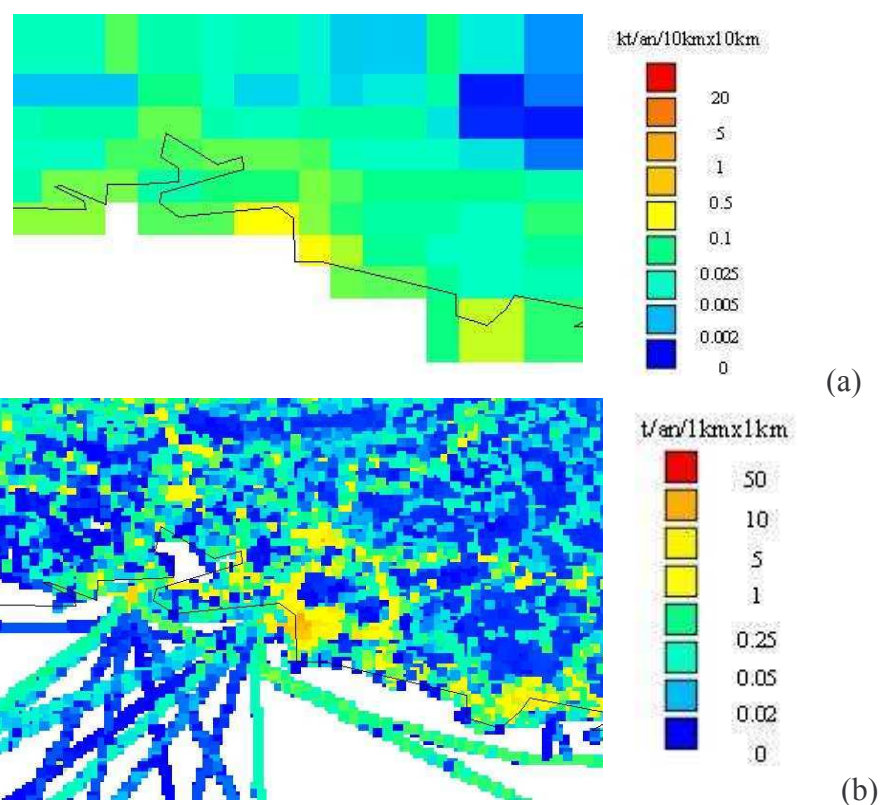


Figure 2.7–Comparaison pour l'année 2000 entre: a) CAPEDB2 (10kmx10km de résolution) en zoom sur la région de Marseille, b) et les émissions de BC dans CAPEDB3 (1kmx1km de résolution)

2.2.2 Article n°1

Development of fossil fuel carbonaceous aerosol emission inventories over Europe with focus on road traffic at regional scales

B. Guillaume and C. Liousse

Laboratoire d'Aérodologie, 14 avenue E. Belin, 31400 TOULOUSE, FRANCE

Abstract

We developed new European emission inventories at 25kmx25km resolution for black carbon (BC) and primary organic carbon (OCp) emitted by fossil fuel combustion in various anthropogenic activities (CAPEDB database). The need for such developments arises from the discrepancies between the two emission inventories Bond et al. (2004) and Junker and Liousse (2006), and mainly due to different choices of emission factors (EF) for BC and OCp. Our aim here is to propose a new method taking advantage of both emission inventories. For this purpose, we discriminate between old (before 1990) and new combustion technologies in Europe. EF for old combustion technologies are given by Cooke et al. (1999), with some improvements from new literature data. EF for new combustion technologies are estimated using an empirical method relying on EF(BC) and BC/OCp ratio parametrisations with CO/CO₂ ratio. Then, two scenarios ("low" and "high") have been built, accounting or not for application of emission controls. Finally, BC and OCp emissions are derived at European scale (CAPEDB1) with improved spatial distributions for the years 1995, 2000, 2005 and 2010. Total BC burden in 1995 (resp. OCp) is found in the range 742-1024 kt/yr (resp. 1058-1377 kt/yr) in Europe (Russia excluded) in both the "low scenario" and "the high scenario". "High scenario" compares favourably with the global inventory of Junker and Liousse (2006) while "low scenario" is about 1.5 times higher than the European BC inventory by Shaap et al. (2004). More detailed regional emission inventories have also been developed to explore more deeply the proportion of application of emission controls in road traffic: at 10kmx10km resolution for France (CAPEDB2) and at 1kmx1km resolution (CAPEDB3) for a region in South-East France (ESCOMPTE programme, Cousin et al., 2005). When compared to the European scale inventory (CAPEDB1), these two regional inventories show real improvements in the spatial distributions and CAPEDB3 (South-East France) points out to enhanced regional road traffic contribution within total emissions, mainly due to higher relative number of old vehicles not subject to anti-pollution norms.

Introduction

There are still large discrepancies in the literature between emission inventories of carbonaceous particles. Modelling of ambient concentrations of black carbon (BC) and primary organic carbon (OCp) is strongly affected by such uncertainties and lack of knowledge (Denier et al., 2004). Moreover, since modelling the BC and OCp climate impacts is strongly sensitive to emissions, improved coherence between the different inventories is urgently needed. Reasons for these discrepancies are twofold, external as well as inherent to the algorithm to derive the emissions. External reasons result from the experimental method used to estimate emission factors (EF). Indeed, existing thermal, optical or thermo-optical methods usually give the EF(BC) and EF(OCp) estimations with high uncertainties (more than 200%, Schmid et al., 2001). Additionally, validation of OCp emission inventories through modelling ambient air concentrations following comparison with experimental data is a complex issue since current measurements only give access to total OC mass, with no distinction between primary (directly emitted) and secondary fractions (generated through complex chemical oxidations in the atmosphere).

[1] Discrepancies inherent to the emission algorithms, also quite a large source of uncertainties, are focused upon and further explored in this study, using a bottom-up approach. Indeed, scarcity of BC and OC measurements precludes use of inverse modelling. Bottom-up approaches are based on two major parameters: fuel-use dataset and BC and OCp emission factors (EF), particularly due to quite high variability of EF(BC) and EF(OCp) according to the combustion technologies. Two major types of BC and OCp emission inventories are currently in use, with their differences highlighted hereafter.

[2] In Cooke et al. (1999), the diversity between the numerous existing combustion technologies is reduced to the specification of two parameters: first, the major sector of activity among industrial, domestic sector and a non-determined sector (including road and non-road traffic as main components) and second, by the level of development of the country which is considered by a classification between developed, semi-developed and developing countries. Most relevant solid, liquid and gaseous fuels are considered in this inventory. Finally in this inventory type, for each fuel, nine BC (resp. OCp) emission factors are defined, one per level of development and per sector of activity. Resulting national emissions are then distributed according a "spatialisation key": the global population density. Such BC emissions after being processed in global models to

simulate ambient concentrations, have led to rather satisfactory agreement between observed and modelled BC values, both for the years before 1990 (Cooke et al., 1999; Liousse et al., 2004) and for more recent measurements (Solmon et al., 2005; Guillaume et al., 2006). However, new combustion technologies and emission controls after 1990 are not included in this inventory, though now generalized in developed countries.

[3] Bond et al. (2004) and Schaap et al. (2004) emission inventories are based on activity lumping accounting for enhanced differentiation between combustion technologies, including new technologies and emission controls. However, since only poor new direct measurements of EF(BC) and EF(OCp) exist for these combustion technologies, numerous assumptions are made for semi-developed and developing countries where the technologies and emission controls poorly applies. These emission inventories, as processed by the LOTOS model (Schaap et al., 2004), have shown an underestimation by a factor of 2 of ambient BC concentrations in Europe.

[4] In this paper, we propose to more fully analyze in more details these discrepancies, taking advantage of both types of methods (Cooke et al. (1999) and Bond et al. (2004)) in our emission algorithm. On one hand, a fully-detailed fuel-use dataset for European combustion technologies is used, including the old (before 1990) and new combustion technologies (including emission controls). On the other hand, EF(BC) and EF(OCp) for old technologies are given with improved EF estimates given by Cooke et al. (1999) for semi-developed countries. Additionally, for the new technologies, a new estimation method is proposed for EF, using two parametrisations based on CO/CO₂ ratios, for which experimental data relative to both old and new technologies are found in the literature. Two scenarios are developed, the “low scenario” inventory and the “high scenario” one, respectively considering or not the application of anti-pollution norms.

[5] To further explore remanant proportions of “old combustion technologies” in Europe, we then use improved regional fuel-use datasets with finer resolution available for France (10kmx10km resolution) and South-East France (Marseilles area) (1kmx1km resolution) (Cousin et al., 2005). The European scale inventory (CAPEDB1) and these two regional zooms (CAPEDB2 and CAPEDB3) are stored in the CARbonaceous Particle Emission Database (CAPEDB).

[6] In this study, the European fuel-use dataset that is used is first presented, then derivation of EF for both old and new technologies is presented, as well as the adaptations made for the regional scales (new fuel-use datasets). Resulting emissions at European scale are presented and compared to previous estimates. Finally, improvements obtained from regional estimates are discussed focusing on road traffic emissions.

1 Fuel-use dataset

[1] We use past/present/future national fuel-use amounts provided by IIASA (Klimont et al., 2000; Klimont et al., 2002). This dataset was built by IIASA from fuel-use reports of national institutes in 35 European countries (Russian Fed. and Ukraine being excluded). It provides yearly fuel-use amounts for 1995, 2000, 2005 and a projection for 2010 for each fuel type and with high level of details on the combustion technologies.

[2] This fuel-use dataset was first designed to evaluate particulate matter (PM) emissions and includes sectors of activities which are not burning fuels able to produce BC and OCp (like solvent manufacturing or tyre-wear and brake-wear). Therefore, from the initial 109 technologies in the basic fuel-use dataset, only 46 were retained as relevant combustion technologies. With additional consideration of the control devices on each combustion technology, this leads to a total of 147 “combustion technology / control device” combinations. Waste treatment (gas and oil flaring, agricultural waste burning) was not considered in this study. 7 relevant fuels were retained among the initial 19 fuels present in the basic fuel-use dataset: brown coal (BC), hard coal (HC), “derived coal” (DC) (consisting in coke and hard/brown coal briquettes), other solid-low S (biomass, waste, wood) (OS1), heavy fuel-oil (HF), diesel (that stands both for traffic diesel and domestic fuel oil) (MD) and gasoline (GSL) (including leaded gasoline). Note that natural gas and other gases are not considered here as gas do not produce significant amounts of BC and OCp (Cooke et al., 1999). Other fuels involved in combustions (LPG, methanol, ethanol, other high-S waste, hydrogen) will be incorporated later as information on their EF is lacking. Peat which is not given in the basic fuel-use dataset will also need to be added later.

For comparison purpose with other existing inventories of BC and OCp, the combustion technologies will be displayed hereafter in two distinct nomenclatures: 1) at level 1 of detail of the European Selected Nomenclature for Air Pollution (SNAP1 nomenclature) for which classes are “energy industries” (01), “domestic sector” (02), “manufacturing industries” (03) sectors, “other mobile sources” (08) and finally “road transport” (07) with additional distinction on level 2 of details (ex. passenger cars (0701), heavy-duty vehicles (0703), etc.). These SNAP classes are hereafter referred to as “SNAP sectors”. The second nomenclature follows the categories of combined sector (C), domestic sector (D) and industrial sector (I) that are hereafter referred to as “large sectors”.

[3] Figure 1 shows the fuel-use amounts of whole Europe over the period 1990-2010 for the predominant fuel types. Brown coal and hard coal rank first but are slowly replaced by diesel. Gasoline is less employed while wood is continuously increasing. Heavy-fuel and coke and briquettes tend to decrease.

When comparing for year 1995 our fuel-use dataset with the global UNSTAT one over Europe (used in Junker and Liousse, 2006) (figure 2), most discrepancies are found for solid fuels. Indeed, our fuel-use dataset provides

less brown coal (380kt/yr consumed against 620kt/yr for UN) and less hard coal (410kt/yr against 680kt/yr for UN). Wood-use is shown to be quite the same in industrial usage, however our fuel-use dataset attributes wood-use in domestic sector in large proportion (100kt/yr) whereas UNSTAT fuel-use dataset displays this part mostly in combined (non-determined) sector and in lower proportions (20kt/yr): these questions for fuel differences are still open, especially in the domestic usage.

It is important to note that our fuel-use dataset provides energy consumption data in PJ/yr. For the energy to mass conversion, we use conversion rates from IIASA which are highly fuel-dependent and also country-dependent in Europe (Klimont, 2002). For example for coal, the conversion rate ranges from 13.28 ton/PJ in Greece to 29.3 ton/PJ in Austria, and for diesel, the rate for diesel lies between 42 ton/PJ in France and 43.56 ton/PJ in the U.K.

2 EF determination

2.1 General description of the emission algorithm

Experimental values of EF(BC) (resp. EF(OCp)) for new technologies developed after 1990 equipped or not with emission controls are rarely found in the literature, even EF of old technologies are rarely directly measured. Therefore, we have used a simple empirical method to derive the EF for all combustion technologies present in our fuel-use dataset. This method is based on CO/CO₂ ratio, a parameter which is available from measurements in a rather extensive list of new and old combustion technologies.

[1] The CO/CO₂ ratio is an indicator of the rate of oxygenation of the combustion. Cachier et al.(1995) and Radke et al.(1991) found a strong correlation between CO/CO₂ ratio and EF(BC) (linear relationship) for savanna, forest fires and biofuels. Anti-correlation between CO/CO₂ ratio and the ratio BC/OCp (in linear relationship) was also established by these authors. Qualitatively, it may be explained as follows: first, the more incomplete and less oxygenated is the combustion (i.e. for high CO/CO₂ ratio), the more BC particles are produced by combustion (high EF(BC)). Second, the more incomplete is the combustion, the lower are BC emissions compared to OCp emissions (i.e. the lower the BC/OCp ratio). Consequently, we assume here that these correlations are valid also for fossil fuel, which is confirmed by preliminary experimental results on several burned fossil fuels (Guinot, pers. comm., 2006), with the caveat that these correlations between CO/CO₂ with EF(BC) and CO/CO₂ with BC/OCp have to be applied separately for each fuel type. For example, for diesel-fueled passenger cars, measurements give high EF(BC) (estimated at 1g/kg) and high BC/OCp ratio (of 200%) associated with low CO/CO₂ ratio (0.31%) whereas for gasoline-fueled passenger cars, EF(BC) is low (0.03g/kg) as well as BC/OCp (50%) but CO/CO₂ ratio is higher (6.22%). But for both cases independently, the increase of CO/CO₂ ratio implies an increase of EF(BC) and a decrease of BC/OCp.

We therefore proceeded as follows to derive the EF: in each “fuel/sector” combination, an old combustion technology with no emission control is chosen as the “reference technology”. For this reference technology, we used EF(BC) and EF(OCp) from semi-developed countries by Cooke et al. (1999). Associated CO/CO₂ ratio is provided both by the UN/ECE (1996) for industrial sector, domestic sector and non-road sector and by the COPERT III algorithm (Kouridis, 2000) for road traffic sector. Then for each other combustion technology (old or new) in the same “fuel/sector” combination, CO/CO₂ ratio is provided by USEPA (1995) for combustion technologies in the industrial sector, domestic sector and non-road sector and by application of the COPERT III algorithm for combustion technologies of the road traffic sector. First, EF(BC) is estimated as follows:

$$[1] \quad EF(BC) = \frac{CO/CO_2}{[CO/CO_2]_{ref}} * EF(BC)_{ref}$$

where “ref” index refers to the reference technology. CO/CO₂ are expressed in % and EF(BC) in g/kg.

Second, EF(OCp) is deduced as:

$$[2] (a) \quad EF(OCp) = EF(BC) * [OCp/BC]$$

where OCp/BC is obtained as :

$$[2] (b) \quad OCp/BC = [OCp/BC]_{ref} + (CO/CO_2 - [CO/CO_2]_{ref}) * \frac{1}{10}$$

with OCp/BC having value between 0 and 1.

As previously noted, these relationships are based on first experimental results and still need improvements. In particular, the 1/10 factor common to all “fuel/sector” combinations is a rough first guess of the linear coefficient in the regression of OCp/BC by CO/CO₂. Further ongoing development will identify this coefficient for each type of fuel.

Finally, we take into account the impact of the different existing emission controls for each combustion technology as follows:

$$[3] \quad EF(BC)^{controlled} = EF(BC)^{uncontrolled} * (1 - F_{cont})$$

where F_{cont} with value between 0 and 1 is provided by IIASA (Klimont et al. 2000) for emission controls on PM. Same F_{cont} is applied to OCp.

2.2 EF estimations for the different fuels and combustion technologies (with emission controls)

For each “fuel/sector” combination, EF(BC) and EF(OCp) of the reference combustion technology (corresponding to uncontrolled combustion used before 1990) was first estimated. For the other new and old combustion technologies in the same “fuel/sector” combination, application of equations (1), (2) and (3) (cf. previous section) was then performed to obtain respective EF(BC) and EF(OCp). Resulting EF values for each fuel type and for each combustion technology are listed together for road and non-road traffic sectors, for domestic sector and for industrial sector in table 1. Associated values of the CO/CO₂ ratio are also given in table 1. As some of these technologies having really different CO/CO₂ ratios are grouped in a single combustion technology in our fuel-use dataset, we present in table 2 all EF from table 1 after being adapted to our fuel-use dataset. Let us note that some “fuel/sector” combinations have only one combustion technology (for example for diesel in the domestic sector in table 1 and table 2). Respective emission controls relevant for each combustion technology are then listed in table 3. Determination of EF for each “fuel/sector” combinations are discussed in the following sections.

2.2.1 Road and non-road traffic sector

2.2.1.1 Traffic diesel-fueled vehicles

Fuel-use of diesel-fueled vehicles represent a large proportion of total fuel-use (figure 3a) and EF(BC) for diesel is particularly high. EF value of 10g/kg given by Cooke et al. (1999) for semi-developed countries was corrected to 2g/kg which is justified by most recent experimental values and by harmonisation between emission inventories (Bond et al., 2004; Junker and Liousse, 2006). We distinguish three combustion technologies for diesel road traffic: passenger cars, light-duty vehicles and heavy-duty vehicles (including buses and trucks) (table 1). Most measurements of EF(BC) and EF(OCp) values have focused on passenger cars. Therefore the reference technology for the “diesel/traffic” combinations is chosen to be the passenger cars. As mentioned earlier, COPERT III algorithm has been used to determine CO/CO₂ ratio for passenger cars anterior to 1990, providing a resulting average CO/CO₂ ratio of 0.31%. COPERT III was then used for the other two technologies to derive their respective CO/CO₂ ratios: obtained values are 0.30% for heavy-duty vehicles to 0.49% for light-duty vehicles which constitute only a small difference with CO/CO₂ ratio of passenger cars. Note that in the our fuel-use dataset, no passenger cars and light-duty vehicles are grouped in a single combustion technology (table 2). We calculated for this latter EF(BC) (resp. EF(OCp)) as a geometrical mean on EFs(BC) (resp. EFs(OCp)) of the two separate technologies. Concerning emission controls, values given by IIASA corresponding to the different European anti-pollution norms (“Euro norms”) were applied, starting with “Euro I norm” in 1995 until “Euro VI norm” applied after 2005 (table 3).

It is important to note that the average of all EFs(BC) of traffic diesel combustion technologies is of the order of 1.2g/kg and is thus coherent with the value of 1g/kg for EF(BC) of traffic diesel given for developed countries in Junker and Liousse (2006).

2.2.1.2 Traffic gasoline-fueled vehicles

Gasoline fuel-use of passenger cars are slightly higher than diesel fuel-use in Europe (figure 3a) whereas reference value (Cooke et al., 1999) for traffic gasoline EF(BC) is 0.15 g/kg which is more than an order of magnitude lower than reference value of traffic diesel EF(BC). For EF(OCp), diesel and gasoline traffic EF are much more comparable (resp. 0.73 g/kg and 1g/kg).

As we can see in table 1, the reference value of CO/CO₂ ratio for gasoline obtained with COPERT III algorithm, is more than 20 times higher than for diesel. This is due to the less complete combustion occurring in gasoline combustion than for diesel. Large differences in the CO/CO₂ ratio value appear between gasoline passenger cars, 2-stroke and 4-stroke motorcycles. Relationships (1), (2) and (3) (cf. section 2.1) were then used to determine corresponding EF.

Emission controls applied to gasoline-fueled vehicles are of constant efficiency (50%) from “Euro I norm” to “Euro VI norm” (table 3) for the different vehicle types, except for 2-stroke motorcycles for which removal efficiency increases from 30% in “Euro I norm” to a constant value of 70% after “Euro II norm”.

2.2.1.3 Non-road traffic fuel-use

A large variety of combustion technologies should be considered in this sector (construction and agriculture machineries, inland waterways boats, aviation kerosene, trains and others). As no distinction on non-road combustion technologies is found on CO/CO₂ ratio in literature, we use a single reference value as a single “diesel/non-road” combustion technology with associated EF(BC) of 2g/kg and EF(OCp) of 1 g/kg. It would be

appropriate to distinguish between these “fuel/sector” combinations in future developments on BC and OCp emission inventories. Emission controls applying to non-road have a constant value of 50% (table 3).

2.2.2 Domestic usage

2.2.2.1 Wood-boilers

Domestic wood-boilers devices include a large variety of systems like fireplaces, fireplace inserts, heat storing stoves, pellet stoves and burners, central heating furnaces and boilers for wood logs and wood chips, automatic wood chip and pellet appliances and others. Here, wood-boilers have been grouped into 3 main combustion technologies: (1) fireplaces, (2) stoves and small boilers (with automatic or manual feeding) designated for single houses and (3) larger boilers present in institutional/commercial buildings. In figure 3b, the contribution of each of these three combustion technologies to total wood fuel-use is shown during the period 1990-2010 for whole Europe. It clearly shows the predominance of stoves and small boilers. “Fireplaces” is chosen to be the reference technology for “wood/domestic” combinations because this type of combustion corresponds to an old and uncontrolled combustion technology of wood. EF(BC) value of 1.3g/kg and EF(OCp) of 5.28g/kg taken from Liousse et al. (2004) were applied as reference values. CO/CO₂ ratio given by USEPA (1995) for open fires (3.96%) was chosen for reference value. For the other technologies, CO/CO₂ value found in USEPA (1995) for “92-98 burners” (3.50%) was applied to stoves and small boilers while CO/CO₂ ratio for “burners 2001-2002” (1.83%) was applied to large boilers. Resulting EF(BC) and EF(OCp) from these values are given in table 1.

The average of all EFs(BC) of domestic wood combustion technologies is of the order of 1.1g/kg and is thus slightly over the value of 0.8g/kg for EF(BC) of domestic wood given for developed countries in Junker and Liousse (2006).

Concerning emission controls of domestic wood, there is a large variety of devices applied to large boilers. These boilers are equipped mostly with devices similar to industrial devices with emission control of the order of 35% (mean value of cyclone and baghouse devices, cf. table 3). The stoves and small boilers with emission controls are modern wood boilers of 1st or 2nd generation with emission controls of the order of 63% and 65% respectively. Finally, for fireplaces combustion technologies, emission control is estimated at 44%, due to existing control device called “insert”.

2.2.2.2 Coal-boilers

As shown by figure 2, coal domestic fuel-use remain quite important in comparison to the increasing domestic wood fuel-use. Coal is burned in Europe in the domestic sector in the same type of burners than fuelwood. Domestic use of coal concerns essentially hard coal. Brown coal is only used in small quantities in Europe whereas the use of self-produced coke only concerns a few heating furnaces of the iron and steel industry.

No distinction is made on domestic hard coal (resp. brown coal) combustion technologies in our fuel-use dataset. EF(BC) and EF(OCp) of domestic hard coal in semi-developed countries given by Cooke et al. (1999) are applied for hard coal single combustion technology (2.28g/kg and 4.77g/kg respectively). These values are in agreement with values given by Bond et al. (2004) for domestic hard coal. For domestic brown coal, reference values of EF(BC) and EF(OCp) have been modified from values given by Cooke et al. (1999). Indeed, recent studies on domestic brown coal by Bond et al. (2002) and Bond et al. (2004) have attributed lower estimates of EF to brown coal compared to hard coal. However, CO/CO₂ ratio given by UN/ECE (1996) are the same for brown coal and hard coal. Since no new experimental values of EF(BC) and EF(OCp) are available in literature, we decided to adopt the same reference values (EF(BC) and EF(OCp)) for domestic brown coal and for hard coal. As revised values for domestic coke were also not available, same EF(BC) and BC/OCp have also been retained for domestic coke. Emission controls applying to domestic coal-boilers are similar to those applied to domestic wood-boilers (table 3), with modern coal-boilers emission controls reducing emissions up to 30-50%.

2.2.2.3 Other domestic fuel-use

Domestic oil-boilers (diesel- and heavy-fuel boilers) are expected to be large BC emitters due to their high EF(BC) and EF(OCp) values. For the choice of reference technology for domestic diesel, we refer here to the discussion on the choice of industrial diesel reference values downafter (cf. section 2.2.3.2). Indeed, a large fraction of domestic oil-burners is similar to industrial boilers. The reference values of 0.09 g/kg for EF(BC) was adopted for these boilers and 0.07 g/kg for EF(OCp), CO/CO₂ ratio being of 0.06% (table 1). As there is no further distinction on combustion technologies of domestic oil-boilers in our fuel-use dataset, a single combustion technology was considered here. Concerning domestic heavy-fuel, boilers are the same as domestic diesel-boilers and our fuel-use dataset also considers a single combustion technology for domestic heavy-fuel. Moreover, CO/CO₂ values given by UN/ECE (1996) are similar for domestic heavy-fuel and for domestic diesel. Therefore, same EF(BC) and EF(OCp) as those of domestic diesel were applied to the single combustion technology of domestic heavy-fuel. These domestic heavy-fuel EF(BC) and EF(OCp) values are more coherent with Bond et al. (2004) than were the values given by Cooke et al. (1999) (EF(BC)=0.025 g/kg and

$EF(OCp)=0.1$ g/kg). Emission controls applying to domestic diesel and heavy-fuel are called “good-house keeping” with value of 50%.

2.2.3 Industrial usage

2.2.3.1 Coal usage

In the industrial sector, three main industrial coal technologies may be found in our fuel-use dataset: grate firing (or spreader stokers) (GF), fluidized bed installations (FBC) and pulverized coal installations (PC). As is the case for domestic sector (cf. previous section), there is a lack of measurement data on $EF(BC)$ and $EF(OCp)$ of brown coal and hard coal. Therefore, as a first estimate, we also applied the same $EF(BC)$ and $EF(OCp)$ to hard coal, brown coal and “coke and briquettes” (table 1). The PC combustion technologies (pulverisation of coal before being burned) constitute the reference case for all “coal/industry” combinations, due to their predominant contribution in 1990 (figure 3c). Associated CO/CO₂ ratio of 0.25% is given by the UN/ECE (1996). Concerning the other old and new technologies in the “coal/industry” combinations, a CO/CO₂ ratio value of 2.4% (table 1) is reported for GF (USEPA, 1995), which was anterior to pulverized coal in the industry but which is nowadays much less employed. In our fuel-use dataset, no detail is found on combustion technologies of “coke and briquettes”. For this single combustion technology, we calculated $EF(BC)$ (resp. $EF(OC)$) as geometrical mean of $EFs(BC)$ (resp. $EFs(OCp)$) of GF, PC and FBC (table 2). We also note the existence in our fuel-use dataset of a particular type of coal boilers with “wet bottom”, used mainly in the power plants. As this type of boilers exists for both PC and GF combustion technologies, we calculated its $EF(BC)$ (resp. $EF(OCp)$) as geometrical mean of $EFs(BC)$ and $EFs(OCp)$ of coal in PC and GF. Finally, FBC combustion technologies are the currently most advanced technologies: in these devices, coal is mixed with a sorbent (limestone or dolomite) that reinforces the combustion completeness and the heat transfers. The CO/CO₂ ratio for FBC is equal on average to 0.06% (USEPA, 1995). $EF(BC)$ and $EF(OCp)$ relative to these different technologies have been derived following the method described in section 2.1 (table 1).

Almost all coal-burning industrial technologies in power generation, in fuel transformation industries as well as in a large proportion in manufacturing industries are equipped in Europe with emission controls: baghouse, cyclone or electrostatic precipitator (cf. table 3). The most current generation of controls is «electrostatic precipitators» with 3 generations of filters, from 93% of reduction to 99% (table 3). Cyclone emission controls reduce the emissions by a factor of 30% and are also very frequently applied in the industry.

2.2.3.2 Other industrial fuel-use

Two types of burners are in use in the industrial sector to burn diesel : the oil-boilers and the stationary engines. However, it is important to note that these two types of combustion technologies correspond to very different CO/CO₂ ratio: 0.06% (UN/ECE, 1996) for oil-boilers and 0.58% (USEPA, 1995) for stationary engines, these latter having combustion characteristics much more similar to road-traffic engines. Reference values of $EF(BC)$ (resp. $EF(OCp)$) (Cooke et al., 1999) ($EF(BC)=0.09$ g/kg and $EF(OCp)=0.07$ g/kg) do basically not account for this important difference. Information given by Cass et al. (1982) indicate that these reference values correspond actually to oil-boilers. Oil-boilers were therefore chosen as reference technology. For stationary engines, $EF(BC)$ and $EF(OCp)$ were further derived from its CO/CO₂ ratio and from the reference technology by the method of section 2.1 (table 1). Secondly in our fuel-use dataset, oil-boilers and stationary engines are grouped into a single class. $EF(BC)$ (resp. $EF(OCp)$) of this single class of very different combustion technologies was calculated as geometrical means of $EFs(BC)$ (resp. $EFs(OCp)$) of oil-boilers and stationary engines. Resulting values ($EF(BC)=0.28$ g/kg and $EF(OCp)=0.22$ g/kg) are about 3 times higher than the values given for industrial diesel by Cooke et al. (1999). Concerning industrial heavy-fuel, it is employed only in oil-boilers, not in stationary engines. We therefore used $EF(BC)$ and $EF(OCp)$ of industrial diesel oil-boilers for industrial heavy-fuel single combustion technology. Emission controls for industrial diesel and heavy-fuel are grouped as “good industry keeping” norms, with a value of 50%.

Finally, as for domestic coal-boilers, industrial coal-boilers are slowly reconverted to burn wood. As no measurement data may be found for EF of industrial wood-boilers, we assumed same $EF(BC)$ and $EF(OCp)$ for industrial wood-boilers as for large residential wood-boilers. No emission controls have been used for industrial wood-boilers.

2.3 Zooms on France and on South-East of France

To investigate the sensitivity of BC emissions to the contribution of uncontrolled road traffic emissions, we have developed detailed emission inventories at regional scales. The emission inventories described hereafter are CAPEDB2 for France and CAPEDB3 for South-East of France, the region studied in the ESCOMPTE program (Cousin et al., 2005).

1.4.1 Fuel-use datasets at regional scales

[1] At French scale (Corsica excluded), we used an improved road traffic fuel-use dataset which was provided by two French Public Works Regional Engineering Office of Lyon and Lille (CETE Lyon and Lille, Lagache et al, pers. comm., 2003) for the years 2000 and 2010. Industrial, domestic and non-road traffic emissions for France were kept unchanged from CAPEDB1.

The road traffic fuel-use dataset is based on updated countings of the different categories of vehicles for 2000 and on fuel-use estimates for the projection 2010 with actualized information on the different types of emission control (“conventional”, “euro I” and “post-Euro II”). Moreover, this fuel-use dataset provides more details by additional distinction of the “type of road used. Three types of roads are considered : A roads (highways) , B roads (rural driving) and urban driving. The comparison (not shown here) between road traffic fuel-use given by CAPEDB2 and CAPEDB1 for France shows quite similar diesel fuel-use. More precisely, slightly higher amounts of diesel cars are compensated by lower amounts of “trucks and buses”.

[2] At regional scale, in CAPEDB3 (Cousin et al. 2005; Taghavi and Cautenet, 2005) we used a fuel-use dataset provided by S. Francois (pers. comm.) and S. Fayet (pers. comm.) for the year 1999 providing improvements for road traffic fuel-use on a basis of car countings (GIS processed data where roads are treated as linear sources) and also for domestic, industrial and non-road traffic sectors. Note that small industries, domestic and off-road sources (GIS processed data) are treated as area sources whereas large industries are treated as point sources. Maritime activities are also taken into account in this fuel-use dataset. The comparison of the fuel-use in CAPEDB3 and in CAPEDB2 zoomed over South-East of France (not shown here) shows similar fuel-use for domestic, industrial and non-road traffic sectors. As for road-traffic fuel-use, proportions of each combustion technologies given by the three inventories (CAPEDB1, CAPEDB2, CAPEDB3) are presented in figure 4. Total fuel-use given separately for cars and for heavy-duty vehicles (or “trucks and buses”) are smaller in CAPEDB1 and CAPEDB2 than in CAPEDB3. The amount of uncontrolled cars is also shown to be significantly higher in CAPEDB3 (64%) in comparison to CAPEDB1 (33%) and CAPEDB2 (35%), these differences being even higher for heavy-duty vehicles (70% compared to 17% and 48% respectively). In conclusion, the more realistic regional inventory CAPEDB3 shows more important road traffic fuel-use by older vehicles than the European inventory and than the French inventory (CAPEDB1 and CAPEDB2). This underlines the strong regionality of road traffic fuel-use which is clearly underestimated by the higher scale inventories (French and Europe).

1.4.2 EF adaptations to regional scales

Two reference technologies were defined for road traffic, namely the “diesel/passenger cars” and the “gasoline/passenger cars”, and EF for each other “fuel/vehicle type/type of road driven” combustion technologies, EF(BC) and EF(OCp) were then derived using the method described in section 2.1. The associated CO/CO₂ ratios were obtained from the COPERT III Algorithm (Kouridis, 2000). Emission controls indicated in table 3 were then applied to CAPEDB2 and CAPEDB3. The resulting EF(BC) and EF(OCp) presented in table 4 show that EF(BC) variations with the type of road driven is highly different from one type of vehicle to another: for example, trucks are less polluting on A roads than in cities whereas diesel-fueled passenger cars are less polluting in town than on A and B roads.

In the inventory for South-East of France (CAPEDB3), concerning the other sectors than road traffic, no information on the proportion of the different combustion technologies and controls were available in the fuel-use dataset. We have used proportions given by our fuel-use dataset of CAPEDB1 restricted to South-East of France to correct EF(BC) and EF(OCp) values (table 5).

2.4 Additional features of the multi-scale emission inventory

[1] The European inventory presented here includes two scenarios, a scenario where no emission controls are taken into account, (or “high scenario” inventory) and scenario where emission controls are considered (or “low scenario” inventory). In the “low scenario” inventory, emission controls are applied to controlled combustion technologies, whereas in the “high scenario” inventory, no emission control was taken in consideration (eq. (3) of section 2.1 was not applied).

[2] A special effort has been put on improving the spatial distributions of BC and OCp emissions. In previous BC and OCp emission inventories, emissions were first computed nationally and then mapped on population density, population being a single “spatialisation key”. For the European inventory (CAPEDB1), we improved this technique by using two different spatialisation key at 25kmx25km resolution (CEPMEIP database, Visschedijk and Van der Gon, pers. comm., 2003): domestic and road traffic emissions were still mapped on population, whereas industrial emissions were mapped according to their precise location and magnitude. Our inventory for France (CAPEDB2) improves road traffic spatialisation by using already mapped fuel-use at 10kmx10km with the precise location of roads, as provided by two French Public Works Regional Engineering Office of Lyon and Lille (CETE Lyon and Lille, Lagache et al, (2003), pers. comm.). Sources other than road traffic (identical national values as in CAPEDB1) were remapped at 10kmx10km resolution using the Corine land cover database (Version 12/2000 of the CORINE program, European Commission, 1993). As for inventory over South-East of France, fuel-use were provided already mapped at 1kmx1km for all sectors (point and area sources) by S. Francois (2003) (pers. comm.) and S. Fayet (2003) (pers. comm.).

[3] No emission injection heights nor size distribution have been considered in the three inventories (CAPEDB1, CAPEDB2, CAPEDB3) presented here.

[4] The emission inventories presented here are flexible, i.e. they have a structure which can easily incorporate changes such as new emission controls, new categories of “fuel/sector” combinations (like waste disposal), updated consumption data, EF, and also a new scenario of emission controls. They have been implemented in a database environment questionable in common SQL language in a PostgreSQL database.

3. BC and OCp emission inventories

3.1 European inventory

European emissions have been derived with the new methodology described in section 1.2. The reference year of the European inventory is 1995 for which comparison can be performed with other available emission inventories. Overall tendencies of BC and OCp emissions in the two scenarios of the inventory (low and high scenario, cf. section 1.4), relative contributions of fuels and activity sectors in the emission estimates for the period 1995-2010 are discussed hereafter.

3.1.1 Total budgets

[1] Total European emissions for the year 1995 (figure 5) are calculated to be of 1024 kt/yr for BC (1377 kt/yr for OCp) in the high scenario, and 742 kt/yr for BC (resp. 1058 kt/yr for OCp) in the low scenario. European emissions are decreasing throughout the period 1995-2010: BC emissions in Europe are decreasing by 7.7% between 1995 and 2010 in the high scenario (32% in the low scenario) and OCp emissions are decreasing by 11% (resp. 23%). For the high scenario, BC/OCp ratio was calculated to begin with a value of 0.74 in 1995 and to increase continuously towards 0.77 in 2010, while in the low scenario, BC/OCp ratio begins with a value of 0.70 in 1995 and continuously decreases to a value of 0.62 in 2010. This is due to the impact of emission controls scheduled between 1995 and 2010: more controls are applied for liquid fuels (with high BC/OCp) than for solid fuels (with low BC/OCp).

[2] Figure 6 represents the time series of BC and OCp emissions for different types of fuels and for the two scenarios. Relative importance of hard coal and brown coal to total emissions are similar, with a strong decrease during the period 1995-2010. Diesel BC emissions are the largest contributor to total BC emissions, whereas OCp emissions are dominated by emissions from wood burning. Diesel BC emissions are highly sensitive to the application of emission controls: in the high scenario (figure 6-(a)), diesel BC emissions are increasing overtime, whereas in the low scenario (figure 6-(b)) where controls are applied, they slightly decrease. Wood OCp emissions (with a relative importance of 45% estimated for 2010) are less affected by emission controls than OCp emissions of other fuels. This follows from the lack of knowledge on controls in domestic combustions in our fuel-use dataset. BC and OCp emissions detailed by activities are shown in figure 7. The figure confirms the results suggested by figure 6 that BC and OCp emissions due to industrial and domestic activities generally decrease over the period 1995-2010, whereas the decrease (-37.5%) or increase (+25%) of BC and OCp road-traffic emissions depends on whether or not controls are included into the calculation represented by the low and high scenario respectively.

[3] The spatial distribution of BC emissions for 1995 is presented on figure 8 for the high and the low scenario. Both scenario indicate relatively high emission densities in Poland, where no emission controls are applied to industrial activities according to our fuel-use dataset. Emission densities in Germany, the Netherlands, Belgium, U.K. and in the Paris region of France are also high, mainly due to a dense industrial/urban network. The reduction of emissions achieved by controls can be seen particularly in Germany. Figure 9 shows for the low scenario, the differences between BC emissions in 2000 and 1995 and the difference between BC emissions in 2010 and 1995 (figure 9 (a) and (b) respectively). Orange color shows emission increase, while blue color shows emission decrease. Decrease is observed in major West-European countries, even between 1995 and 2000 (figure 9(a)), except for the countries where 1995 emissions are found to be really dense (e.g. the Netherlands, Belgium). In these countries, the urban/industrial network is estimated to grow and the impact of controls is not sufficient to enhance the decrease of emissions. In Eastern Europe, the decrease is less important and increase is found as particularly important in some countries like Romania, Bulgaria, Lithuania and Macedonia, for which absence of controls and growing fuel-use are estimated by our fuel-use dataset.

[4] The ratio of road traffic emissions over total BC emissions is found in the range 12%-70% for 1995 and 2010 (figure 10). Contributions of more than 70% are found particularly in Western Europe, with highest contributions in the Netherlands, Portugal, Belgium. In Eastern Europe, high contribution of road-traffic is found in Macedonia. Diesel-fueled vehicles are the main sources of BC road emissions, with a slight predominance of "heavy-duty vehicles" (lumping of trucks and buses) (figure 11). Here, "diesel cars" and "gasoline cars" include passenger cars and light-duty vehicles. The OCp emissions of "diesel cars" and "gasoline cars" are similar in the high scenario, whereas in the low scenario, "gasoline cars" are predominant, mainly due to the higher emission controls for diesel, especially after the Euro I norm (table 3). Emissions of diesel "heavy-duty vehicles" are found to be more sensitive to controls than "diesel cars", also mainly because of the higher emission controls, especially after the Euro II norm.

3.1.2 Comparison with other European emission inventories

[1] The inventory presented here was compared with the two previous emission inventories of BC and OCp existing for Europe: The European portion of the global inventory of Liousse et al. (2004), Junker and Liousse (2006) and the European inventory of BC from the CEPMEIP database (Schaap et al., 2004). The reference year for this comparison is 1995. The Russian Federation is excluded from this comparison. Table 6 summarizes the comparisons of European total BC and OCp emissions including details on the contributions of the different combustion activities.

[2] BC emission budget given by Schaap et al. (2004) is lower than our estimates for both scenarios of CAPEDB1, with a European total of 474.1 kt/yr compared to 742 kt/yr for the low scenario (excluding the Russian Federation). Non-road traffic, industrial combustion and gasoline emissions compare well between the inventory of Schaap et al. (2004) and CAPEDB1, whereas the values given by Schaap et al. (2004) for small combustion sources (domestic) and diesel traffic sources are two times lower than CAPEDB1. Main difference between the two inventories occurs in the energy transformation sector, where the emissions given by Schaap et al. (2004) are 4 times lower than in CAPEDB1, resulting primarily from the difference on EF factors assumed for solid fuels. CAPEDB1 has also been compared with the European portion of the global inventory described in Junker and Liousse (2006). Values of BC emissions in CAPEDB1 high scenario (1024 kt/yr) is in good agreement with the values given by the global inventory (974 kt/yr) for 1995. More specifically, BC emissions in industrial sector are always lower in CAPEDB1 than in global emissions, due to high emission controls in the industry. In domestic and combined sectors (including traffic), global inventory value ranges between CAPEDB1 low and high values. As for OCp emissions, CAPEDB1 values in industrial sector are also lower than Junker and Liousse (2006) whereas in combined sector, CAPEDB1 values are higher than Junker and Liousse (2006), reflecting higher fuel consumptions. In domestic sources, a large difference is observed with two times higher emissions in CAPEDB1 than in Junker and Liousse (2006), mainly due to higher wood burning (cf. section 1.1).

[3] Figure 12 shows the differences between BC emissions of CAPEDB1 low scenario and BC emissions by Junker and Liousse (2006), at a 1°x1° scale. As expected, CAPEDB1 inventory generally produces lower BC emissions.

Main observations on the comparison of CAPEDB1 with previous existing European emission inventories of BC and OCp shows that BC and OCp emissions calculated when no controls are considered (high scenario) compare well with emissions given by the global inventory of Junker and Liousse (2006) zoomed on Europe. Major difference is on OCp, due to highly different amounts of wood burning. On the opposite, when emission controls are taken into account (low scenario), BC emissions in this work are 1.5 times higher than BC emissions found in the literature (Schaap et al., 2004), showing the important impact of having considered in this work highly uncontrolled emission factors.

3.2 Inventory for France

[1] French emission inventory (CAPEDB2) have been developed for 2000 and 2010 at a resolution of 10kmx10km. Table 6 shows the values for 2000 and 2010 and their comparison with the scenario of control application (low scenario) of CAPEDB1 described in section 3.1. The largest contributor to total BC emissions in France is found to be domestic sector (about 30% in 2000 and 50% in 2010). This may be explained by the efficient BC removal rates which are applied in the industrial sector. Road-traffic emissions in CAPEDB2 are the second contributor with amounts decreasing from 2000 to 2010 by a factor of 2.5 due to high control efficiency. The domestic and road traffic sectors are also predominant in the OCp emissions, with higher contribution of the domestic sector (75%). OCp emissions due to road traffic decrease from 21% in 2000 to 14% in 2010. Compared to CAPEDB1, diesel BC emissions were found similar in CAPEDB2 for the year 2000 (table 7), while for 2010, they are slightly different, which is due to less heavy-duty emissions in CAPEDB2. As for gasoline, slightly lower values are found in CAPEDB2 than in CAPEDB1, due to lower fuel consumptions taken into account in CAPEDB2.

[2] On the map of BC emissions from CAPEDB2 at 10kmx10km resolution (figure 13a), road network appears with slightly more details than at 25kmx25km. Figure 13b compares CAPEDB1 and CAPEDB2 at the same resolution of 25kmx25km and confirms that BC emissions are of the same order in CAPEDB1 and CAPEDB2. The high frequentations of A road between Paris-Lille and Lyon-Marseille are highly visible on CAPEDB2 at 10kmx10km resolution.

The main differences between CAPEDB1 zoomed over France and CAPEDB2 are in terms of emission distributions (figure 13), not in terms of national budgets which are quite similar. Road traffic proportion in total BC and OCp are found also to be rather similar, of the order of 50% in 2000 and 32% in 2010.

3.3 Inventory for South-East of France

[1] First, CAPEDB3 improves CAPEDB 1 and CAPEDB2 both in terms of resolution (1kmx1km) and in terms of location of sources, as fuel-use have been provided on their exact location in the 1kmx1km grid cells by S. Francois (2003) (pers. comm.) and S. Fayet (2003) (pers. comm.). Table 8 shows the comparison between BC and OCp emissions in CAPEDB3 and in CAPEDB2 zoomed over South-East of France As was the case for the French inventory, domestic and road traffic emissions are the predominant sectors in BC emissions with an even higher contribution to total emissions in CAPEDB3 than in CAPEDB2. The contribution of road traffic to total emissions is significantly higher in CAPEDB3, with 58% in CAPEDB3 for BC (resp. 23% for OCp) compared to 48% in CAPEDB2 (resp. 20% for OCp). This gap is mainly due to the much higher proportion of conventional diesel vehicles in CAPEDB3, which are rather estimated as being controlled (with Euro I norms in 2000) in CAPEDB2. CAPEDB1 and CAPEDB2 appear to be too “optimistic” for road traffic emissions in South-East of France. Other improvements in this regional inventory compared to the larger scale inventories are 1) a better handling of industrial emissions, with 2 times higher BC and OCp emissions by small industrial combustions in CAPEDB3 than in CAPEDB2 (table7) and 2) non-road traffic with more precise fuel consumptions provided by S. Francois (2003) (pers. comm.), especially for the category of “maritime activities”, found here to be about 10% of BC total emissions and 3% of OCp total emissions.

[2] Figure 14 shows the comparison of spatialized BC emissions obtained in CAPEDB3 and in CAPEDB2 over South-East of France. CAPEDB3, compared to CAPEDB2, emphasize the emission density in Marseille city. It also make visible the contribution of secondary important cities around Marseille in this region, like Toulon or Aix-en-Provence. It also underlines the importance of the emissions linked to maritime activities. Such a precise resolution in the BC and OCp inventories is important for regional modelling (Cousin et al, 2005).

4. Conclusion and prospects

A multi-scale emission inventory for black carbon (BC) and organic carbon (OCp) is presented, providing emissions at resolutions 25kmx25km for Europe, 10kmx10km for France and 1kmx1km over South-East France (ESCOMPTE area, Cousin et al., 2005). Both old polluting technologies, and new ones together with anti-pollution norms (controls) applied after 1990 are differentiated. A method to estimate EF(BC) and EF(OCp) for all combustion technologies is presented, which relates these parameters to CO/CO₂ ratios, known for old and new technologies as well. Two scenarios have been built, the “low scenario” inventory accounting for anti-pollution norms (controlled and uncontrolled emissions being included) and the “high scenario” inventory with no anti-pollution norm (uncontrolled emissions only). This latter scenario was found to favourably compare for BC and OCp with Junker and Liousse (2006) inventory. About the “low scenario” inventory, BC emissions were found 1.5 times higher than in Schaap et al. (2004) which reduced the old polluting technologies. In both scenarios, the domestic sector was found to be the first contributor to OCp emissions and second contributor to BC while road traffic sector is first contributor for BC emissions and second contributor for OCp. Different contributions were pointed out for BC and OCp emissions from gasoline vs. diesel sources: with BC emissions in proportion of 1 (gasoline) to 10 (diesel) while for OCp, the respective emissions are in the proportion of 1:2. Road traffic is treated quite differently between the scenarios. Indeed, the application of anti-pollution norms results in a decrease throughout the period 1995-2010 (-37.5%), whereas emissions are found to increase (+25%) with no controls. Moreover, emission controls are higher on diesel than on gasoline vehicles. Due to the high impact of anti-pollution norms on emissions, we have tested the impact of application of such norms through a focus at regional scales using actualized fuel-use datasets. A new French inventory has been constructed with higher resolution and more details on road types than in the European inventory. This resulting new French emission inventory, though further detailing the traffic network, nevertheless gave road contributions in emissions quite similar to the European inventory for France. A second inventory dealing with south-eastern France lets appear higher amounts of uncontrolled vehicles (58% of total BC emissions) than in the French inventory focused on this region (48% of total BC emissions). Therefore, proportions of uncontrolled vehicles in Europe appear too optimistic when compared to more detailed regional zoom, probably leading to underestimation of the European emissions One main caveats of this study is the lack of EF measurements. Relationships here between CO/CO₂ ratios and EF(BC) and between CO/CO₂ and BC/OCp ratios should be constrained by a more extensive set of EF. Results of recent measurements on domestic oil, wood, residual oil and lignite will help to improve EF, for old and new technologies technologies.

Acknowledgements

This work was supported by French Environmental Agency ADEME (PRIMEQUAL program, OMS2 program) and Institut National d'Etudes des Risques Industriels (INERIS). We thank Hugo Denier van der Gon and Antoon Visschedijk (TNO Emissions Department), S. Fayet (AIRMARAIX), S. François (LPCA), R. Lagache (CETE Lille), A. Rivat (CETE Lyon), for greatful discussions during the development of this work as well as F. Nino (MEDIAS-France) for technical support on CAPEDB database. We also thank Robert Rosset for continuous support during this work, Carsten Junker for english relecture and Helene Cachier for helpful comments on this paper.

REFERENCES

- Bond T. C., Streets D.G., Yarber K. F., Nelson S. M., Woo J.-H. and Klimont Z. 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.*, **109**, D14203.
- Bond T.C., Bussemer M., Wehner B., Keller S., Charlson R. J., and Heintzenberg J. 1999. Light Absorption by Primary Particle Emissions from a Lignite Burning Plant. *Environ.Sci. Tech.* **33**, 3887-3891
- Bond T.C., Covert D.S., Kramlich J.C., Larson T.V., Charlson R.J. 2002. Primary particle emissions from residential coal burning: optical properties and size distributions. *J. Geophys. Res.*, **107**(D21), 8347, doi:10.1029/2001JD000571
- Cachier H, 1998 : Carbonaceous combustion aerosols. Atmospheric particles, *RM Harrison and R Van Grieken, New York, John Wiley and Sons Ltd*, 295-348.
- Cachier H., Liousse C., Buat-Menard P. and Gaudichet A. 1995. Particulate content of savanna fire emissions, *J. Atmos. Chem.* **22**, 123-148.
- Cass G.R., Boone P.M., Macias E.S. 1982. Emissions and air quality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles. In: Wolff G.T., Klimisch R.L. (eds.), *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, New York.
- Cooke W. F., Liousse C., Cachier H. and Feichter J. 1999. Construction of a 1°x1° fossil-fuel emission dataset for carbonaceous aerosol and implementation in the ECHAM4 model, *J. Geophys. Res.*, **104**, 22137-22162.
- Cousin F., Liousse C., Cachier H., Bessagnet B., Guillaume B. and Rosset R. 2005. Aerosol modelling and validation during Escompte 2001, *Atmos. Env.* **39** (8), 1539-1550.
- Denier van der Gon, H.A.C., Schaap M., Visschedijk A.J.H. and Bultjes P.J.H. 2004. The gap between observed and inventoried Anthropogenic Black Carbon and Fine Aerosol in Europe, In: P. Dilara et al. (eds), *Proceedings of the PM emission inventories scientific workshop, Lago Maggiore, Italy*, , EUR 21302 EN, JRC 2004, pp 20-29.
- European Commission. 1993. CORINE land cover technical guide. *Rep. EUR 12585 EN, Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, 136 pp. [Available from Office of Official Publications of the European Communities, L-2985, Luxembourg.]*.
- Guillaume B., Liousse C., Cachier H. and Denier van der Gon H. 2004. Development of fossil fuel carbonaceous aerosol emission inventories at European, National and Regional scales. *8th conference on carbonaceous aerosol, Vienna*.
- Guillaume B., Liousse C., Rosset R., Cachier H., Van Velthoven P., Bessagnet B. and Poisson N.. ORISAM-TM4: Global modelling of size-resolved inorganic/organic aerosols with a focus on carbonaceous components. *submitted to Tellus B*. 2006.
- Junker C. and Liousse C. 2006. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *ACPD*.
- Klimont Z., Cofala J. and Amann M. 2000. Estimating Costs for Controlling Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources in Europe. *IIASA Interim Report IR-00-51*.
- Klimont Z., Cofala J., Bertok I., Amann M., Heyes C. and Gyarfas F. 2002. Estimating Costs for Controlling Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources in Europe. *IIASA Interim Report IR-02-76*.
- Kouridis C., Ntziachristos L. and Samaras Z., 2000. COPERT III-Computer Programme to Calculate Emissions from Road Transport. User's Manual (Version 2.1). *Technical Report No. 50. European Environment Agency, Copenhagen.* (http://reports.eea.europa.eu/Technical_report_No_50/en)

Lioussé C., Andreae M. O., Artaxo P., Barbosa P., Cachier H., Grégoire J. M., Hobbs P., Lavoué D., Mouillot F., Penner J., Scholes M. 2004. Deriving Global Quantitative Estimates for Spatial and Temporal Distributions of Biomass Burning Emissions, In: Emissions of Atmospheric Trace Compounds, ed: Granier C., Artaxo P. and Reeves C., 544, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Lioussé C., Penner J. E., Chuang C., Walton J. J., Eddleman H. and Cachier H. 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J.Geophys.Res.* **105**, 26871-26890.

Radke L.F., D.A. Hegg, J. D. Nance, P. V. Hobbs, K. K. Laursen, R. E. Weiss, P. J. Riggan and D. E. Ward. 1991. Particulate and Trace Gas Emissions from Large Biomass Fires in North America. In *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, J. S. Levine Ed., MIT Press, Cambridge, MA. 209-224.

Schaap M., Denier Van Der Gon H. A. C., Dentener F. J., Visschedijk A. J. H., Van Loon M., M. ten Brink H., Putaud J.-P., Guillaume B., Lioussé C. and Builtjes P. J. H. 2004. Anthropogenic black carbon and fine aerosol distribution over Europe, *J.Geophys.Res.*, **109**, D18207. doi: 10.1029/2003JD004330.

Schmid H.P., Laskus L., Abraham H.J., Baltensperger U., Lavanchy V.M.H., Bizjak M., Burba P., Cachier H., Crow D.J., Chow J.C., Gnauk T., Even A., ten Brink H.M., Giesen K.P., Hitzemberger R., et al. 2001. *Results of the "Carbon Conference" international aerosol carbon round robin test: Stage 1. Atmos. Environ.* 35, 2111-2121.

Solmon F., Giorgi F. and Lioussé C. 2006. Development of a regional anthropogenic aerosol model for climate studies: Application and validation over a European/African domain. *Tellus B.* **58**, pp. 51-72 (22).

Taghavi M. and Cautenet S. 2005. Impact of an highly detailed emission inventory on modeling accuracy. *Atmos.Res.* **74**,1-4,65-88.

UN/ECE (1996): Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric emission inventory guidebook. *Prepared by the Task Force on Emission Inventories. European Environment Agency, Kongens Nytorv 6, DK 1050 Copenhagen, Denmark.* (<http://reports.eea.europa.eu/EMEP-CORINAIR4/en>)

US Environmental Protection Agency (USEPA) . 1995. Compilation of Air Pollution Emission Factors. *AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary, Point and Area Sources*. Research Triangle Park, NC. (<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>)

Tables

fuel	combustion technology	sector	CO/CO ₂	EF(BC) (g/kg)	OCp/BC	EF(OCp) (g/kg)
hard coal / lignite / coke and briquettes	grate firing	industrial	2.40%	2.86	1.20	3.43
hard coal / lignite / coke and briquettes	fluidized bed	industrial	0.06%	0.072	0.98	0.07
hard coal / lignite / coke and briquettes	pulverized coal	industrial	0.25%	0.298 ^{a)}	1.00	0.298 ^{a)}
wood and wood residues	all industrial usage	industrial	1.83%	0.60	3.79	2.28
diesel	stationary engines	industrial	0.58%	0.87	0.76	0.66
diesel / heavy fuel oil	boilers	industrial	0.06%	0.09 ^{a)}	0.71	0.07 ^{a)}
hard coal / lignite / coke and briquettes	all domestic usage	domestic	5.10%	2.28 ^{a)}	2.09	4.77 ^{a)}
wood	fireplaces	domestic	3.96%	1.30 ^{a)}	4.00	5.20 ^{a)}
wood	stoves, single house boilers	domestic	3.50%	1.15	3.95	4.54
wood	medium, large residential boilers	domestic	1.83%	0.60	3.79	2.28
diesel / heavy fuel oil	boilers	domestic	0.06%	0.09	0.71	0.07
diesel	passenger cars	road traffic	0.31%	2.00	0.50	1.00
diesel	light-duty vehicles	road traffic	0.49%	3.16	0.52	1.64
diesel	heavy-duty vehicles	road traffic	0.30%	1.94	0.50	0.97
gasoline	passenger cars	road traffic	6.22%	0.15 ^{a)}	4.87	0.73 ^{a)}
gasoline	light-duty vehicles	road traffic	6.41%	0.15	4.89	0.76
gasoline	moto 2-strokes	road traffic	18.85%	0.45	6.13	2.79
gasoline	moto 4-strokes	road traffic	23.68%	0.57	6.61	3.78
diesel	off-road	off-road	n.d.	2.00	0.50	1.00

Table 1—Emission factors of BC and OCp, OCp/BC ratios and associated CO/CO₂ ratios (reference combustion technologies in bold characters) – a) EF(BC) and EF(OCp) not modified in this study (Cooke et al., 1999 and Lioussse et al., 2004)

fuel	combustion technology	sector	EF(BC) (g/kg)	EF(OCp) (g/kg)
hard coal / lignite	grate firing	industrial	2.86	3.43
hard coal / lignite	fluidized bed	industrial	0.072	0.07
hard coal / lignite	pulverized coal	industrial	0.298	0.30
<i>hard coal / lignite</i>	<i>wet bottom</i>	<i>industrial</i>	<i>0.92</i>	<i>1.01</i>
<i>coke, briquettes</i>	<i>all industrial usage</i>	<i>industrial</i>	<i>0.63</i>	<i>0.64</i>
wood and wood residues	all industrial usage	industrial	0.60	2.28
<i>diesel</i>	<i>all industrial usage</i>	<i>industrial</i>	<i>0.28</i>	<i>0.22</i>
<i>heavy-fuel oil</i>	<i>all industrial usage</i>	<i>industrial</i>	<i>0.09</i>	<i>0.07</i>
hard coal / lignite / coke and briquettes	all domestic usage	domestic	2.28	4.77
<i>wood</i>	<i>fireplaces</i>	<i>domestic</i>	<i>1.30</i>	<i>5.20</i>
<i>wood</i>	<i>stoves, single house boilers (manual, automatic)</i>	<i>domestic</i>	<i>1.15</i>	<i>4.54</i>
<i>wood</i>	<i>medium boilers (manual, automatic)</i>	<i>domestic</i>	<i>0.60</i>	<i>2.28</i>
diesel/heavy fuel oil	boilers	domestic	0.09	0.07
<i>diesel</i>	<i>light-duty vehicles + passenger cars</i>	<i>road traffic</i>	<i>2.51</i>	<i>1.28</i>
diesel	heavy-duty vehicles	road traffic	1.94	0.97
<i>gasoline</i>	<i>light-duty vehicles + passenger cars</i>	<i>road traffic</i>	<i>0.15</i>	<i>0.74</i>
gasoline	moto 2-strokes	road traffic	0.45	2.79
gasoline	moto 4-strokes	road traffic	0.57	3.78
diesel	off-road	off-road	2.00	1.00

Table 2 - Emission factors adapted to European fuel-use dataset

fuel	sector	combustion technology	control type	Fcont (fine particles)
hard coal/lignite/ coke and briquettes	industrial	grate firing	cyclone	30%
hard coal/lignite/ coke and briquettes	industrial	grate firing	esp (gen1,gen2,gen3)	93%, 96%, 99%
hard coal/lignite/ coke and briquettes	industrial	fluidized bed	esp (gen1,gen2,gen3)	93%, 96%, 99%
hard coal/lignite/ coke and briquettes	industrial	pulverized coal	esp (gen1,gen2,gen3)	93%, 96%, 99%
Coke and briquettes/wood boilers	industrial	all	cyclone	30%
Coke and briquettes/wood boilers	industrial	all	esp (gen1,gen2,gen3)	93%, 96%, 99%
heavy fuel oil/ diesel	industrial	oil boilers	ghind	50%
hard coal/lignite/ coke and briquettes	domestic	boilers	baghouse	40%
hard coal/lignite/ coke and briquettes	domestic	boilers	cyclone	30%
hard coal/lignite/ coke and briquettes	domestic	stoves	coal (gen1,gen2)	30%
heavy fuel oil/ diesel	domestic	oil boilers	ghdom	50%
wood	domestic	boilers (small and large)	cyclone	30%
wood	domestic	boilers (small and large)	baghouse	40%
wood	domestic	stoves	wood (gen1, gen2)	63%,65%
diesel	road traffic	passenger cars/ light-duty vehicles	Euro I, ..., VI	61%,75%,86%93%,99.9%99.99%
diesel	road traffic	heavy-duty vehicles	Euro I, ..., VI	45%,75%,85%97%,97%,99.95%
gasoline	road traffic	passenger cars/ light-duty vehicles	Euro I,..., IV	50%
gasoline	road traffic	2-stroke motorcycles	Euro I,II, ..., IV	30%,70%,...,70%
gasoline	road traffic	4-stroke motorcycles	Euro I,..., IV	50%
diesel	off-road	all categ.	Euro I,..., IV equivalents	50%
wood	domestic	fireplaces	non-catalytic insert	44%

Table 3– Emission controls (in %) due to anti-pollution norms – Source: IIASA (Klimont et al., 2002) - Abbreviations: ESP = electrostatic precipitator (1st, 2nd and 3rd generations), GHIND= “good house keeping” norm, GHDOM= “good industry keeping” norm

Fuel	combustion technology	type of road	CO/CO ₂	EF(BC)	OCp/BC	EF(OCp)
<i>diesel</i>	<i>passenger cars</i>	<i>Ref. case</i>	0.31%	2.00	0.50	1.00
diesel	passenger cars	A roads	0.22%	1.42	0.49	0.70
diesel	passenger cars	B roads	0.36%	2.32	0.51	1.17
diesel	passenger cars	cities	0.36%	2.32	0.51	1.17
diesel	light-duty vehicles	A roads	0.52%	3.35	0.52	1.75
diesel	light-duty vehicles	B roads	0.49%	3.16	0.52	1.64
diesel	light-duty vehicles	cities	0.45%	2.90	0.51	1.49
diesel	heavy-duty vehicles	A roads	0.16%	1.03	0.49	0.50
diesel	heavy-duty vehicles	B roads	0.32%	2.06	0.50	1.03
diesel	heavy-duty vehicles	cities	0.43%	2.77	0.51	1.42
<i>gasoline</i>	<i>passenger cars</i>	<i>Ref. case</i>	6.22%	0.15	4.87	0.73
gasoline	passenger cars	A roads	4.87%	0.12	4.73	0.56
gasoline	passenger cars	B roads	5.71%	0.14	4.82	0.66
gasoline	passenger cars	cities	8.08%	0.19	5.05	0.98
gasoline	light-duty vehicles	A roads	9.74%	0.23	5.22	1.23
gasoline	light-duty vehicles	B roads	3.01%	0.07	4.55	0.33
gasoline	light-duty vehicles	cities	6.47%	0.16	4.89	0.76
gasoline	moto 2-strokes	cities	18.85%	0.45	6.13	2.79
gasoline	moto 4-strokes	A roads	26.99%	0.65	6.94	4.52
gasoline	moto 4-strokes	B roads	23.93%	0.58	6.64	3.83
gasoline	moto 4-strokes	cities	20.12%	0.49	6.26	3.04

Table 4– EF(BC) and EF(OCp) for road traffic combustion technologies in CAPEDB2 and CAPEDB3

fuel	point/area	sector	EF(BC)	EF(BC)
solid fuels (hard coal/ brown coal/ coke, briquettes)	point sources	industrial	0.01	0.01
		residential	2.27	4.75
wood	all sources	industrial	0.02	0.09
		residential	0.92	3.6
heavy-fuel	point sources	industrial	0.07	0.05
		residential	0.05	0.04
diesel	point sources	industrial	0.17	0.13
		residential	0.05	0.04
liquids	area sources	industrial (diesel and heavy-fuel)	0.09	0.07
		residential (only diesel)	0.05	0.04
		off-road		
diesel	area sources	(including maritime activities)	2	1

Table 5– EF(BC) and EF(OCp) for other sectors than road traffic in CAPEDB3

Activity	BC Emissions (kt/yr) in Schaap et al. (2004)	BC Emissions (kt/yr) in Lioussé et al. (2004)	BC Emissions (kt/yr) in this study	
			high	low
Total emissions	474.1	974	1023	742
Detailed in SNAP 1 sectors				
01-Energy transformation	28		331	138
02-Small combustion sources	96		221	219
03-Industrial combustion	64		114	57
07-Road transport	158		273	244
Diesel	144		253	226
Gasoline	14		20	18
08-Non road transport	83		84	84
Other SNAPs	45.1			
Detailed in large sectors				
Combined (including traffic)	241	340	357	328
Domestic sources	96	260	221	219
Industrial sources	92	374	445	195

a)

Activity	OCp Emissions (kt/yr) in Lioussé et al. (2004)	OCp Emissions (kt/yr) in this study	
		high	low
Total emissions	1306	1377	1057
Detailed in large sectors			
Combined (including traffic)	218	275	245
Domestic sources	328	586	583
Industrial sources	760	516	229

b)

Table 6 - Comparison with other European BC and OCp emissions inventories for year 1995: a) for BC, b) for OCp

SNAP Activity	French BC Emissions (kt/yr) in CAPEDB2		French BC Emissions (kt/yr) in CAPEDB1	
	2000	2010	2000	2010
01- Energy transformation	0.4	0.4	0.4	0.4
02 -Small combustion sources	22.1	18.0	22.1	18.0
03 - Industrial combustion	0.5	0.3	0.5	0.3
07 - Road transport	30.3	10.4	30.7	12.0
Diesel	29.6	9.5	29.2	10.8
Gasoline	0.7	0.9	1.5	1.2
08 - Non road transport	7.3	6.6	7.3	6.6
Total	60.6	35.7	61.0	37.3

a)

SNAP Activity	French OCp Emissions (kt/yr) in CAPEDB2		French OCp Emissions (kt/yr) in CAPEDB1	
	2000	2010	2000	2010
01- Energy transformation	0.5	0.4	0.5	0.4
02 -Small combustion sources	79.5	67.3	79.5	67.3
03 - Industrial combustion	0.6	0.4	0.6	0.4
07 - Road transport	19.4	11.6	22.3	11.6
Diesel	15.2	5.4	14.8	5.5
Gasoline	4.2	6.2	7.5	6.1
08 - Non road transport	3.7	3.3	3.7	3.3
Total	103.7	83.0	106.6	83.0

b)

Table 7 - Sectorial split of BC emissions in 2000 and 2010 in CAPEDB1 and CAPEDB2: a) for BC, b) for OCp

SNAP Activity	French BC Emissions in 2000 (t/yr) in CAPEDB2	French BC Emissions in 2000 (t/yr) in CAPEDB3
	SE of France	SE of France
01- Energy transformation	76.0	77.0
02 -Small combustion sources	950.0	1011.0
03 - Industrial combustion	57.0	136.0
07 - Road transport	1319.0	1848.0
Diesel		
Gasoline		
0804 - Maritime activities	n.d.	363.8
08 - Other Non road transport	318.0	121.3
Total without maritime activities	2720.0	3193.3
Total	2720.0	3557.0

a)

SNAP Activity	French OCp Emissions in 2000 (t/yr) in CAPEDB2	French OCp Emissions in 2000 (t/yr) in CAPEDB3
	SE of France	SE of France
01- Energy transformation	79.0	58.0
02 -Small combustion sources	3442.0	3751.0
03 - Industrial combustion	73.0	144.0
07 - Road transport	958.0	1193.0
Diesel		
Gasoline		
0804 -Maritime activities	n.d.	182.3
08 - Other Non road transport	159.0	60.8
Total without maritime activities	4711.0	5206.8
Total	4711.0	5389.0

b)

Table 8– Comparison of BC (a) and OCp (b) emissions in South-East of France derived both from CAPEDB3 and CAPEDB2

Figure Captions

Figure 1 – Fuel-use evolution in Europe for the different fuels over the period 1995-2010

Figure 2 – Comparison for main contributing fuels of fuel-use in this work (left) and UNSTAT fuel-use (right) for the year 1995 (in Mt/yr)

Figure 3- Fuel-use (Mt/yr) in main contributing combustion technologies for selected fuels: a) diesel and gasoline in road and off-road traffic sectors, b) wood in combustion technologies of domestic sector, c) coal (hard coal and brown coal) in combustion technologies of industrial sector

Figure 4– Road traffic fuel-use in the 3 versions of CAPEDB: European CAPEDB1, French CAPEDB2, regional CAPEDB3 on Escompte

Figure 5 – Total emissions (kt/yr) over Europe : a) for BC (high and low scenario), b) for OCp (high and low scenario)

Figure 6 – Contribution of major fuels (kt/yr) to: a) BC emissions in high scenario, b) BC emissions in low scenario, c) OCp emissions in high scenario, d) OCp emissions in low scenario

Figure 7 - Contribution of the sectors (kt/yr) to BC emissions: a) BC in high scenario - b) BC in low scenario – c) OCp in high scenario – d) OCp in low scenario

Figure 8 – Distribution of BC emissions in 1995: a) high scenario (1024 kt/yr), b) low scenario (742 kt/yr) - Unit is ton/year/cell

Figure 9 – Relative difference (in %) for the low scenario of: a) BC emissions between 2000 and 1995, b) BC emissions between 2010 and 1995

Figure 10 – Road traffic contribution to total BC (%) in the low scenario: a) in 1995, b) in 2010

Figure 11 - Contribution of the different types of vehicles (kt/yr) to road traffic emissions: a) BC in high scenario, b) BC in low scenario, c) OCp in high scenario, d) OCp in low scenario

Figure 12 – Normalized difference between BC emissions in this study (high scenario) and BC emissions in Junker and Liousse (2006)

Figure 13 –a) BC French emissions (unit: kg/cell/year) : CAPEDB2 at 10kmx10km resolution, b) at 25kmx25km resolution, CAPEDB2 (left) vs. CAPEDB1 (right)

Figure 14 – Comparison for year 2000 between: a) BC from CAPEDB2, b) and BC from CAPEDB3

Figures

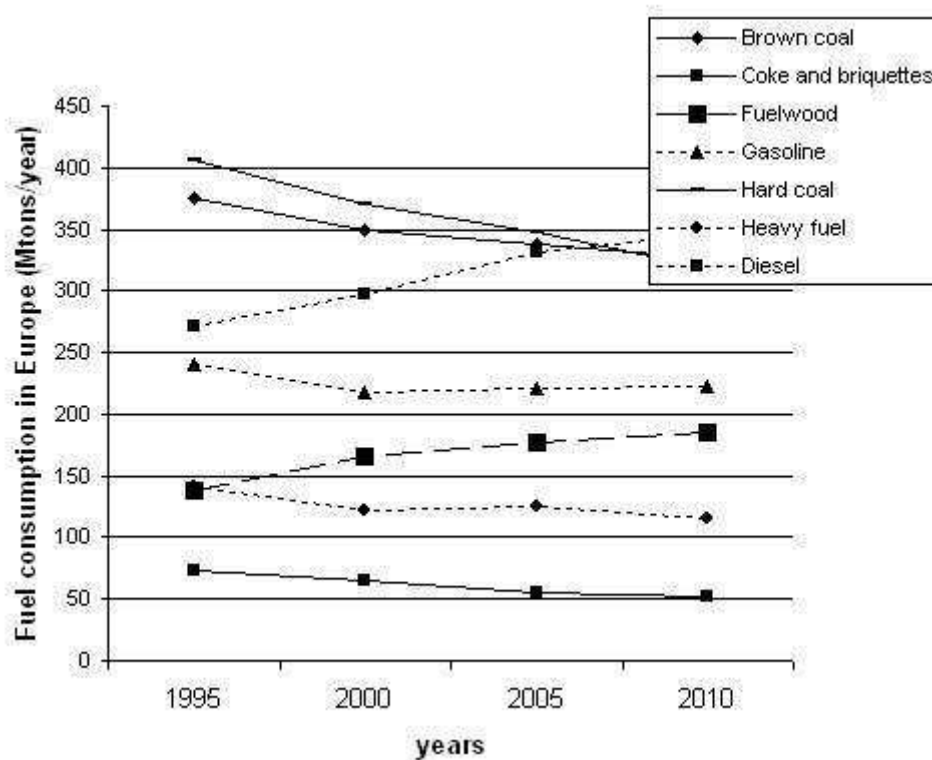


Figure 1 – Fuel-use evolution in Europe for the different fuels over the period 1995-2010

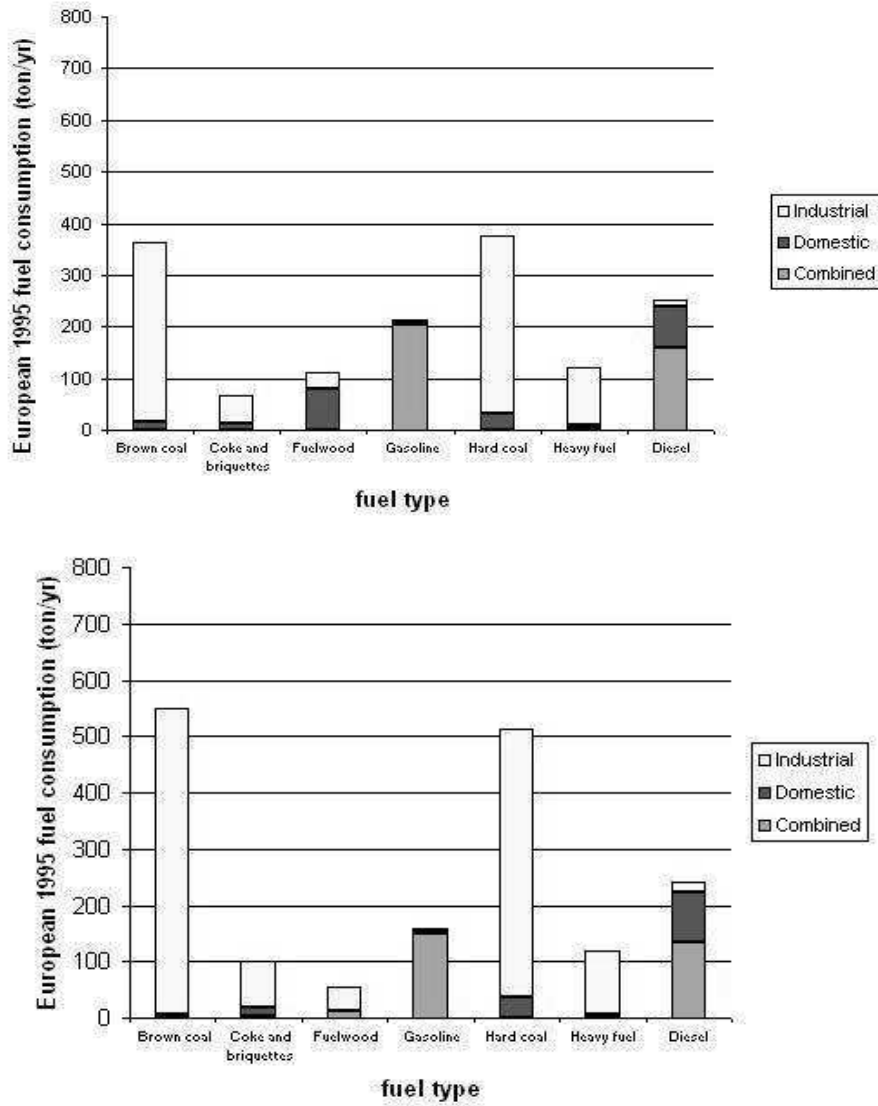
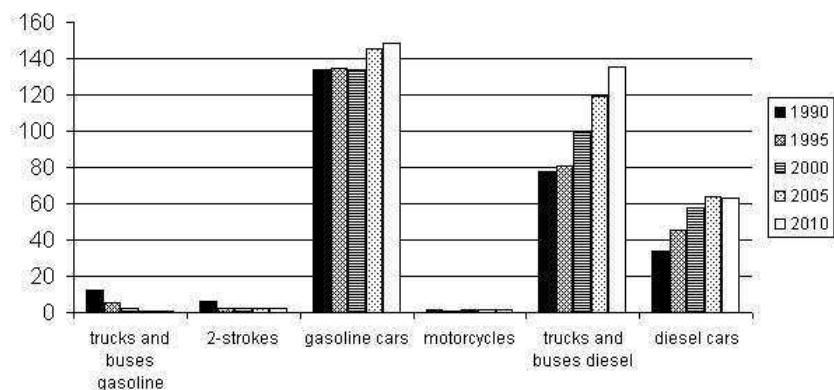
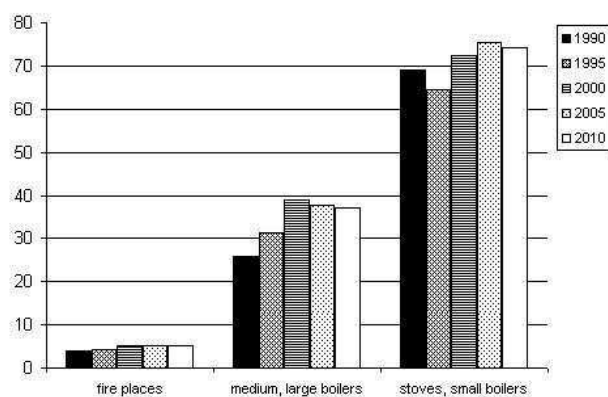


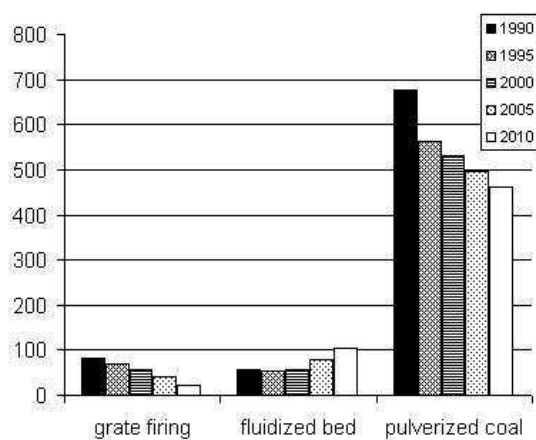
Figure 2 – Comparison for main contributing fuels of fuel-use in this work (left) and UNSTAT fuel-use (right) for the year 1995 (in Mt/yr)



a)



b)



c)

Figure 3- Fuel-use (Mt/yr) in main contributing combustion technologies for selected fuels: a) diesel and gasoline in road and off-road traffic sectors, b) wood in combustion technologies of domestic sector, c) coal (hard coal and brown coal) in combustion technologies of industrial sector

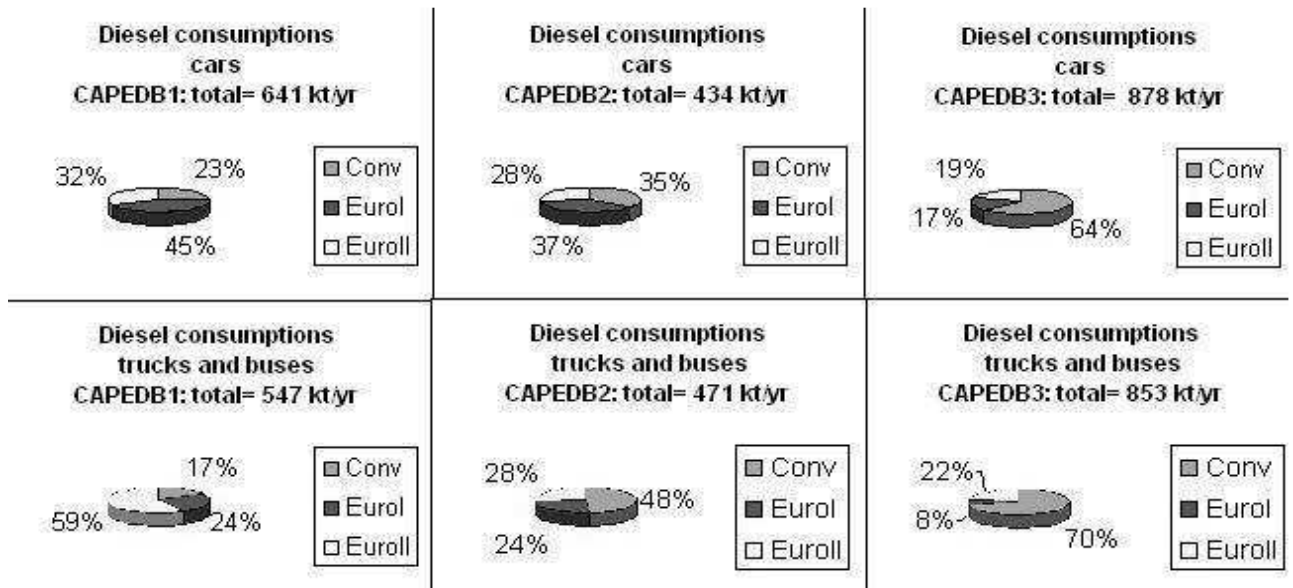


Figure 4– Road traffic fuel-use in the 3 versions of CAPEDB: European CAPEDB1, French CAPEDB2, regional CAPEDB3 on Escompte

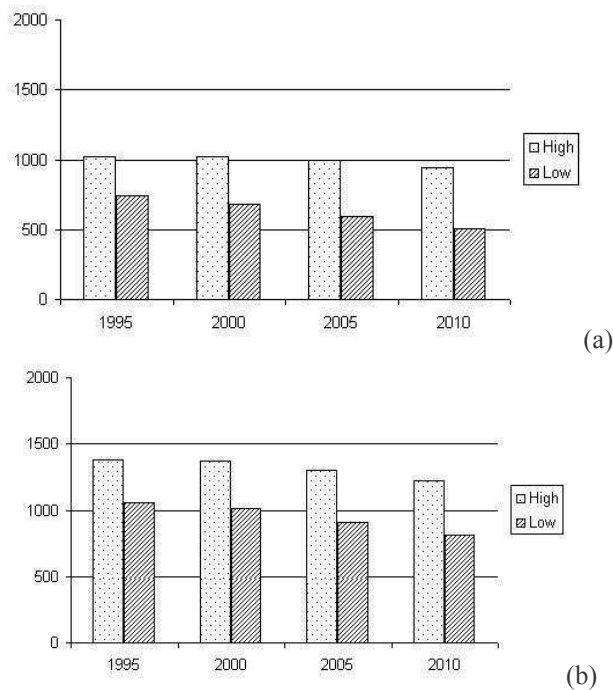


Figure 5 – Total emissions (kt/yr) over Europe : a) for BC (high and low scenario), b) for OCp (high and low scenario)

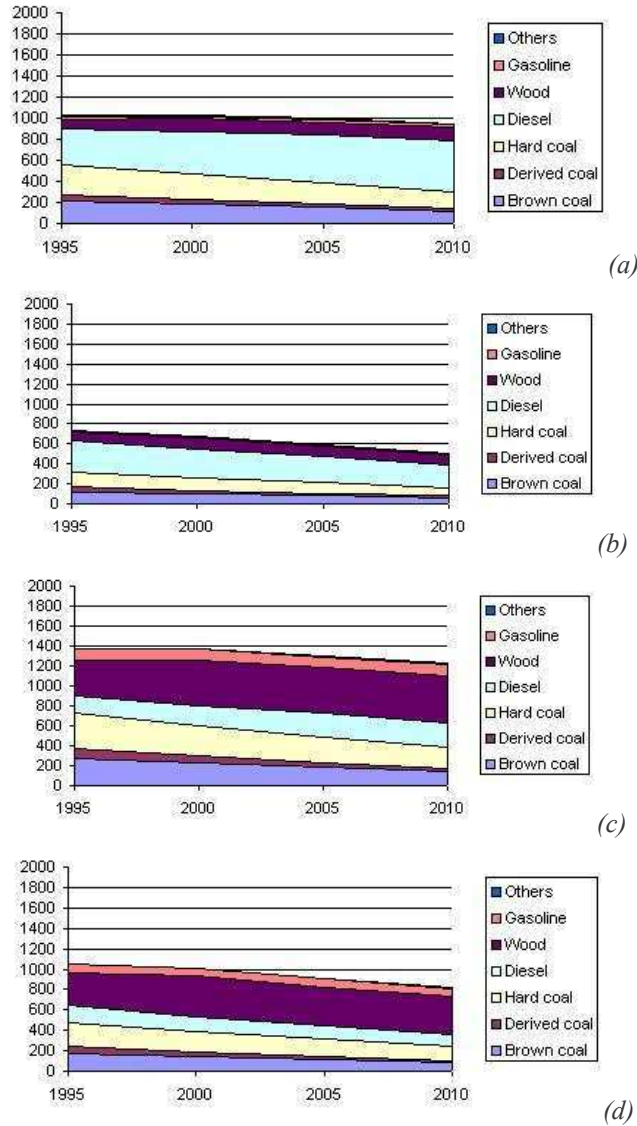


Figure 6 – Contribution of major fuels (kt/yr) to: a) BC emissions in high scenario, b) BC emissions in low scenario, c) OCp emissions in high scenario, d) OCp emissions in low scenario

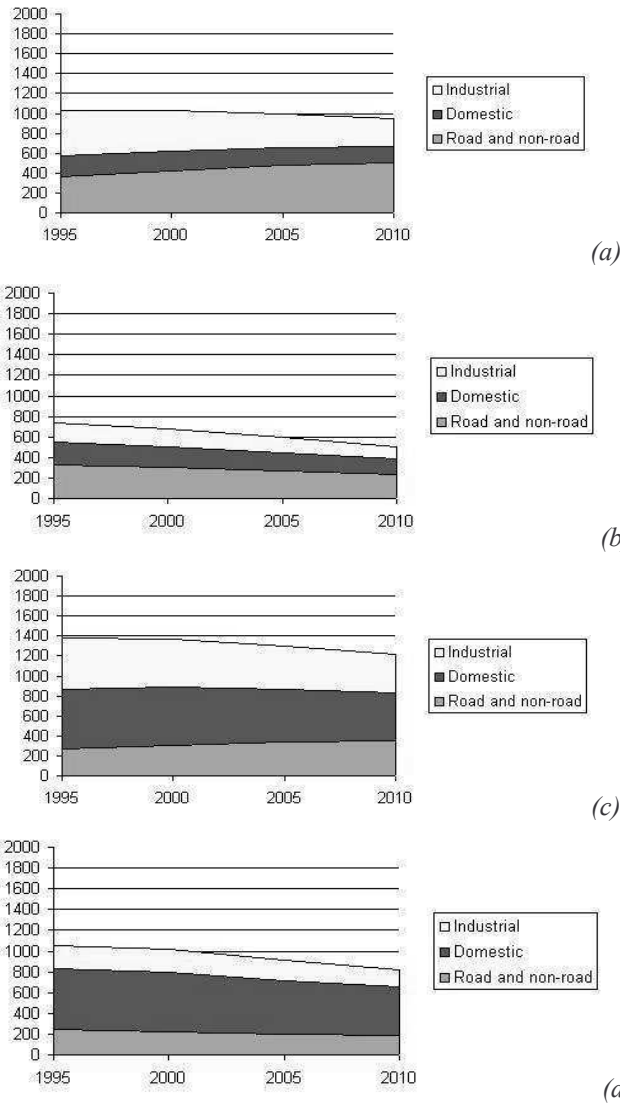


Figure 7 - Contribution of the sectors (kt/yr) to BC emissions: a) BC in high scenario - b) BC in low scenario - c) OCp in high scenario - d) OCp in low scenario

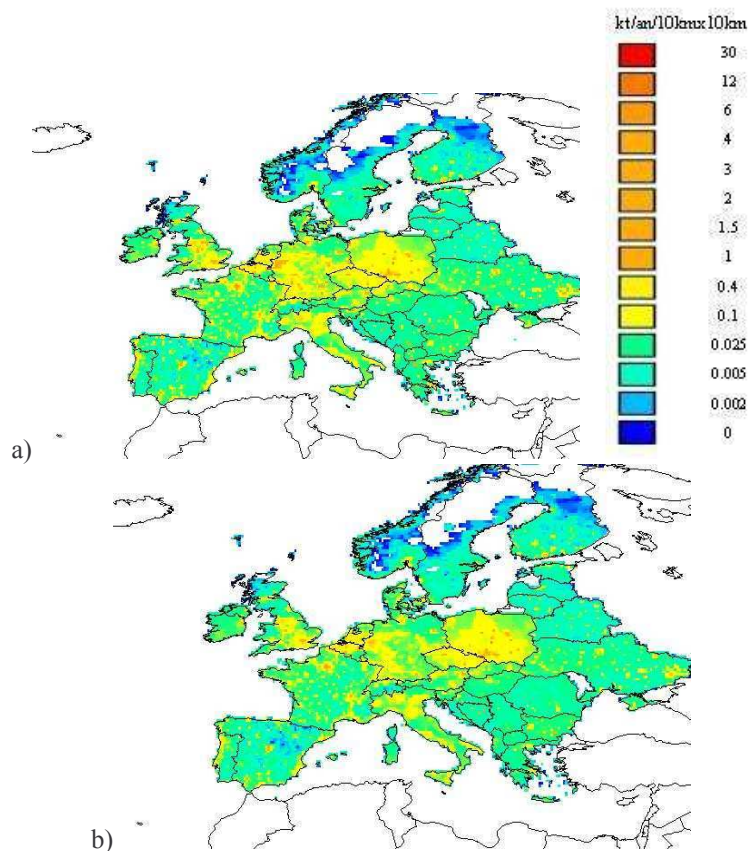


Figure 8 – Distribution of BC emissions in 1995: a) high scenario (1024 kt/yr), b) low scenario (742 kt/yr) - Unit is ton/year/cell

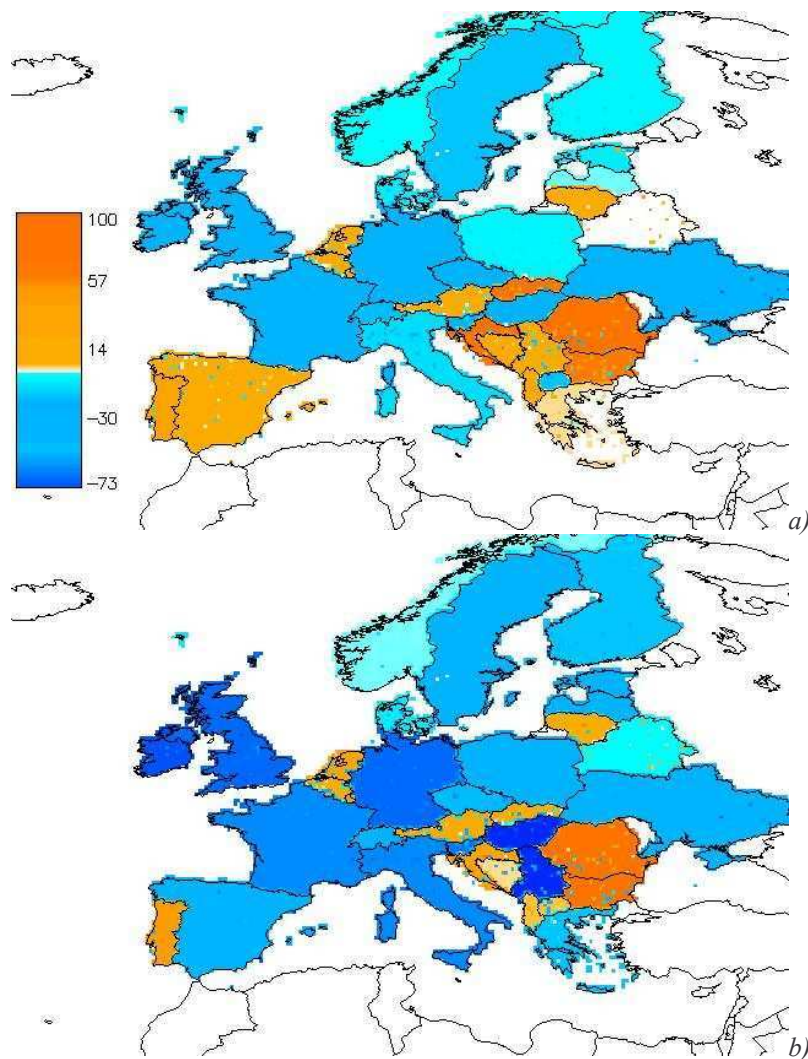


Figure 9 – Relative difference (in %) for the low scenario of: a) BC emissions between 2000 and 1995, b) BC emissions between 2010 and 1995

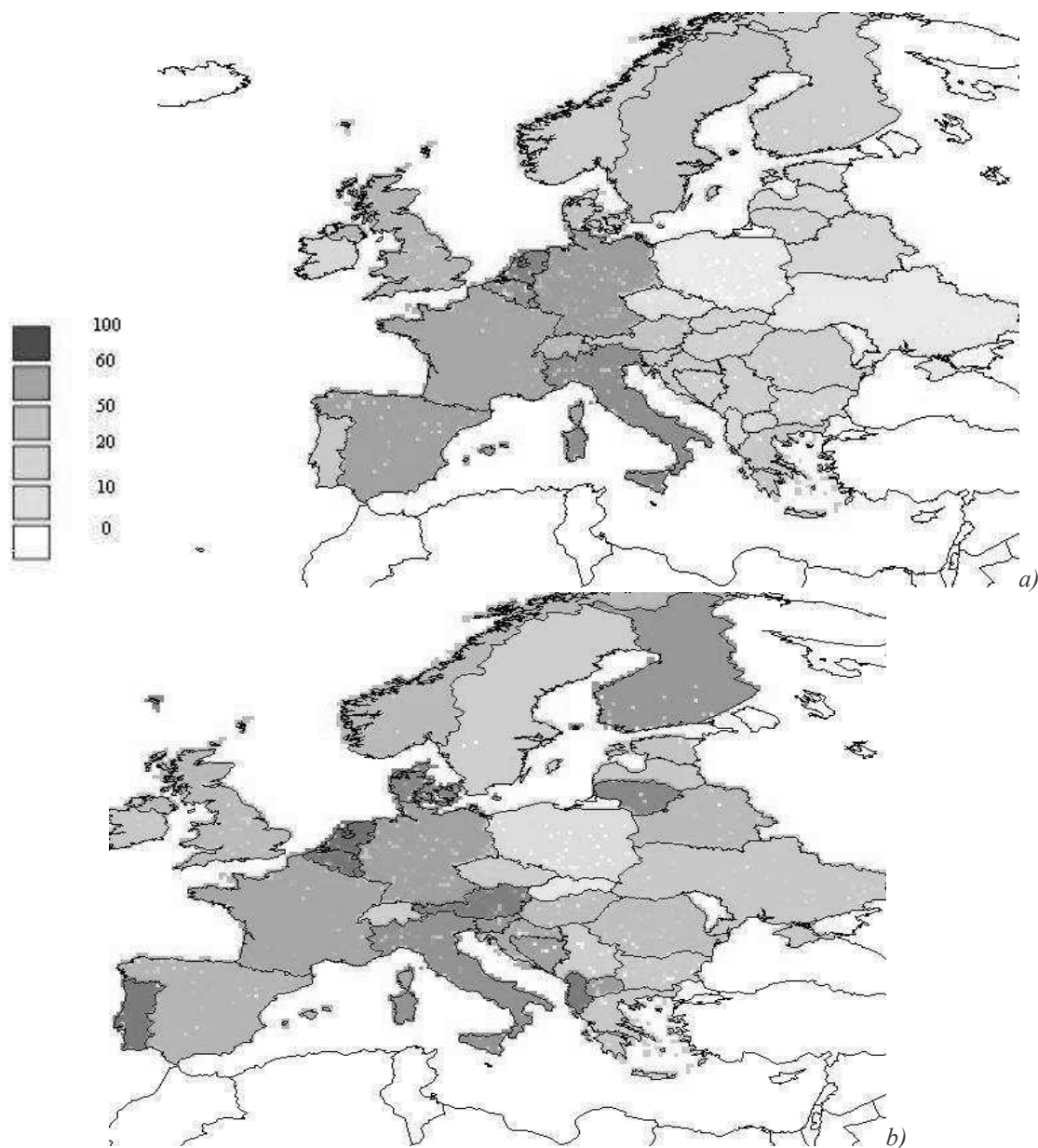


Figure 10 – Road traffic contribution to total BC (%) in the low scenario: a) in 1995, b) in 2010

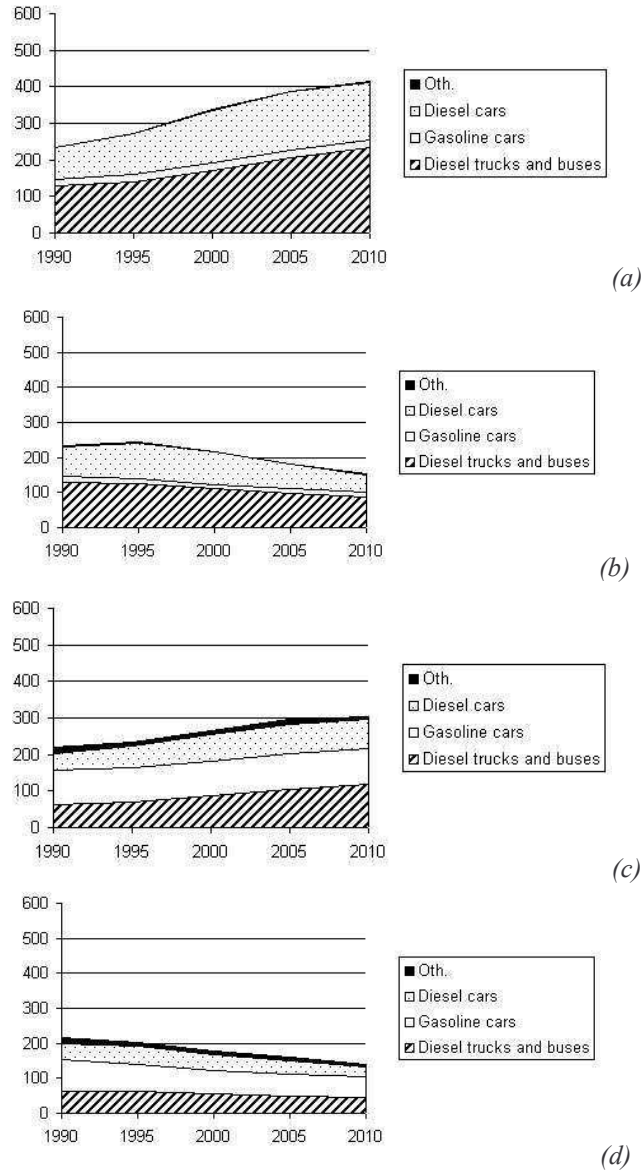


Figure 11 - Contribution of the different types of vehicles (kt/yr) to road traffic emissions: a) BC in high scenario, b) BC in low scenario, c) OCp in high scenario, d) OCp in low scenario

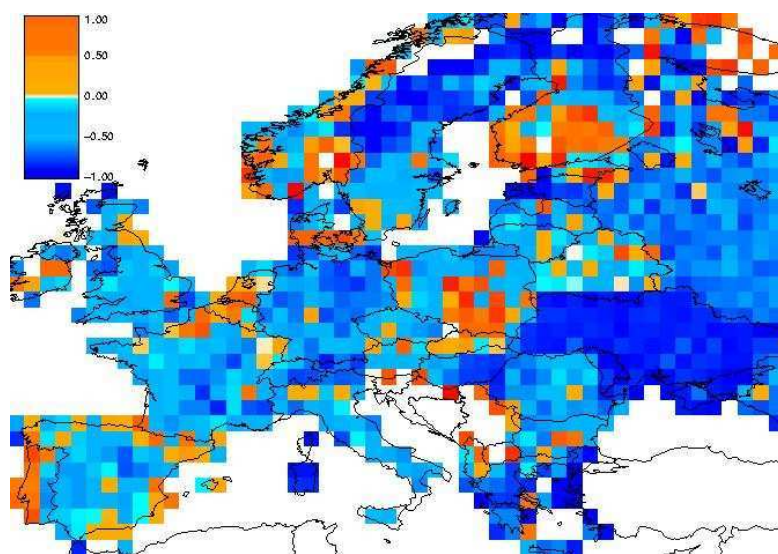


Figure 12 – Normalized difference between BC emissions in this study (high scenario) and BC emissions in Junker and Lioussé (2006)

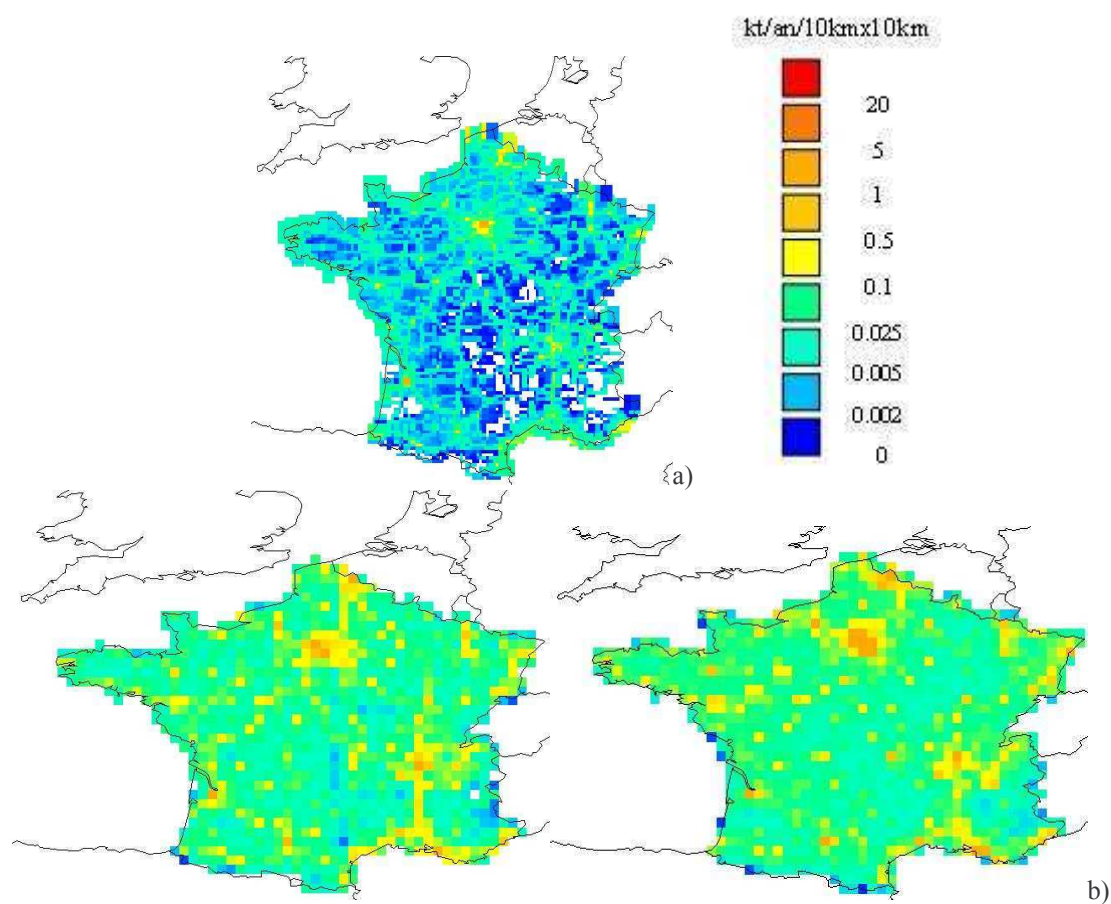


Figure 13 –a) BC French emissions (unit: kg/cell/year) : CAPEDB2 at 10kmx10km resolution, b) at 25kmx25km resolution, CAPEDB2 (left) vs. CAPEDB1 (right)

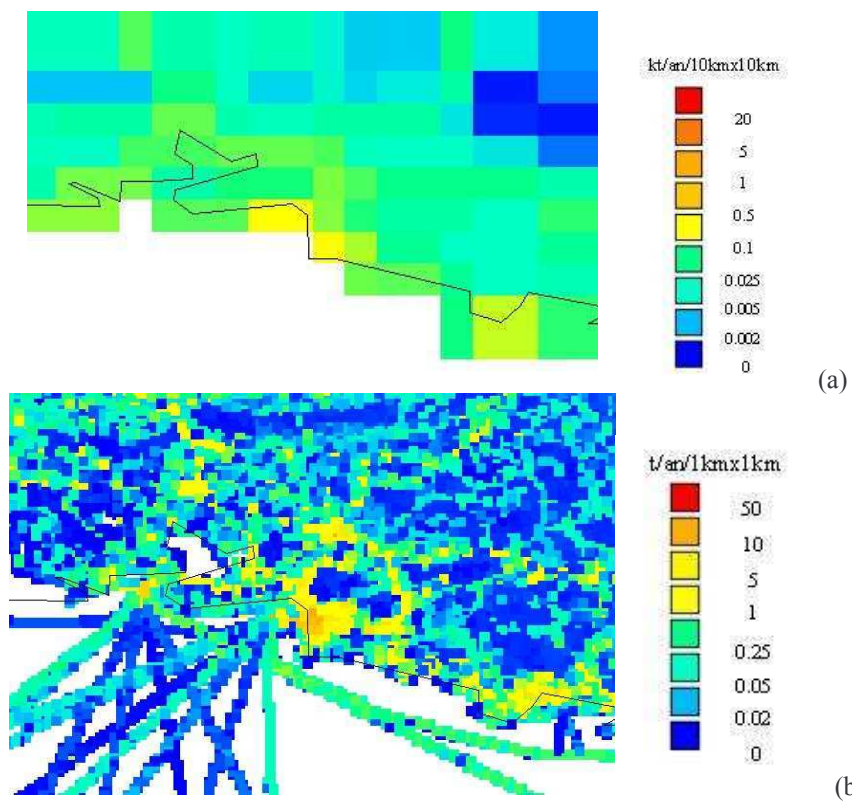


Figure 14 –Comparison for year 2000 between: a) BC from CAPEDB2, b) and BC from CAPEDB3

2.2.3 Création d'un système base de données et portail Internet sur le développement des inventaires d'émissions

Afin de faciliter l'utilisation future des inventaires d'émissions, j'ai développé un système de base de données flexible, c'est-à-dire facilitant l'ajout de nouvelles catégories d'émetteurs, la mise à jour de facteurs d'émission ou encore l'incorporation de nouveaux scénarios. Les émissions dans ce nouveau système sont calculées avec des temps de calcul réduits. De plus, l'accès aux émissions est facilité par le développement conjoint d'un portail Internet de consultation de l'inventaire, qui permettra un grand accès local (actuellement en serveur local, bientôt en ligne après acceptation des publications).

Du point de vue technique, cette démarche a consisté à traduire le calcul des inventaires CAPEDB dans un langage base de données (langage SQL®, base de données PostgreSQL®). J'ai également adjoint à cette base un interface graphique d'accès aux données (site Internet élaboré en langage PHP3® et PERL®) (cf. annexe A).

J'ai tout d'abord appliqué cette démarche aux 3 inventaires de CAPEDB, Européen, national et régional. Puis, je l'ai appliquée à l'inventaire global de carbone suie (BC) et de carbone organique (OC) issus des combustions de fuels fossiles et des feux de biomasse développés dans mon équipe au LA (Junker and Liousse, 2006 ; Konare et al., 2006) mais également à l'inventaire gaz-particules récemment développé pour la période 1860-2030 (rapport Granier, Liousse et al. 2006).

2.3 Conclusion

Mon étude a permis de poursuivre les efforts d'harmonisation entrepris à l'échelle globale sur les inventaires d'émissions de carbone suie (BC) et carbone organique (OCp) provenant de combustions de fuels fossiles. Il s'appuie sur la considération de technologies de combustion détaillées tenant compte à la fois des mutations structurelles lentes qui s'opèrent sur les technologies après 1990 dans les différents secteurs (surtout dans l'industrie) et sur l'application de normes anti-pollutions, plus rapidement mises en place et dont l'efficacité à réduire les émissions est plus importante (surtout dans l'industrie et le trafic routier). Mon premier travail a été de réviser un certain nombre de facteurs d'émissions (EF) à partir de la littérature récente et de nouvelles valeurs expérimentales pour BC et OCp, pour différents fuels (diesel industriel, diesel trafic, fioul lourd, lignite et coke de charbon). Ensuite, l'attribution des facteurs d'émission à toutes les technologies considérées a été réalisée (choix de technologies de référence, facteurs d'émission révisés des pays semi-développés appliqués à ces technologies de référence et enfin, méthode CO/CO₂ pour dériver les facteurs d'émission des autres technologies), et dans un deuxième temps, j'ai appliqué aux facteurs d'émission non contrôlés des contrôles d'émissions (relatifs aux normes anti-pollution). Deux scénarios d'inventaires ont été élaborés, selon qu'on prend en compte (scénario bas) ou non (scénario haut) les contrôles d'émissions. Les émissions Européennes obtenues se sont révélées très sensibles au scénario choisi (près de 30% d'écart), avec des différences importantes suivant les secteurs d'activité, le trafic routier et l'industrie étant particulièrement sensibles au scénario choisi, alors que le secteur domestique l'est beaucoup moins, du fait de l'application moins effective des normes anti-pollution. La comparaison avec les émissions et les distributions spatiales de l'inventaire Schaap et al. (2004), basé sur le choix de facteurs d'émission de Bond et al. (2004), a montré que les différences proviennent essentiellement des secteurs industriel et domestique sur les pays d'Europe centrale (surtout Pologne et Allemagne), et sont liées aux émissions de combustion de charbon, dont les incertitudes sur les facteurs d'émission sont très fortes (EF(BC) 50 fois plus important dans notre inventaire que dans le choix de facteurs d'émission de Bond et al. (2004)). Les émissions de nos scénarios bas et haut, celles de Schaap et al. (2004), ainsi que celles de l'inventaire pré-1990 de Junker and Liousse (2006), ont été introduites dans 4 simulations distinctes avec le modèle TM4-traceur (cf. chapitre suivant) afin de calculer les concentrations atmosphériques de BC et de les confronter à des mesures de BC sur l'Europe. La confrontation modèle/mesure des concentrations de BC ainsi obtenues pour les quatre inventaires a montré que le nouvel inventaire avec prise en compte des normes fournit les estimations les plus réalistes (seulement 20% de sous-estimation). Le nouvel inventaire sans prise en compte des normes et l'inventaire pré-1990 ont engendré des concentrations de BC surestimant en moyenne les concentrations observées. L'inventaire Schaap et al. (2004) a fourni des concentrations plus basses que les mesures en moyenne, corroborant la sous-estimation des mesures de BC obtenue par Schaap et al. (2004) avec le modèle régional LOTOS.

Cette étude montre la grande nécessité qu'il y a à établir des mesures de BC et OC sur les pays d'Europe Centrale, et particulièrement en Pologne. Une première campagne de mesures réalisée à Cracovie en janvier-février 2006 (Putaud et al., 2006) devrait permettre d'obtenir des concentrations de BC. Cette étude a déjà montré des concentrations de matière particulaire très fortes à proximité de sources industrielles.

De plus, mon étude sur les émissions a également montré que les principales différences entre les inventaires existants sur l'Europe sont liées au choix des facteurs d'émission et tout

particulièrement, à ceux du charbon et du lignite industriels et domestiques. La campagne de mesures menée à Lannemezan en juin 2006 fournira au début de l'année prochaine des mesures sur ces fuels et ainsi, de nouveaux éclaircissements sur ce problème important des incertitudes sur les aérosols primaires majeurs que sont BC et OC.

On peut voir également à l'exemple de mon travail sur les émissions à l'échelle de l'Europe l'intérêt majeur que peut avoir un traitement multi-échelle des émissions :

- j'ai construit l'inventaire d'émissions CAPEDB3 sur la région de Marseille : il a pu être validé par Cousin et al. (2004, pers. comm.) et montrait une bonne cohérence quant aux concentrations de BC sur la région de Marseille, Martigues, etc. ;
- ensuite, à l'échelle de la France, j'ai construit l'inventaire CAPEDB2 qui a pu être validé sur des concentrations de BC d'une simulation MESONH-C France pour l'année 2000 et des mesures de BC sur la France (dans le cadre du programme OMS2 avec l'ADEME, rapport Guillaume ADEME, 2004 et Jeannee et al., 2006) ;
- l'inventaire d'émissions européennes CAPEDB1 a pu être validé et a montré que, comparativement à trois autres inventaires européens, le scénario bas de CAPEDB1 fournit une meilleure comparaison avec les mesures européennes de BC ;
- enfin, l'inventaire d'émissions européennes a été construit avec un choix de facteurs d'émission cohérent avec l'inventaire global de Junker and Liousse (2006).

Cette nouvelle méthodologie, alliant construction d'inventaire d'émissions multi-échelle et validation d'inventaires également à plusieurs échelles, présente l'avantage de fournir des inventaires qui restent cohérents à plusieurs échelles spatiales.

Le même travail pourra être envisagé sur les différentes régions du monde, intégrées ensuite à l'échelle globale, afin d'apporter de véritables variabilités régionales, ce qui permettrait d'étendre l'amélioration des inventaires globaux de BC et OC menée dans cette thèse sur la zone Europe, à d'autres continents.

On conclura ce travail sur les inventaires d'émissions de combustions fuels fossiles sur un paramètre important qui explique l'importance de la régionalisation des inventaires d'émissions pour incorporation ultérieure dans un inventaire global : l'importance de l'usage qui est fait de la technologie de combustion. La considération de ce facteur est faite de manière simplifiée et surtout non régionalisée dans les inventaires Cooke et al. (1999) et Junker and Liousse (2006), par l'intermédiaire du critère de niveau de développement des pays, alors qu'il n'est pas pris en compte dans un inventaire purement basé sur les technologies tel que l'inventaire Bond et al. (2004). Sur la durée de vie de la technologie, la qualité initiale de moindres émissions de ce dispositif de combustion n'est maintenue que par un usage raisonné. La considération de ce facteur permet notamment de rendre compte du fait que les différences d'usages (différences culturelles par exemple) entre régions du monde différentes peuvent conduire à des émissions radicalement différentes à partir d'un même dispositif de combustion (e.g. les véhicules). Les inventaires régionalisés futurs tiendront compte de manière améliorée de ce facteur.

CHAPITRE 3

ORISAM-TM4 : NOUVEAU MODELE GLOBAL D'AEROSOLS

3.1	PRESENTATION GENERALE DU MODELE DE CHIMIE-TRANSPORT TM4I	114
3.1.1	GENERALITES SUR LE MODELE TM4I	114
3.1.2	TRANSPORT DES POLLUANTS DANS TM4I	116
3.1.4	DEPOTS DES ESPECES CHIMIQUES DANS TM4I	118
3.2	PRESENTATION DU MODULE D'AEROSOLS ORISAMI	119
3.2.1	REPRESENTATION EN TAILLE DES AEROSOLS	119
3.2.2	FORMATION DES SOA	120
3.2.3	COAGULATION	122
3.2.4	AUTRES PARAMETRISATIONS DANS ORISAMI	122
3.3	DEVELOPPEMENTS DES VERSIONS TM4-TRACER, ORISAM-TM4 ET ORISAM-TM4GP	124
3.3.1	DE TM4I A TM4-TRACER	124
3.3.2	DEVELOPPEMENTS REALISES POUR LA VERSION ORISAM-TM4	129
3.4	CONCLUSIONS	142
3.5	ARTICLE N°2	144

Ce chapitre présente les développements que j'ai effectué pour modéliser les aérosols à échelle globale en prenant en compte certaines de leurs propriétés complexes. En effet, il s'est agi de coupler un module d'aérosols dans un modèle de transport et chimie global (CTM), prenant tenant compte non seulement des aérosols primaires que sont le carbone suie (BC) et le carbone organique primaire (OCp), de la formation des SOA mais aussi, de l'évolution de la chimie des espèces inorganiques et de la granulométrie des aérosols. Un effort important a porté sur le développement d'un schéma réactionnel de chimie en phase gazeuse apte à représenter les différents stades successifs d'oxydation conduisant à des espèces organiques de masses molaires de plus en plus élevées susceptibles de condenser et de contribuer ainsi à la formation des SOA. Par ailleurs, ces nouveaux développements permettent également de tester les nouveaux inventaires d'émissions développés au chapitre 2.

Notre modèle d'aérosols initial est ORISAM (Bessagnet et al., 2004 ; Liousse et al., 2005 ; Cousin et al., 2005) dont on poursuit le développement. Le modèle de chimie-transport employé est le modèle global TM4, 4^{ème} version du modèle de chimie-transport TM, de l'Institut Royal de la Météorologie Hollandaise KNMI (<http://www.knmi.nl/~velthove/tm.html>). Ce modèle de chimie-transport est largement employé dans la communauté Européenne de chimie troposphérique et stratosphérique (e.g. TM4 dans le programme RETRO, TM5 dans le programme d'inter-comparaison AEROCOM).

Dans le cadre de ma thèse, j'ai développé trois versions différentes du modèle d'aérosols:

- une version traceur TM4-tracer, particulièrement adaptée aux études d'impact des sources d'aérosols primaires, sans formation de SOA ni granulométrie différenciée des aérosols,
- deux versions ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP, avec couplage du module ORISAM au modèle TM4 et définition de paramétrisations différentes pour la formation des SOA.

Dans ce chapitre sont décrits les développements que j'ai réalisés :

- tout d'abord, les versions initiales de TM4 (« TM4i »), puis d'ORISAM (« ORISAMi ») sont brièvement présentées,
- ensuite, sont présentés mes développements qui ont conduit à la version TM4-tracer,
- les développements conséquents de la version ORISAM-TM4 sont ensuite détaillés,
- enfin, l'amélioration de la formation des SOA dans ORISAM-TM4GP est présentée.

Précisons que l'article n°2 au chapitre 4 (ORISAM-TM4), référencé en tant que Guillaume et al. (2006a) et accepté dans TellusB, rappelle de manière plus succincte ces développements tout en se limitant à la version ORISAM-TM4, la version ORISAM-TM4GP ayant été développée ultérieurement à cet article.

Une partie importante de la thèse a aussi porté sur une réflexion quant à la flexibilité du couplage entre ORISAM et son modèle hôte TM4, afin de faciliter de futurs couplages et également pour une utilisation modulaire dans ORISAM-TM4 permettant notamment d'ajouter aisément de nouvelles espèces organiques et les réactions chimiques associées (schéma chimique flexible). En effet, le modèle initial TM4i est peu flexible sur deux aspects : les émissions et le schéma chimique des gaz. Mes développements techniques ont donc consisté à créer :

- un système permettant d'incorporer aisément de nouvelles sources d'émissions, par exemple suite à une révision des facteurs d'émissions ou bien pour de nouveaux scénarios d'émissions. Ce système est désigné comme étant le préprocesseur d'émissions « ORISAM-TM4-MPP » ;

- un système permettant d'incorporer facilement toute nouvelle espèce chimique, avec le jeu de réactions chimiques associées. Ceci est très utile pour la formation des SOA, puisque tous les mécanismes réactionnels ne sont pas encore connus, ni toutes les espèces SOA, il est donc impératif de pouvoir tester de nouvelles paramétrisations chimiques de la formation des SOA. Ce système est le préprocesseur de schéma chimique « ORISAM-TM4-KPP ».

Ces deux systèmes sont indispensables pour rendre portable le module ORISAM, notamment pour son incorporation future au modèle de climat régional RegCM3, et potentiellement, à tout autre modèle de transport atmosphérique GCM/CTM. La figure 3.1 présente les caractéristiques des différents modèles hôtes du Laboratoire d'Aérodologie et associés au module ORISAM.

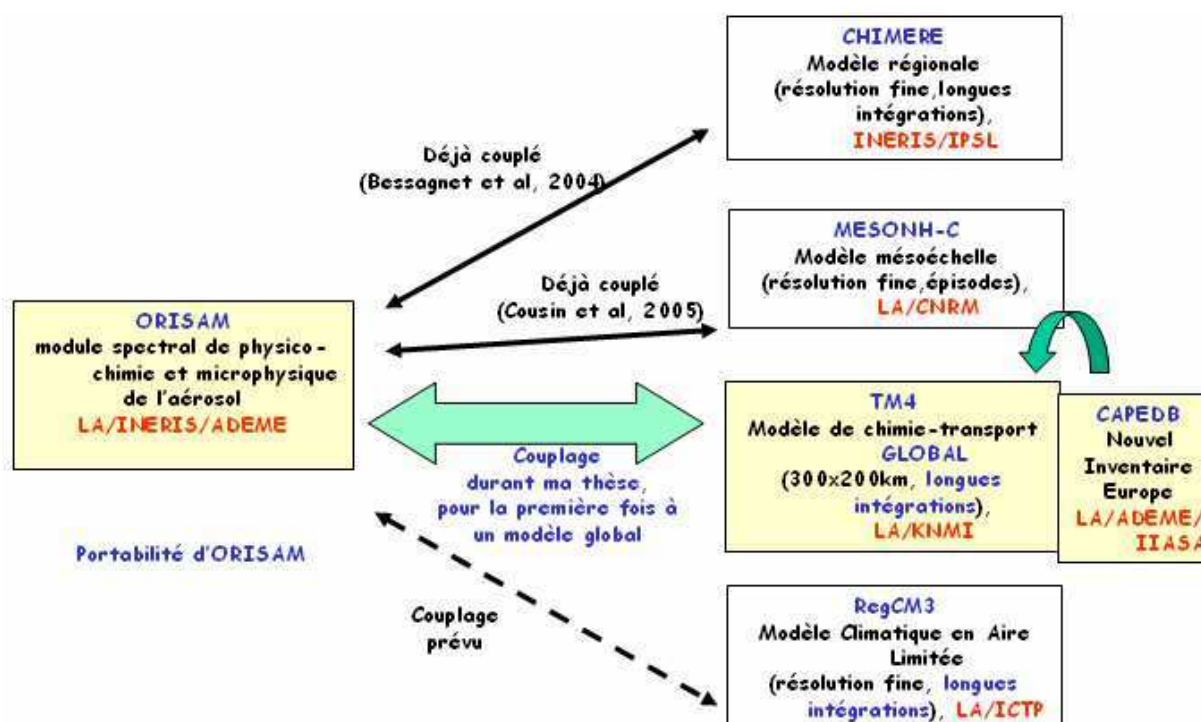


Figure 3.1 Couplages ORISAM et modèles hôtes associés

3.1 Présentation générale du modèle de chimie-transport TM4i (version initiale)

3.1.1 Généralités sur le modèle TM4i

Le modèle TM4i a une résolution horizontale de $3^\circ \times 2^\circ$ en longitude et latitude, soit environ $300\text{km} \times 200\text{km}$ aux latitudes tempérées (figure 3.2), avec 31 niveaux de pression hybrides en vertical (figure 3.3). Ces niveaux vont de la surface à 10 hPa. Environ 24 niveaux se situent sous la tropopause, avec 10 niveaux dans la couche limite planétaire. Le modèle reçoit des données météorologiques avec mise à jour toutes les 6h, issues des réanalyses ERA-40 du centre météorologique Européen (ECMWF) (Gibson et al., 1997 ; <http://www.ecmwf.int/data/era/html>). Ces données, décrites sur 60 niveaux hybrides de pression sont regroupés dans TM4 pour alimenter les 31 niveaux du modèle (cf. figure 3.3). Le modèle TM4 exploite les réanalyses ERA-40 des paramètres atmosphériques suivants:

- composante horizontale du vent,
- pression en surface,
- température,
- humidité,
- teneur en eau liquide des nuages,
- teneur en glace des nuages,
- couverture nuageuse (en % de la cellule),
- paramètres de convection nuageuse,
- les précipitations en mm/jour (avec distinction pluies convectives/pluies stratiformes),
- la résistance aérodynamique au sol.

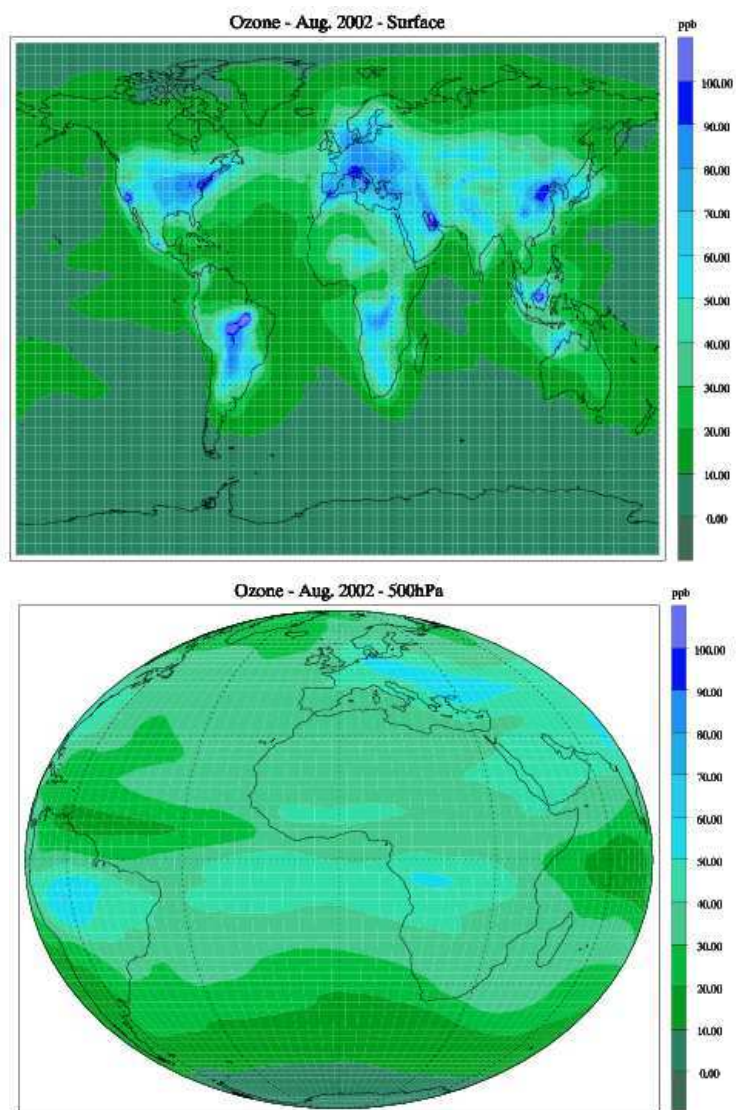


Figure 3.2– Deux représentations de la grille du modèle TM4

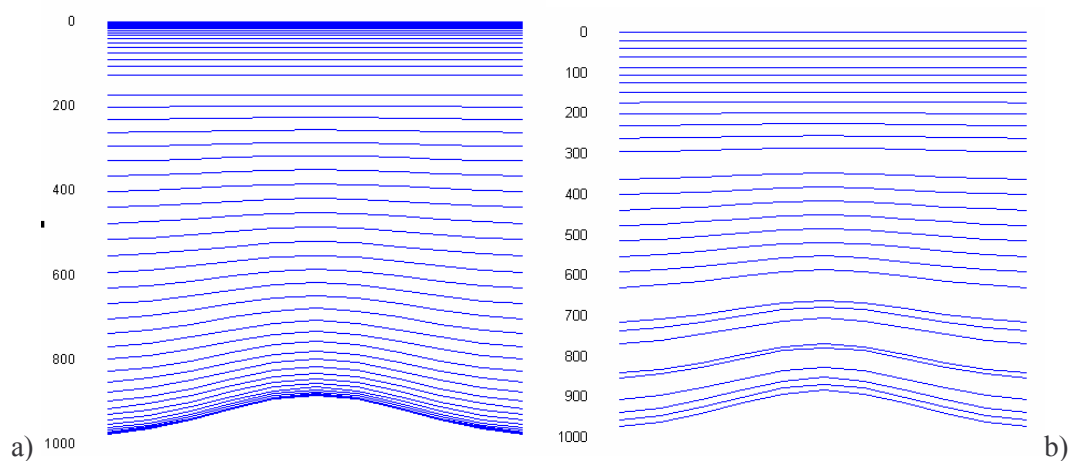


Figure 3.3 - a) 60 niveaux de pression hybride dans les réanalyses ERA-40 et b) 31 niveaux de pression hybride dans le modèle TM4, en fonction de la pression (hPa)

3.1.2 Transport des polluants dans TM4i

Dans ce modèle, les rapports de mélange des espèces chimiques vérifient l'équation de continuité :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \chi + \nabla \cdot \rho \bar{u} \chi = Q \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où χ est le rapport de mélange (en kg/kg d'air), ρ la masse volumique de l'air, u la vitesse du vent et Q le terme puits/source volumique. Cette équation, moyennée aux points de grille, devient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{\rho \chi} + \nabla_h \cdot \overline{\rho \bar{u} \chi} + \frac{\partial}{\partial z} \overline{\rho w \chi} + \nabla_h \cdot \overline{\rho \bar{u}' \chi'} + \frac{\partial}{\partial z} \overline{\rho w' \chi'} = \overline{Q} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

où les termes de moyennes temporelles et spatiales sont surlignés et les fluctuations par rapport à ces moyennes désignés par des apostrophes, h désignant l'indice des vecteurs horizontaux.

Le 2nd et le 3ème terme de cette équation correspondent aux termes d'«advection» des rapports de mélange moyens. Le 4ème terme traduit la diffusion verticale et le 5ème et dernier terme est celui de la convection verticale.

Cette équation aux dérivées partielles est résolue par la méthode de séparation des opérateurs («operator splitting»), où advection et diffusion/convection verticale sont traitées séparément.

L'advection

L'advection dans TM4 est traitée suivant le schéma de pente de Russell and Lerner (1981). Dans ce schéma, on détermine l'évolution du rapport de mélange χ de l'espèce et l'évolution de ses 3 dérivées spatiales :

$$\frac{\partial \chi}{\partial x}, \frac{\partial \chi}{\partial y}, \frac{\partial \chi}{\partial z}$$

Chaque pas de temps est ainsi subdivisé en 9 intervalles de temps et l'opérateur du transport appliqué à ces 4 variables est le suivant :

$$L = T_x(\Delta t/10)T_y(\Delta t/8)T_x(\Delta t/10)T_z(\Delta t/8)T_x(\Delta t/10)T_z(\Delta t/8)T_x(\Delta t/10)T_y(\Delta t/8)T_x(\Delta t/10)$$

où T_x est l'advection zonale, T_y l'advection méridienne et T_z l'advection verticale.

Diffusion et convection verticales

La convection verticale traduit un transport vertical rapide, lié aux nuages (mouvement vertical affectant plusieurs niveaux verticaux du modèle sur un seul pas de temps).

Le coefficient de diffusion verticale est calculé d'abord dans toute l'atmosphère suivant Holtslag and Boville (1993). Un traitement particulier est nécessaire dans la couche limite planétaire (de la surface à environ 1500m), le cisaillement vertical y étant nettement plus important: le calcul est différent suivant qu'on se situe dans la couche limite planétaire (des 10-100 premiers mètres à environ 1500m), estimée suivant Vogelesang and Holtslag (1996) ou dans la couche limite de surface (de la surface aux 10-100 premiers mètres) (schéma Louis-Tiedke-Geleyn de Beljaars and Viterbo, 1998).

Pour paramétriser la convection verticale dans les nuages, le modèle de Tiedke a été retenu : il détermine d'abord en tout point de surface la présence statistique d'un nuage sur la colonne

atmosphérique correspondante à la verticale de ce point (Tiedtke, 1989). Une fois ce nuage déterminé, les composantes d'entraînement et de déentraînement, ainsi que la subsidence au sommet du nuage sont paramétrisés à partir des paramètres de convection nuageuse des champs météorologiques importés dans TM4.

3.1.3 Chimie gazeuse dans TM4i

Espèces chimiques en phase gaz et émissions

38 espèces chimiques sont présentes dans TM4, dont 23 sont advectées. Parmi ces 38 espèces, certaines interviennent en pollution photochimique (O₃, NO, NO₂, NMVOC), on compte ensuite des espèces carbonées (CO, CH₄), des espèces soufrées (SO₂, DMS, H₂SO₄) et des composés azotés (HNO₃, NH₃), ainsi que leurs intermédiaires réactionnels.

Les émissions de gaz prises en compte dans TM4i sont les suivantes:

- les émissions d'espèces gazeuses intervenant directement dans le cycle de l'ozone, sont tirées de l'inventaire d'émissions EDGAR 2.0 (CO, NO_x, SO₂, CH₄) qui répertorie les gaz issus des sources suivantes : forêts/savanes, agricoles, fuels fossiles (usage industriel, domestique) ;
- des sources supplémentaires ont été ajoutées suite à des études plus spécifiques sur les NO_x et les émissions océaniques : il s'agit des NO_x produits par les avions et les NO_x produits par les éclairs (Meijer, 2000), ainsi que des émissions de DMS et NH₃ océaniques (Dentener and Crutzen, 1994) ;
- les émissions de NMVOC (composés organiques volatils non-méthaniques), traitées à part, sont issues de l'inventaire POET (Olivier et al., 2003). Les NMVOC dans l'inventaire POET sont groupées en classes de molécules : éthène, éthane, propène, propane, butène, butane, formaldéhyde, autres aldéhydes (CH₃CHO), isoprène. Ces émissions sont issues des principales sources: fuels fossiles, feux de forêts et savanes, biogéniques (isoprène). Dans TM4i, ces classes de molécules sont regroupées suivant les « espèces » définies dans le schéma chimique (cf. paragraphe suivant). Le tableau de correspondance entre ces regroupements et les pondérations associées sont regroupées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1– Groupements (« lumping ») de classes de l'inventaire POET dans le schéma chimique de TM4i

Classes de COV dans TM4i	Molécules regroupées dans ces classes et coefficients de pondération
Paraffines (PAR)	2*ethane + 3*propane + 4*(butane et autres C _≥ 4)+ propène + (butène et autres C _≥ 4)
Ethène (ETH)	2*éthène
Oléfines (OLE)	2*propène + 2*butène
Formaldéhyde (FORM)	Formaldéhyde
Aldéhydes (ALD2)	CH ₃ CHO
Isoprène (ISOP)	Isoprène

Schéma chimique

Dans TM4i, le schéma chimique est une version modifiée de CBM4 (Carbon Bond Mechanism version 4 - Gery et al., 1989) introduite par Houweling et al. (1998). Il s'agit d'un schéma de type structurel où les composés organiques sont regroupés suivant leur structure (alcane, alcène, etc.), par opposition à des schémas de type fonctionnel (regroupements selon la réactivité chimique des espèces).

3.1.4 Dépôts des espèces chimiques dans TM4i

Dépôt sec

Le dépôt sec des gaz dans TM4 suit le schéma de Wesely and Hicks (1977), la vitesse de dépôt étant déterminée par trois résistances parallèles (analogie électrique):

- la résistance aérodynamique R_a (issue des réanalyses ERA-40), fonction de la turbulence dans la couche limite ;
- la résistance quasi-laminaire R_b contrôlée par la diffusion moléculaire ;
- la résistance de surface R_c qui combine les processus de captation par les différents types de surface.

Pour une surface hétérogène, R_b et R_c sont calculées séparément pour les fractions d'eau liquide, de neige et de végétation dans chaque maille du modèle (Ganzeveld et al., 1998).

L'équation au premier ordre qui régit le dépôt sec s'écrit :

$$\frac{\partial C_k^{dep}}{\partial t} = -\frac{v_d}{h_k} C_k \quad (\text{Eq 3.3})$$

où C_k est le rapport de mélange au niveau vertical k , v_d la vitesse de dépôt sec et h_k , l'épaisseur de la couche atmosphérique qui atteint le niveau k .

Dépôt humide

Dans TM4i, deux types de pluies sont distinguées: les pluies convectives et les pluies stratiformes. En effet, il est important de considérer séparément le dépôt des gaz et des particules lié aux pluies convectives car les vitesses ascensionnelles sont fortes dans les cellules convectives des nuages, accroissant de ce fait la part de l'espèce chimique susceptible de précipiter (Xing and Chameides, 1990). Ce phénomène requiert un traitement particulier, différent de celui classiquement utilisé pour les pluies stratiformes.

Par ailleurs, Xing and Chameides (1990) ont montré l'importance de considérer les variations verticales du contenu en eau de pluie pour le traitement du dépôt humide. Or, les champs ECMWF fournissent uniquement les quantités de pluies précipitées au sol (en mm/jour). Dans TM4i, les variations verticales des teneurs en eau sont recalculées suivant la formulation de Tiedke (1989) (même formulation que celle du modèle de prévision ECMWF).

Pour les pluies convectives, le dépôt humide suit la formulation de Balkanski et al., (1993) et Guelle (1998). Pour traduire les forts mouvements ascensionnels dans les nuages convectifs, l'efficacité de lessivage est considérée comme différente dans les parties basse et haute du nuage. Dans la partie basse du nuage (au dessous de 700hPa), ce schéma considère que la convection lessive 50% de la masse des espèces chimiques entraînées vers le haut, tandis que

dans la partie haute du nuage (au-dessus de 700 hPa), la convection profonde lessive 100% de la masse entraînée vers le haut. La masse lessivée est également fonction de la solubilité du gaz, déterminée à partir de sa constante de Henry.

Pour les pluies stratiformes, le dépôt humide se fait à la fois dans le nuage et sous le nuage et dans les deux cas, il est traité par une équation du premier ordre:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\beta_{isp} f C \quad (\text{Eq 3.4})$$

où β_{isp} est le coefficient de lessivage (en s^{-1}) d'une espèce 100% soluble (HNO_3) : β_{isp} est différent pour le lessivage dans le nuage et sous le nuage ; f est un facteur correctif qui corrige β_{isp} calculé pour HNO_3 en tenant compte de la solubilité de l'espèce considérée et C , la concentration de l'espèce chimique.

Dans le nuage, la captation s'effectue principalement par les gouttelettes en formation, sauf en présence d'un grand nombre de gouttelettes déjà existantes; dans ce cas, ce sont ces gouttelettes préexistantes qui sont responsables du lessivage. Suivant Roelofs and Lelieveld (1995), ces deux processus de lessivage agissent en parallèle, le coefficient de lessivage s'exprimant alors par:

$$\beta_{inc} = \frac{1}{\beta_1^{-1} + \beta_2^{-1}} \quad (\text{Eq 3.5})$$

où β_1 est le coefficient de lessivage lié à la captation par les gouttelettes préexistantes dans le nuage et β_2 , celui lié à la captation par les gouttelettes en formation.

β_1 s'exprime en fonction de la diffusion moléculaire de l'espèce chimique D_g , du contenu en eau L_c du nuage et du rayon moyen r_c des gouttelettes nuageuses:

$$\beta_1 = \frac{3D_g L_c}{r_c} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

β_2 s'exprime en fonction du taux de formation volumique des gouttelettes (P_f) dans le nuage et du contenu en eau L_c du nuage:

$$\beta_2 = P_f L_c \quad (\text{Eq 3.7})$$

Sous le nuage, le coefficient β_{blw} est déterminé suivant Jeuken et al. (2001) .

3.2 Présentation du module d'aérosols ORISAMi

Le module d'aérosols ORISAM (Organic and Inorganic Spectral Aerosol Module) est décrit de manière détaillée dans Bessagnet et al. (2004), Liousse et al. (2005) et Cousin et al. (2005). Comme évoqué plus haut, il permet de tenir compte de l'évolution de la physicochimie des aérosols avec représentation en classes de taille et de modéliser explicitement la formation des aérosols organiques secondaires (SOA).

3.2.1 Représentation en taille des aérosols

La granulométrie adoptée pour les aérosols suit un schéma sectionnel (Warren and Seinfeld, 1985) en configuration Eulérienne (cf. chapitre 1), à l'exception du processus de condensation, traité avec un terme de croissance (Eulérien) et un terme de redistribution (antérieur aux schémas semi-Lagrangiens).

Dans cette configuration, on passe ainsi de la concentration en masse à la concentration en nombre des aérosols suivant la formule:

$$N_k = Q_k \frac{e^{-x_k} - e^{-x_{k+1}}}{x_{k+1} - x_k} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

où x_k est le logarithme du diamètre moyen des aérosols dans la section k, N_k le nombre d'aérosols dans cette section k et Q_k , la masse totale d'aérosol dans cette section k .

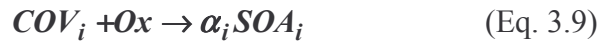
Dans ORISAM, le nombre de sections est fixe. Pour 8 sections, configuration adoptée pour les simulations dans cette thèse, les bornes des bins sont les suivantes :

0.04-0.08 μm , 0.08-0.16 μm , 0.16-0.32 μm , 0.32-0.63 μm , 0.63-1.26 μm , 1.26-2.51 μm , 2.51-5.01 μm , 5.01-10 μm .

3.2.2 Formation des SOA

Schéma chimique de formation de la matière organique condensable

Dans ORISAMi, le schéma chimique est RACM (Stockwell et al., 1997), schéma de type fonctionnel décrivant la chimie troposphérique en phase gazeuse, complété pour tenir compte de la formation des SOA suivant le schéma RACM-AERO (Bessagnet et al., 2000) : 10 espèces précurseurs gazeux (COV_i) ont été prises en compte, avec un semi-volatile SOA_i condensable pour chaque précurseur, suivant la réaction :



Le seul oxydant Ox considéré est le radical OH. Les données expérimentales ne fournissent pas directement le coefficient α_i . Elles donnent les rendements d'aérosols (Odum et al., 1996) qui permettent de passer directement de la masse de précurseur ΔCOV_i ayant réagi à la masse d'aérosol organique ΔA_i formée :

$$Y_i = \frac{\Delta A_i}{\Delta COV_i} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Une hypothèse est alors imposée (Bessagnet, 2000) : le coefficient α_i est considéré également en tant que rendement Y_i de la réaction. Les rendements en aérosol pour les 10 espèces condensables d'ORISAM donnés par Moucheron and Milford (1996) sont utilisés.

Equilibre thermodynamique

Dans ORISAM, l'équilibre thermodynamique entre phases gazeuse ($SOAg_i$) et particulaire (A_i) de chaque espèce condensable est traitée séparément pour les inorganiques (en interaction avec l'eau) et les organiques.

Espèces organiques

Dans ORISAM, le traitement de l'équilibre entre phases gazeuse ($SOAg_i$) et particulaire (A_i) pour chaque condensable i fait appel au coefficient de partition absorption/adsorption (cf. chapitre 1 - Bessagnet et al., 2004).

Il est approximé dans ORISAM par une relation unique à tous les condensables sur l'exemple de la partition des HAP dans le mélange octanol/air (Harner and Bidleman, 1998) :

$$K_{p,i}^{abs/ads}(T) = 10^{-0.95\left(\frac{9248.25}{T} + 26.04\right) - 5.86} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

On notera que dans cette expression, on ne tient pas compte de manière explicite des interactions entre organiques car les variations des coefficients d'activité ne sont pas prises en compte (équation 1.5 du chapitre 1). La prise en compte de ces variations est complexe et nécessite un calcul des activités en interaction entre les différents SOA condensables (e.g. avec le logiciel UNIFAC – cf. chapitre 5.2). Le K_p dans ORISAM-TM4 tient compte à la fois de l'absorption et de l'adsorption et est supérieur au K_p uniquement lié à l'absorption estimé par d'autres modules d'aérosols.

Espèces inorganiques

L'équilibre thermodynamique interne à la particule relatif aux espèces inorganiques est traité dans ORISAM à l'aide du modèle ISORROPIA 1.7 (cf. chapitre 1). Ce module détermine les concentrations à l'équilibre à la fois des espèces dans les phases liquides et solides à l'intérieur de la particule et également celles des gaz précurseurs qui condensent sur/dans la particule. ISORROPIA est employé avec en entrée la température (T), l'humidité relative (RH) et les concentrations totales (gaz+aérosols) des inorganiques (mode «forward» d'ISORROPIA). A partir de ces variables d'entrée, ISORROPIA fournit les concentrations de particulaires des espèces, l'eau des aérosols et le pH des particules. Afin d'alléger le fonctionnement du modèle ORISAM en 3D, une table de valeurs précalculées est substituée au module ISORROPIA dans ORISAM (Bessagnet et al., 2004): cette table gère 5 entrées (température, humidité, concentrations totales gaz+particule des sulfates, nitrates et ammonium) et fournit en sortie les concentrations particulaires (liquides) en nitrates et ammonium, ainsi que la teneur en eau présente dans la masse totale d'aérosols inorganiques.

Transfert Gaz-Particules

Parmi les différentes approches traitant du transfert Gaz-Particules, c'est l'approche entièrement dynamique qui est employée dans ORISAM (cf chapitre 1.2.2.3).

La cinétique du processus de condensation est alors entièrement traitée. On résout une équation de conservation du flux de masse entre les phase gazeuse ($SOAg_i$) et particulaire (A_i) :

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{12\lambda c_i}{\rho D^2 \left(1 + \frac{8\lambda}{\beta_i D}\right)} (SOAg_i - SOAg_i^{eq}) = H_i (SOAg_i - SOAg_i^{eq}) \quad (\text{Eq. 3.12})$$

où ρ désigne la masse volumique de la particule, D son diamètre, λ le libre parcours moyen du gaz dans l'air, β_i le coefficient d'accommodation du condensable, $SOAg_i^{eq}$ la concentration de condensable en phase gazeuse déterminée sans tenir compte de la cinétique, autrement dit à l'équilibre thermodynamique et enfin, H_i^k désigne le coefficient de croissance des particules restant dans le bin i .

Cette équation de conservation du flux est complexe, car $SOAg_i^{eq}$ dépend de la masse organique totale M_0 présent dans la particule (de par l'expression du K_p).

L'équation 3.12, relative à une particule, est étendue dans ORISAM à un aérosol multi-composante dont le spectre s'étendant de 0.04 μm à 10 μm , suivant l'équation:

$$\frac{\partial A_{i,l}}{\partial t} = H_i^l A_{i,l} - (I_i^i - I_{l+1}^i) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

en désignant par $A_{i,l}$ la concentration particulaire organique dans le bin k , H_i^k le coefficient de croissance, $H_i^l A_{i,l}$ le **terme de croissance du bin** (condensation intra-sectionnelle) et I_i^i et I_{l+1}^i les **termes de redistribution** (condensation inter-sectionnelle) vers les bins adjacent inférieur et adjacent supérieur respectivement, donnés par:

$$\begin{cases} I_i^l = \frac{H_i^l A_{i,l}}{1 - e^{-(x_{k+2} - x_k)/2}} \\ I_i^{l+1} = \frac{H_i^{l+1} A_{i,l+1}}{1 - e^{(x_{l+2} - x_l)/2}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

3.2.3 Coagulation

L'équation d'évolution adoptée, inspirée de Gelbard et al. (1980), a été simplifiée dans ORISAM. Les études sur les mélanges interne/externe d'aérosols montrent la complexité de l'équation de coagulation pour des systèmes multi-composantes comme ceux modélisés par ORISAM (Fassi-Fihri et al., 1997).

La solution appliquée est fournie pour le nombre d'aérosol N_k ($\#/cm^3$) dans chaque bin k :

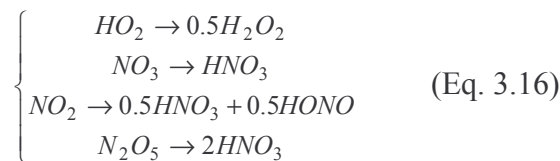
$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{j=k-1} K_{j,k-j} N_j N_{k-j} - N_k \sum_{j=1}^k K_{k,j} N_j \quad k \geq 2 \quad (\text{Eq. 3.15})$$

où les termes $K_{i,j}$ sont les coefficients de coagulation (cm^3/s).

3.2.4 Autres paramétrisations dans ORISAMi

Chimie hétérogène

Les aérosols catalysent plusieurs réactions de chimie gazeuse impliquant notamment N_2O_5 , NO_2 et HO_2 . Ces phénomènes ont été introduits dans ORISAM par Cousin et al. (2005) et Bessagnet et al. (2004) suivant Jacob (2000). Les réactions chimiques gazeuses impliquées sont les suivantes:



Au premier ordre, les taux de réaction décrivant la captation des gaz sur les aérosols sont donnés par:

$$ka = \sum_k \left(\frac{d_k}{2D_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} S_k \quad (\text{Eq. 3.17})$$

où d_k est le diamètre particulaire (m), D_g la diffusivité moléculaire gazeuse (m^2s^{-1}), v la vitesse moléculaire moyenne (ms^{-1}), S_k la surface de l'aérosol du bin k et γ , le coefficient de captation (Jacob, 2000).

Chimie aqueuse des nuages

Ce thème est abordé ici assez sommairement car il fait appel aux gouttes de nuage, non modélisées ici. Dans les nuages, de nombreuses molécules (H_2O , SO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2O_2 , O_3 , HSO_3) sont absorbées par les gouttes de nuages. Ces espèces subissent au sein des gouttes des réactions chimiques en phase aqueuse. Une liste de ces réactions dans la troposphère est donnée par Dentener and Crutzen (1994). Dans ORISAMi, 4 réactions de dissociation sont traitées, qui conduisent à la formation d'acide sulfurique particulaire. La masse d'aérosol ainsi formée est importante, ces particules étant regroupées dans le mode grossier.

Nucléation de nouvelles particules d'acide sulfurique

La nucléation de nouvelles particules d'acide sulfurique est un phénomène très étudié car elles représentent une source importante en nombre de nanoparticules. La modélisation adoptée est celle de Kulmala et al. (2000) et Kulmala et al. (2004). Elle s'applique à considérer des mélanges ternaires $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ constituant des assemblages thermodynamiquement stables (thermodynamically stable clusters-TSC) qui servent de noyaux de condensation pour les espèces semi-volatiles (effet d'activation dit «nano-Köhler»).

3.3 Développements des versions TM4-tracer, ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP

Ce paragraphe décrit en détail les adaptations et les différentes versions que j'ai développées pour incorporer les aérosols du module complexe ORISAM dans le modèle global TM4. La première version est une version traceur d'aérosols primaires, TM4-tracer. Elle a nécessité l'insertion d'espèces traceurs dans les modules initiaux de transport et dépôts des polluants, et dans la prise en compte des émissions. La seconde version ORISAM-TM4 a nécessité :

- l'insertion de toutes les espèces aérosols, avec leur granulométrie en « bins », dans les modules de transport et dépôts ;
- l'insertion d'émissions de précurseurs COV pour les aérosols organiques secondaires (SOA) et les aérosols carbonés de carbone suie (BC) et de carbone organique primaire (OCp) précédemment introduits dans TM4-tracer, en ajoutant la discrimination de ces émissions suivant la taille ;
- l'adjonction des réactions chimiques dans le schéma chimique de TM4i pour traiter de la formation des SOA ;
- l'introduction de nouveaux processus aérosols notamment la condensation des gaz organiques sur les particules pour permettre la formation des SOA.

Enfin, entre les versions ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP, j'ai dû modifier la paramétrisation de la formation de SOA.

3.3.1 De TM4i à TM4-tracer

a) Transport des polluants

Afin de réaliser la version traceur du modèle global d'aérosols à partir de TM4i, j'ai introduit 4 traceurs : BC hydrophile (BC_{hl}) et hydrophobe (BC_{hb}), OC hydrophile (OC_{hl}) et OC hydrophobe (OC_{hb}).

La version TM4-tracer permet des simulations en un temps extrêmement court: en un jour, le modèle effectue une simulation sur une année entière sur une machine PC Athlon 2200+.

La modélisation des processus de transport et les processus aérosol (émissions, dépôts sec et humide, vieillissement) s'interconnectent dans TM4-tracer par la méthode de séparation des opérateurs, où l'opérateur suivant est appliqué aux concentrations:

$$L(c) = T_{transport}(\Delta t) T_{emis}(\Delta t) T_{dep(d+w)}(\Delta t) T_{conv}(\Delta t) T_{vieil}(\Delta t)$$

où $T_{transport}$ est le transport horizontal, T_{emis} la prise en compte des émissions et T_{dep} les processus de dépôt (sec et humide), T_{conv} la convection et T_{vieil} est le vieillissement des aérosols BC et OCp.

b) Emissions d'aérosols carbonés BC et OCp

Dans TM4-tracer, les émissions introduites (présentées en figure 3.4 et tableau 3.2) sont respectivement:

- les émissions de primaires BC et OCp issus de l'inventaire global FF (secteurs industriel et domestique et sources mobiles) (Cooke et al, 1999) améliorées pour la zone Europe par le nouvel inventaire Européen (scénario bas du chapitre 2). Les émissions ont été portées de leur résolution d'origine (25kmx25km pour l'inventaire Europe) et 1°x1° (pour l'inventaire global) à la résolution de TM4-tracer (3°x2°) ;
- les émissions de primaires BC et OCp issus de l'inventaire global de feux de biomasse (BB).

Les inventaires d'émissions sont injectés dans le modèle à différentes hauteurs d'injection qui dépendent du type de sources et de la région considérée (tableau 3.2) (Lioussé et al., 1996 ; Lavoué et al., 2000): les feux en régions tropicales sont par exemple injectés à des niveaux au-dessous de 1000m.

Des fractions hydrophiles et hydrophobes de BC et OCp sont considérées à l'émission. Peu de données existent sur ces proportions à l'émission. Dans TM4-tracer, elles sont tirées de Cooke et al. (1999) : les émissions de BC se répartissent à proportion de 80%-20% entre BC_{hb} et BC_{hl} et celles de OCp, à proportion de 50%-50% entre OC_{hb} et OC_{hl}.

Tableau 3.2– Inventaires d'émissions de BC et OCp incorporés à TM4-tracer

Type de sources	Hauteurs d'injection	Variations saisonnières	Emissions de BC (resp. OCp) (en TgC/an)
Fuels fossiles (sauf Europe) (tous types)	< 200m	Non (sauf pour l'usage domestique: variations mensuelles)	3.19 – 4.
Fuels fossiles en Europe (tous types)	< 200m	Non (sauf pour l'usage domestique: variations mensuelles)	0.58 – 1.
Combustions de biofuels	< 200m	Oui (mensuelle)	0.73 – 2.23
Feux agricoles	Latitudes tempérées <4000m, Autres latitudes <200m	Oui (mensuelle)	0.52 – 2.11
Feux tropicaux de forêts et de savanes	< 1000m	Oui (mensuelle)	2.49 – 18.33

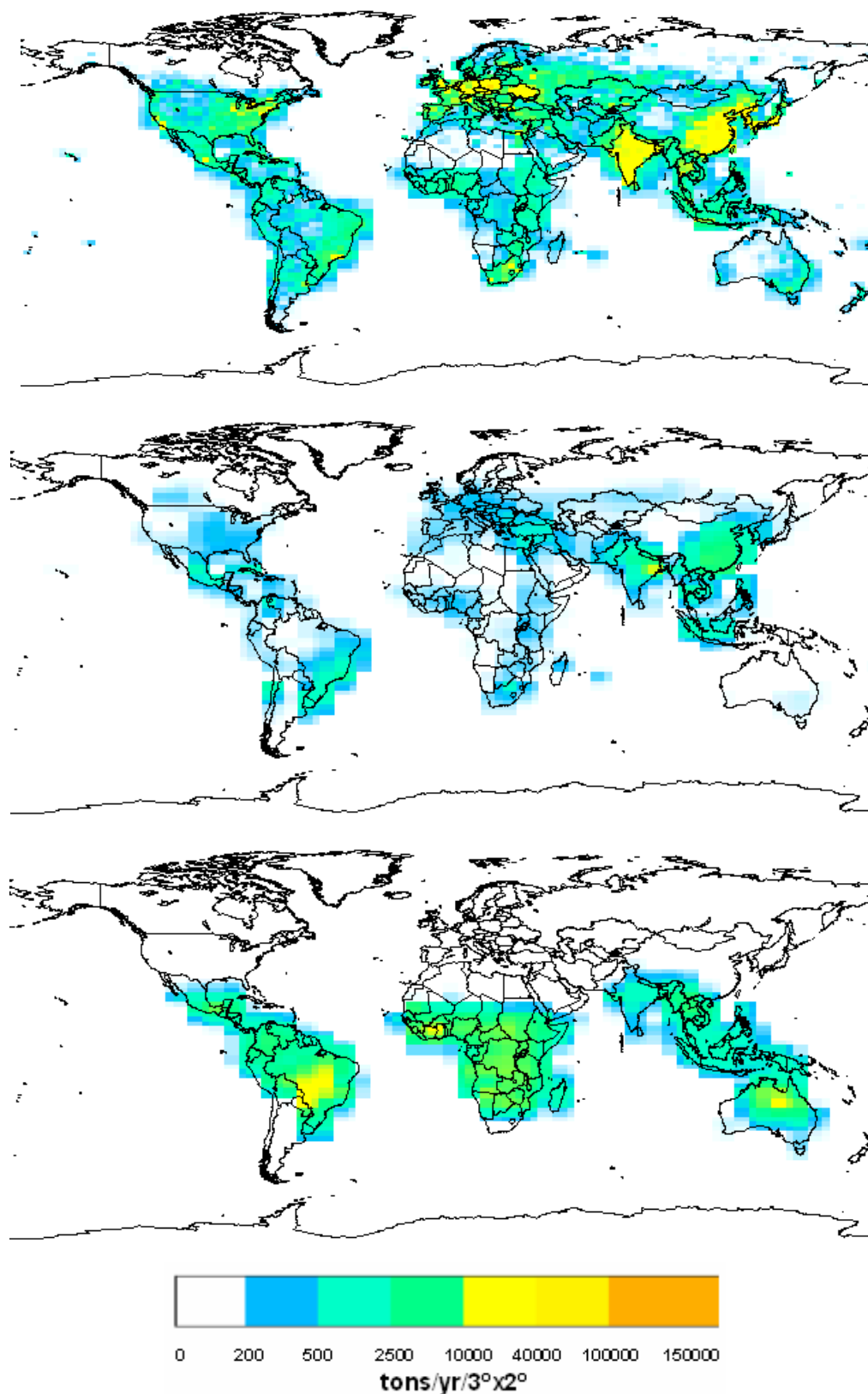


Figure 3.4 - Emissions de BC par type de sources : (haut) combustions de fuels fossiles (ff) et biofuels (bf) (Europe: SCENARIO BAS du chapitre 2; Reste du monde: bf de Liousse et al., (1996) et ff de Junker and Liousse (2006)), (milieu) feux agricoles, (bas) feux tropicaux

c) Dépôt des aérosols selon le schéma de lessivage de TM4

Dépôt sec

Classiquement, dans TM4i les aérosols carbonés BC et OCp suivent le même schéma de lessivage que les gaz (Ganzeveld et al., 1998) (chapitre 3.1.4). Cependant, pour les aérosols sans distinction de taille de TM4-tracer, une vitesse moyenne de dépôt de 0.1cm/s (généralement adoptée pour les aérosols du mode d'accumulation) est employée.

Gouttes nuageuses et activation des aérosols

Comme déjà indiqué au chapitre 1.2.6, les interactions aérosols-nuages sont très complexes et ne font pas partie de cette étude. Dans TM4-tracer, les aérosols activés dans les gouttes de nuage sont traités de manière simplifiée selon une approche empirique (Zhang et al., 2004). Seuls, ces aérosols sont soumis par la suite au dépôt humide. Ce faisant, on néglige toutefois la part des aérosols interstitiels (non activés) qui, au sein du nuage, peuvent être lessivés par les gouttes de nuage et de pluie. Seul un traitement explicite de la formation des gouttes de nuage et de pluie pourrait permettre de prendre en compte ce dernier phénomène. Dans TM4-tracer, schématiquement une fraction de 80% des aérosols est activée.

Dépôt humide

Dans les nuages stratiformes, le lessivage des aérosols suit le même schéma que les gaz, à ceci près qu'on les considère solubles à 100% (Roelofs and Lelieveld, 1995) et que la diffusion moléculaire dans l'équation 3.6 a une valeur moyenne de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Seinfeld and Pandis, 1998). Sous les nuages, on suppose une distribution d'aérosols lognormale tirée de Jaenicke (1988), ainsi qu'une distribution lognormale des gouttelettes (rayon moyen 0.02 cm, dispersion 1.86). Ces hypothèses conduisent à considérer une valeur de 0.05 s^{-1} pour le coefficient de lessivage, suivant Dana and Hales (1976).

Par contre, dans les nuages convectifs, les simulations TM4-tracer des concentrations de BC dans les pluies aux stations africaines (Enyele au Congo, Lamto en Côte d'Ivoire– paragraphe 4.2.2[3] dans l'article n°2) ont montré que le schéma de lessivage présent dans TM4i (convection profonde/ convection dans le bas du nuage) conduisait à une nette surestimation des valeurs modélisées par rapport aux mesures (en $\mu\text{g}/\text{l}$). J'ai donc été amené à remplacer ce schéma par un schéma plus ancien de lessivage des aérosols par les nuages convectifs, issu du modèle TM2z (Guelle et al., 1998), lequel fournit des concentrations réalistes de BC dans les pluies.

d) Hygroscopicité et vieillissement des aérosols

Comme exposé au chapitre 1.2.5, on rappelle que nos connaissances restent partielles sur les mécanismes physico-chimiques liés à l'hygroscopicité.

Une hypothèse simplificatrice est faite dans TM4-tracer, avec un taux de conversion constant des aérosols carbonés primaires, où la masse de chaque espèce primaire A_i (BC ou OCp) dans chaque bin k vérifie l'équation de conversion:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A_{i,k}^{hb}}{\partial t} = -\frac{1}{T_c} A_{i,k}^{hb} \\ \frac{\partial A_{i,k}^{hl}}{\partial t} = -\frac{\partial A_{i,k}^{hb}}{\partial t} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 3.18})$$

où A_i^{hl} est la fraction hydrophile de A_i^{hb} , la fraction hydrophobe.

Le temps caractéristique de conversion hydrophobe/hydrophile des aérosols carbonés primaires (T_c) est posé égal à 1 jour (Cooke et al., 1999). C'est un paramètre sensible du modèle, car la fraction hydrophile est la fraction qui sera lessivée : plus le temps de conversion est élevé, plus la particule demeurera hydrophobe, et plus long sera son temps de résidence dans l'atmosphère.

3.3.2 Développements réalisés pour la version ORISAM-TM4

Le modèle ORISAM-TM4 a été bâti à partir de TM4-tracer, de la chimie gazeuse de TM4i et des processus aérosols par classes de taille (bins) d'ORISAM. L'incorporation d'ORISAM dans TM4i a requis l'ajout de 5 traceurs supplémentaires (précurseurs et condensables organiques) et de 10 traceurs supplémentaires (espèces aérosols) dans chaque bin (N bins) dans les modules de chimie-transport de TM4 : les espèces aérosols considérées sont BC_{hl}, BC_{hb}, OC_{hl}, OC_{hb}, les sulfates (notés SO₄), les nitrates (notés NO₃), l'ammonium (noté NH₄), les aérosols organiques secondaires différenciés en anthropique (SOAA) et biogénique (SOAB) et enfin, l'eau des aérosols.

La durée du temps de calcul des simulations avec TM4i et ORISAM-TM4 est principalement conditionnée par le produit :

[nombre d'espèces chimiques à transporter] x [nombres de niveaux verticaux]

Afin de contraindre ce paramètre à des durées de calcul raisonnables, j'ai donc choisi de porter la résolution du modèle à 9 niveaux verticaux (résolution verticale de la version antérieure TM2z : Heimann et al., 1995 ; Guelle et al., 1998) pour ORISAM-TM4 qui, avec une liste nominale de 120 traceurs chimiques (35 initiaux + 5 condensables gazeux sur 8bins et 10 espèces aérosols), équivaut en durée de calcul à TM4i (35 traceurs et 31 niveaux verticaux).

On présente en figure 3.5 et en figure 3.6 respectivement la coupes méridienne moyenne de l'ozone et la distribution surfacique de l'ozone (août 2002), obtenues chacune pour les 2 résolutions, celle de TM4i et celle d'ORISAM-TM4. Les concentrations sont plus importantes dans la haute atmosphère dans TM4i (31 niveaux) que dans ORISAM-TM4 (9 niveaux). Par contre, en surface les concentrations sont très semblables pour les 2 résolutions verticales.

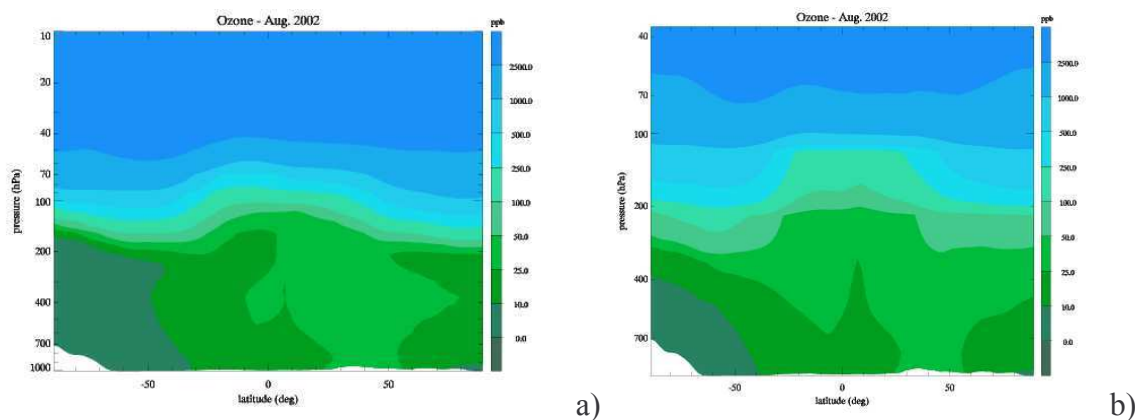
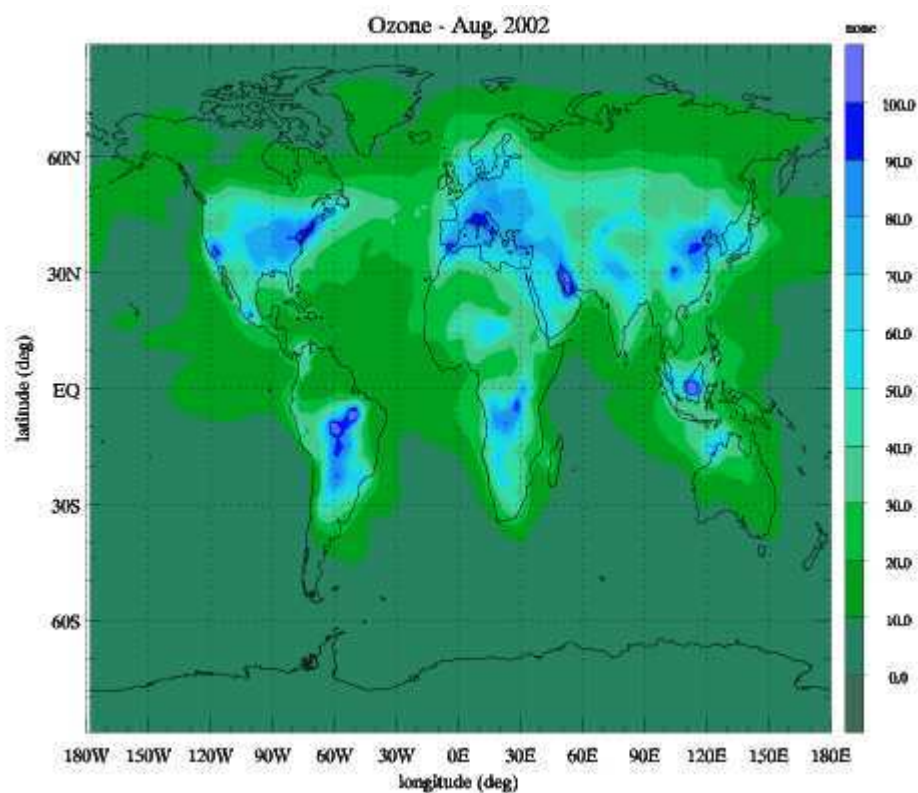
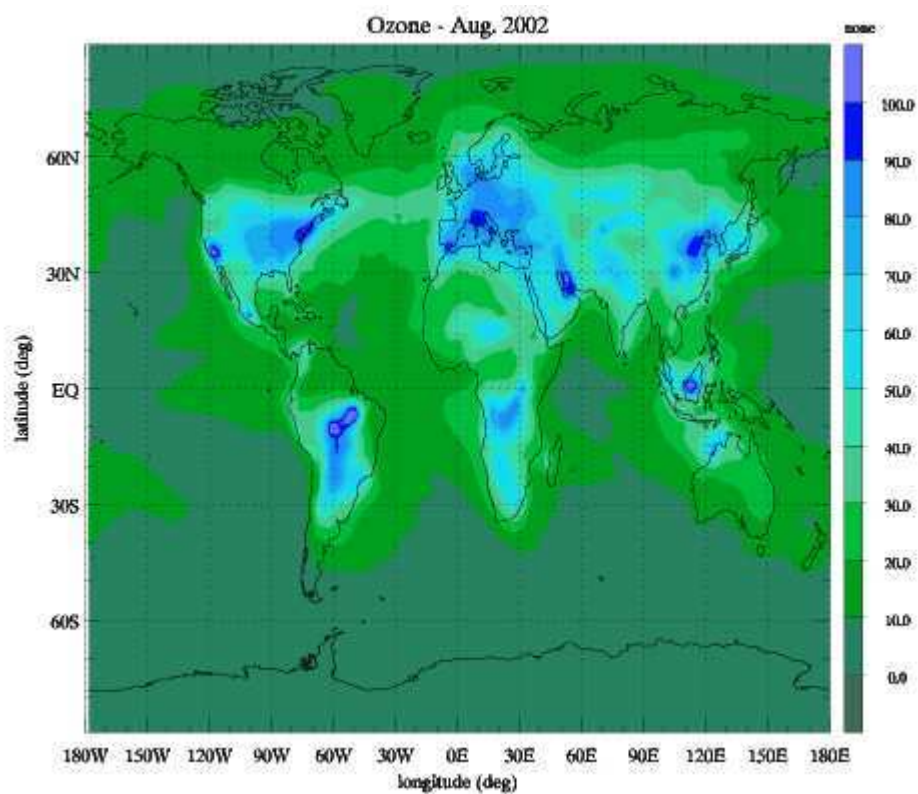


Figure 3.5 – Coupe méridienne moyenne (échelle globale) de l'ozone aux 2 résolutions considérées : a) celle de TM4i (31 niveaux) et b) celle d'ORISAM-TM4 (9 niveaux)



a)



b)

Figure 3.6 Distribution de surface de l'ozone aux 2 résolutions considérées : a) celle de TM4i (31 niveaux) et b) celle d'ORISAM-TM4

3.3.2.1 Transport des polluants

Comme mentionné également pour TM4-tracer, la modélisation du transport et des processus aérosol s'interconnectent dans ORISAM-TM4 par séparation des opérateurs, c'est-à-dire en considérant l'opérateur:

$$L(c)=T_{transport}(\Delta t)emis(\Delta t)T_{chem}(\Delta t)T_{aero}(\Delta t)T_{dep(d+w)}(\Delta t)T_{conv}(\Delta t)T_{vieil}(\Delta t)$$

appliqué aux concentrations.

Les deux nouveaux termes T_{chem} et T_{aero} sont respectivement les opérateurs de chimie gazeuse et le module des processus physico-chimiques d'aérosols (équilibre thermodynamique, transfert Gaz-Particules).

3.3.2.2 Incorporation des émissions d'aérosols carbonés et de précurseurs COV dans ORISAM-TM4

Dans ORISAM-TM4, les émissions introduites sont les suivantes:

- les mêmes émissions de BC et OCp que dans TM4-tracer pour les sources FF et BB. Dans ORISAM-TM4, il est indispensable de donner des informations sur la taille de ces particules à l'émission (en entrée d'ORISAM). Les inventaires d'émissions actuels ne permettent pas encore de donner par type de sources et spatialement une distribution en taille à l'émission. On adopte donc une distribution en taille constante (Cousin et al., 2005) (figure 3.7). Cette hypothèse est réductrice, étant donné que par exemple, les particules liées aux émissions du trafic seraient plus en mode fin que celles des feux de biomasse. Cette distinction devra par la suite être représentée dans le modèle,
- les émissions de précurseurs COV d'origines anthropique (6.7 Tg/an de toluène, 4.5 Tg/an de xylène) et d'origine biogéniques (127 Tg/an de BVOC), issus de l'inventaire POET. Les COV biogéniques de l'inventaire POET comprennent tous les terpènes mais se limitent à la classe des BVOC, sans que soient disponibles les ORVOC (cf. chapitre 1). La possibilité de former des SOA par les ORVOC (Griffin et al., 1999a) sera à prendre en compte dans une amélioration du modèle actuel, par l'incorporation d'émissions et de rendements aérosols appropriés.

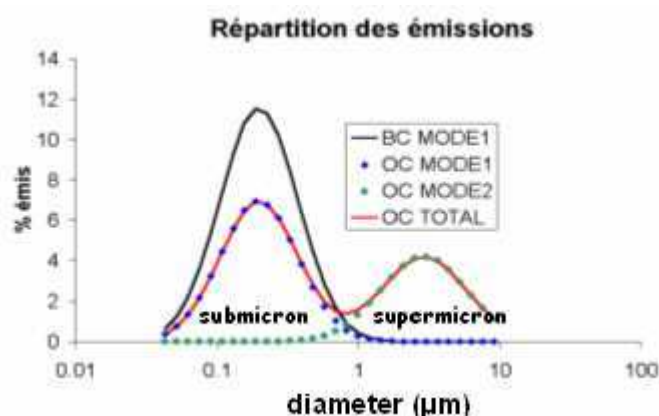


Figure 3.7 – Distribution granulométrique standard des émissions de BC et OCp

Préprocesseur des émissions ORISAM-TM4-MPP

Dans la version initiale TM4i, chaque type de source est écrite à de nombreux endroits dans le code, et toute modification du module d'émissions entraîne invariablement une modification du code à ces différents endroits. Le préprocesseur ORISAM-TM4-MPP que j'ai développé permet de modifier aisément la liste des sources d'émissions prises en compte pour chaque gaz ou type de particules dans le modèle et effectue automatiquement les modifications nécessaires aux différents endroits du code. Ce système très flexible a d'abord été conçu uniquement pour les espèces aérosols dans TM4-tracer (cf. paragraphe 4.3.1) puis a été étendu à ORISAM-TM4. Ce préprocesseur écrit en langage AWK ®, génère le code Fortran du modèle avec les sources souhaitées par l'utilisateur (cf. annexe B).

3.3.2.3 Formation des SOA

a) Extension du schéma chimique aux condensables organiques

Comme déjà mentionné plus haut (chapitre 1), une adaptation est requise dans les modèles dotés d'un schéma chimique préalablement adapté à la formation de l'ozone pour tenir compte de la formation des SOA. Le schéma chimique dans TM4i ne comporte pas les COV impliqués dans la formation de SOA. J'ai donc ajouté les espèces d'origines anthropique (toluène, xylène) et biogénique (terpènes) dans le schéma réactionnel d'ORISAM-TM4, ainsi que les rendements aérosols associés aux espèces condensables, valeurs issues de Tsigaridis and Kanakidou (2003). Il est important de noter que contrairement à ces auteurs, l'oxydation par O₃ n'est pas prise en compte, c'est OH qui tient le rôle d'oxydant principal, d'après Bessagnet et al. (2004). A noter aussi qu'OH n'est pas affecté par ces nouvelles équations chimiques pour ne pas perturber le bilan d'ozone (Bessagnet, 2004 – pers. comm. ; Pun et al., 2006) de TM4i, c'est pourquoi il figure à la fois comme produit et comme réactif dans ces équations chimiques.

Tableau 3.3 – Extension du schéma chimique aux condensables organiques

Réactions chimiques *	Taux de formation des condensables (en cm ³ /molec/s) *	Rendements en aérosol (molec/molec)**
TOL + OH -> a2 * SOAA + OH	$1.81 \cdot 10^{-12} \exp(-355./T)$	a2=0.08
XYL+OH -> a3 * SOAA + OH	$7.3 \cdot 10^{-12} \exp(-355./T)$	a3=0.08
TERP + OH -> b1 * SOAB + OH	$1.21 \cdot 10^{-11} \exp(-444./T)$	b1=0.34

* Hertel et al (1997), ** Tsigaridis and Kanakidou (2003)

Préprocesseur du schéma chimique dans ORISAM-TM4-KPP

La chimie organique des aérosols est un thème d'intérêt en chimie atmosphérique. Tous les précurseurs ne sont pas identifiés, ni tous les mécanismes réactionnels connus. Il est souhaitable de pouvoir modifier aisément dans le code une grande quantité d'espèces précurseurs, d'espèces condensables, de schémas réactionnels complexes.

Comme déjà vu, j'ai étendu le schéma chimique de TM4i à la formation des SOA. Ce même travail d'extension du schéma chimique aux condensables organiques a déjà été réalisé pour les schémas chimiques MELCHIOR et MESONH-C. Ces schémas devront être modifiés pour tout ajout de nouveau précurseur COV à tester, avec le schéma chimique réactionnel associé. Or, ceci suppose, dans un code écrit « en dur » comme TM4i, de modifier à chaque fois les pertes et produits chimiques des gaz du schéma initial et d'incorporer les nouvelles espèces et leurs pertes et produits, ceci pouvant aisément conduire à une altération du schéma chimique. La nécessité d'un constructeur automatique de ces pertes et produits est donc bien présente. C'est ce qui a été réalisé par l'élaboration du préprocesseur de schéma chimique ORISAM-TM4-KPP. Ce préprocesseur a été écrit également en langage AWK [®] et génère le code Fortran du modèle avec les espèces souhaitées, les propriétés physico-chimiques propres à ces espèces (coefficient de Henry pour le dépôt humide, paramètres de dépôt sec, masse molaire, etc.) ainsi que le schéma réactionnel qui leur est associé (cf. annexe B).

Ce choix de technologie informatique permet aussi une plus grande portabilité du modèle ORISAM. Au cours de cette étape technique complexe, le solveur chimique particulier, adapté aux longs pas de temps chimiques, (solveur EBI modifié de Hertel et al. (1993)) a également dû être externalisé et fait maintenant partie du préprocesseur ORISAM-TM4-KPP.

b) Equilibre thermodynamique

Avec des versions d'ORISAM dont le nombre de bins est supérieur ou égal à 8 dans un modèle global, l'équilibre thermodynamique gaz-particules des espèces inorganiques est trop coûteux en temps de calcul quand il est recalculé séparément pour chaque bin, ce malgré le fait que le module ISORROPIA ait été simplifié par l'emploi d'une table de valeurs précalculées à 5 entrées (température, humidité, concentrations gaz+particule des sulfates, nitrate et ammonium) (cf. chapitre 3.2.2). Une nouvelle simplification était nécessaire, qui a consisté pour chaque espèce condensable à considérer un calcul unique d'équilibre thermodynamique : la phase gazeuse d'une espèce condensable est mise en équilibre avec la phase particulaire de l'espèce sommée sur tous les bins (Pilinis et al., 2000). Cette approche est compatible avec le choix du transfert Gaz-Particules qui est employé dans ORISAM-TM4 et qui va être détaillé maintenant.

c) Transfert Gaz-Particules

Le choix du traitement du transfert Gaz-Particules, entre dynamique, transfert à l'équilibre et modèle hybride (cf. chapitre 1) a constitué un véritable challenge.

Le transfert Gaz-Particules dépend fortement de la taille des particules et le temps de mise à l'équilibre du transfert de masse peut s'échelonner de quelques dixièmes de secondes à quelques minutes (cf. Seinfeld and Pandis, 1998). Les pas de temps employés dans les couplages d'ORISAM avec les modèles régionaux et mésoéchelle n'excèdent pas 5 minutes et permettent d'effectuer la résolution complète des équations différentielles par solveur dynamique (TWOSTEP pour des pas de temps de l'ordre de 5 minutes, QSSA pour des pas de temps de 1 minute). Le transfert dynamique, qui était initialement implémenté dans ORISAM avec le solveur DVODE (cf. chapitre 1.4.2), ainsi que les deux solveurs TWOSTEP et QSSA ont d'abord été testés dans ORISAM-TM4 : au pas de temps de 30 minutes, pas de temps de la chimie des gaz dans TM4i, j'ai pu constaté des oscillations importantes qui faisaient diverger les concentrations.

L'approche du type hybride du transfert Gaz-Particules (cf. chapitre 1) (Capaldo et al., 2000) a également été testée et fonctionne correctement pour les inorganiques mais comme elle

utilise également le solveur coûteux DVODE pour les grosses particules, les temps de calcul se sont avérés également trop longs.

Le problème qui se pose ici a été clairement décrit par Jacobson et al. (1997) : il s'agit du couplage de deux systèmes fortement non-linéaires, d'une part, les réactions chimiques réversibles des équilibres thermodynamiques internes à la particule et d'autre part, le processus de grossissement de la particule par condensation. Ce couplage, pour de longs pas de temps, fait diverger les concentrations, à cause du retard qu'il peut y avoir entre les deux systèmes, les temps caractéristiques des deux processus étant très différents.

Transfert des espèces inorganiques

Jacobson et al. (2005) propose une solution qui stabilise le système et élimine les oscillations divergentes pour un système acide-base d'espèces inorganiques (tels que sulfates-nitrates-ammonium): il s'agit d'une solution complexe qui réalise d'abord le transfert des acides (nitrates et sulfates) et le grossissement des particules par condensation de ces gaz. Ensuite, le transfert de masse de la base (ammoniac) est calculé grâce à l'équation de conservation de la charge dans la particule.

Pour les inorganiques, cette approche très prometteuse n'a pas pu être appliquée dans cette thèse car elle est très fortement liée à l'emploi du module équilibre thermodynamique EQUISOLV2 (Jacobson et al., 1999) (chapitre 1), module qui n'est pas disponible dans ORISAM.

J'ai donc employé une approche améliorée de transfert Gaz-Particules à l'équilibre, dans laquelle les équilibres ne sont pas déterminés séparément pour chaque bin. (chapitre 1) : des coefficients de pondération fonction de la taille des particules sont appliqués pour le transfert propre à chaque bin, suivant l'approche employée dans MADM (Pilinis et al., 2000). L'emploi de cette solution a permis de stabiliser le système des inorganiques.

Transfert des espèces organiques

L'approche choisie dite de transfert à l'équilibre ne peut pas s'appliquer au système complet inorganiques/organiques. De plus, la nouvelle approche de Jacobson (2005) ne s'applique qu'aux seules réactions réversibles d'un système acido-basique inorganique, n'ayant pas été adapté au système d'équilibres thermodynamiques des organiques, fondé sur l'approche Kp (cf. plus haut).

Pour les organiques, des tests 0D ont pu mettre en évidence que le calcul de l'équilibre thermodynamique est plus fortement non-linéaire que pour les inorganiques. Le transfert Gaz-Particules dynamique divergeait comme pour les inorganiques, comme c'était également le cas du transfert Gaz-Particules à l'équilibre ; j'ai pu également tester en 0D une approche hybride (Capaldo et al., 2000) qui n'a pas non plus éliminé les oscillations pour les espèces organiques.

La solution adoptée ici dans un premier temps a donc consisté en une solution empirique ad hoc en trois temps que j'ai choisie pour résoudre le challenge du transfert de masse des organiques:

- j'ai d'abord converti pour chaque SOA toute la masse nouvellement formée par chimie gazeuse en SOA particulaire (en imposant $SOA^{eq}_i=0$, ce qui revient à supposer un Kp infini) dans l'équilibre thermodynamique,

- j'ai ensuite imposé à une fraction arbitraire de SOA de s'évaporer (2/3), cette valeur ayant été choisie par des tests en 0D sur les villes de Paris et Pékin, et reflétant ainsi une évaporation de type plutôt urbano-industrielle ;
- enfin, cette solution ad hoc nécessitait une contrainte supplémentaire sur la granulométrie: il fallait un grand nombre de bins pour limiter les quantités transférées (au moins 8) pour que le problème d'oscillations ne réapparaisse pas.

Cette méthode, court-circuite le calcul de l'équilibre par l'approche K_p, ce qui a permis de stabiliser le système organiques/inorganiques. Cette version a été la version disponible pour l'article n°2.

d). Transfert Gaz-Particules amélioré : ORISAM-TM4GP

Cependant, cette première étape dans la modélisation du transfert Gaz-Particules des organiques était insuffisante pour traiter correctement les processus plus complexes ayant trait aux SOA (e.g. test sur l'hygroscopicité du chapitre 5.2). J'ai donc développé une deuxième version, décrite ici et nommée ORISAM-TM4GP.

Dans cette version, je ne transfère plus les 2/3 de la masse totale de SOA en phase particulaire et l'approche K_p n'est plus court-circuitée. Cette version repose sur une approche à l'équilibre améliorée : elle permet de plus d'établir le transfert Gaz-Particules des organiques séparément pour chaque bin, ce qui n'est pas le cas pour le transfert Gaz-Particules des inorganiques (décrit dans le paragraphe c).

Notant $SOAg_i^{eq}(t)$ la concentration massique de saturation du gaz SOAg au-dessus des particules du bin i à l'instant t et $A_i(t)$ la concentration particulaire du SOA dans le bin i à l'instant t , le système d'équations régissant à la fois la partition gaz-aérosol du SOA suivant:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{A_i(t)}{SOAg_i^{eq}(t)} = K_p M_{0,i} \\ \frac{dA_i(t)}{dt} = \frac{1}{T_{g,i}} (SOAg(t) - SOAg_i^{eq}(t)) \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 3.19})$$

où la première équation de ce système est celle de l'équilibre thermodynamique définissant la partition gaz-particule du SOA dans le bin i , le K_p étant donné par l'équation (3.11) et la seconde équation est celle du transfert de masse vers le bin i (équation 3.12).

$T_{g,i} = \frac{1}{H_i}$ désigne ici le temps caractéristique de transfert du SOAg vers les particules du bin i par diffusion dans l'air. A ce système de $2 \times N$ équations (N est le nombre de bins), s'ajoute la contrainte supplémentaire sur le système fermé (SOA gaz + SOA particulaire dans tous les bins) au début et à la fin du pas de temps :

$$SOAg(t) + \sum_{i=1}^N A_i(t) = SOAg(t - \Delta t) + \sum_{i=1}^N A_i(t - \Delta t) \quad (\text{Eq. 3.20})$$

L'équation 3.19 peut être réécrite sous la forme:

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = H_i (SOAg(t) - \frac{A_i(t)}{K_p M_{0,i}}) \quad (\text{Eq. 3.21})$$

Cette équation est analogue à une équation de dissolution et on l'intègre (Jacobson et al., 2002b) séparément pour chaque bin :

$$A_i(t) = SOAg(t)K_pM_{0,i} + (A_i(t - \Delta t) - SOAg(t)K_pM_{0,i})\exp\left(-\frac{H_i}{K_pM_{0,i}}\Delta t\right) \quad (\text{Eq. 3.22})$$

La concentration à l'instant t de SOAg est ensuite obtenue en introduisant l'équation 3.22 dans l'équation 3.20, on obtient alors l'expression de SOAg(t) :

$$SOAg(t) = \frac{SOAg(t - \Delta t) + \sum_{i=1}^N A_i(t - \Delta t) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_{p,i}}\right)\right)}{1 + \sum_{i=1}^N K_p M_{0,i} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_{p,i}}\right)\right)} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

où $T_{p,i} = \frac{K_p M_{0,i}}{H_i}$ désigne le temps caractéristique de mise à l'équilibre thermodynamique de la particule après transfert de SOAg. Ce temps caractéristique est d'autant plus grand devant T_g que les particules sont grosses.

Enfin, en réinjectant l'expression de SOAg (équation 3.23) dans l'équation 3.22, on obtient enfin la concentration cherchée, c'est-à-dire les concentrations particulières du SOA propre à chaque bin ($A_i(t)$), exprimées en fonction de SOAg(t-Δt) et de $A_i(t - \Delta t)$.

Cette solution fournit des concentrations différentes des concentrations obtenues avec ORISAM-TM4 dans les hypothèses de la première version. Cette solution est inconditionnellement stable, pour des pas de temps importants.

Illustration du transfert Gaz-Particules amélioré

Une analyse avec le modèle boîte ORISAM en 0D permet d'illustrer l'impact de cette nouvelle solution sur la détermination des masses transférées par absorption/désorption de gaz dans/sur les particules. Dans cet exercice 0D, peu coûteux en temps de calcul, le condensable témoin est produit dans la chaîne d'oxydation du toluène.

Nous avons forcé le modèle 0D avec les émissions fournies par le modèle ORISAM-TM4 pour la région de 300kmx200km incluant la ville de Paris (lat=48°8N, lon=2°25E).

La simulation est de deux jours (du 02/08/2002 au 04/08/2002), consécutive à une journée de mise à l'équilibre du système (spinup). Les différents paramètres servant au calcul des temps caractéristiques sont affichés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Valeurs retenues dans le calcul en 0D des temps caractéristiques du transfert Gaz-Particules

Propriété du condensable	Valeur
Libre parcours moyen dans l'air	0.07 μm
Coefficient de partition gaz-particule	0.062 (m ³ μg ⁻¹)
Facteur d'accomodation	0.1
Vitesse c_k	160 m/s

On obtient en sortie du modèle 0D les concentrations en masse dans les différents bins.

La figure 3.8 représente la distribution typique des concentrations A_i pour la classe des SOAa dans les différents bins, obtenues avec ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP. On a représenté également sur ce graphe les valeurs qu'on obtient à l'équilibre avec ORISAM-TM4GP: $A_{eq,i}$. On constate que la distribution obtenue avec ORISAM-TM4GP est plus resserrée autour des bins 3 et 4 (0.2-0.6) par rapport à celle obtenue avec ORISAM-TM4, plus proche dans sa forme de $A_{eq,i}$. La différence tient au fait que dans ORISAM-TM4GP, on établit l'équilibre bin par bin, ce qui améliore la précision sur les distributions en taille qui sont obtenues.

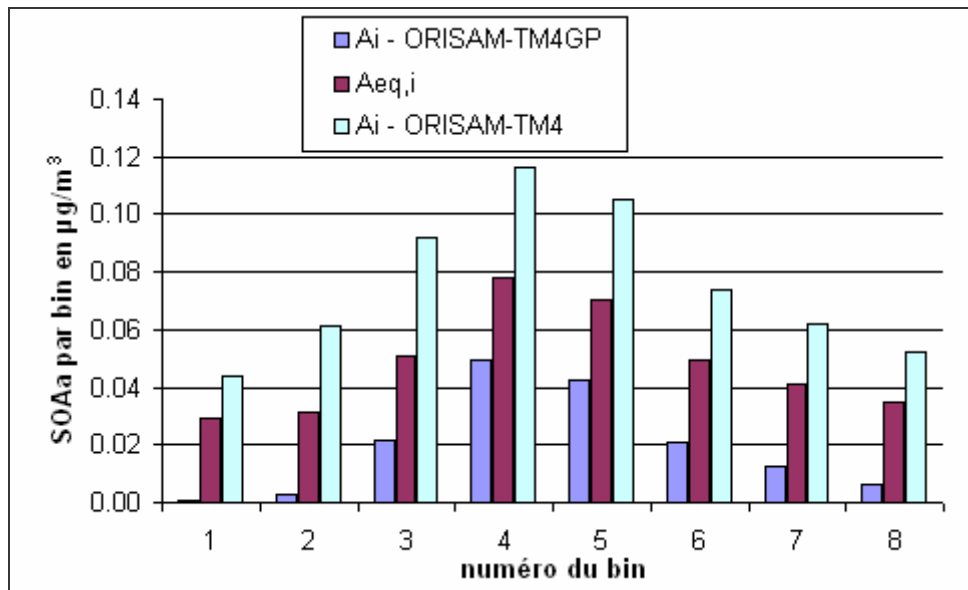


Figure 3.8– Distributions en taille typiques des concentrations de SOAa (A_i) dans ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP et des valeurs à l'équilibre thermodynamique pour ces SOAa ($A_{eq,i}$)

e) Transfert de l'eau des aérosols

Rappelons que la concentration en eau des aérosols est déterminée à partir de l'équilibre thermodynamique des inorganiques uniquement dans ORISAM. A l'échelle globale, ce traitement produit des concentrations divergentes.

J'ai donc appliqué le traitement suggéré par Jacobson et al. (2005) qui consiste à calculer l'eau après le transfert des inorganiques, en exécutant une deuxième fois le module ISORROPIA.

3.3.2.4 Dépôts sec et humide

a) Dépôt sec

Pour le dépôt sec des aérosols, par rapport à TM4-tracer (chapitre 3.2), seule la résistance quasi-laminaire change dans le schéma du dépôt sec car elle est fonction de la taille des aérosols. Dans tout bin k , cette résistance s'exprime suivant la formule :

$$R_{b,k} = \ln\left(\frac{z_{0,m}}{z_{0,q}}\right) \frac{(v_a / d_k / \text{Pr})^{2/3}}{ku^*} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

Le coefficient de diffusion d_k est donné en fonction du diamètre de la particule D_k par la formule:

$$d_l = \frac{k_B T}{6\pi D_l \eta_a} G_l \quad (\text{Eq. 3.24})$$

avec le facteur de correction exprimé par $G_l = 1 + Kn_l(0.864 + 0.29 \exp(-12.5 / Kn_l))$ (Knudsen and Weber, 1911).

Les espèces gazeuses ajoutées (terpènes, toluène, xylène et SOAA et SOAB gazeux) ont été soumises au dépôt sec suivant la paramétrisation décrite ci-dessus pour les gaz de TM4i.

L'influence de la sédimentation sur le dépôt sec

La sédimentation, processus qui joue principalement sur les aérosols de grande taille, influence le dépôt sec des particules. La vitesse de dépôt tenant compte de la sédimentation est donnée par la relation:

$$v_{d,l} = \frac{1}{r_a + R_{b,l} + r_c} + v_{s,l} \quad (\text{Eq. 3.25})$$

où r_a est la résistance rencontrée par l'espèce chimique dans la couche limite de surface (s/m), la résistance $R_{b,l}$ qu'elle rencontre dans la couche quasi-laminaire située juste au-dessus de la surface réceptrice, la résistance de surface (r_c) qui dépend des caractéristiques de rétention de la surface, et $v_{s,l}$ la vitesse de sédimentation (fonction du rayon D_l).

r_c est elle-même fonction de la vitesse de sédimentation suivant:

$$r_c = r_a R_{b,l} v_{s,l} \quad (\text{Eq. 3.26})$$

b) Gouttes nuageuses et activation d'aérosols

L'approche pour déterminer la fraction d'aérosols activés est la même que dans TM4-tracer, elle suit la formulation empirique de Zhang et al. (2004) (tableau 3.5). Deux cas sont distingués dans cette approche pour un schéma multi-sectionnel : le cas de 2 à 5 bins et le cas à 6 bins et plus, ce dernier cas étant celui correspondant à cette thèse (8 bins).

Tableau 3.5 – Paramétrisation du pourcentage d'aérosols activés (Zhang et al., 2004)

Classes de diameters de particules (en μm)	Fraction d'aérosols activés (en % de masse)
<u>Case 1: Over 6 bins in the range 0.04 μm - 10 μm</u>	
$D_p > 0.35 \mu\text{m}$	100
$0.1 \mu\text{m} < D_p \leq 0.35 \mu\text{m}$	50
$D_p \leq 0.1 \mu\text{m}$	0
<u>Case 2 (2 to 5 bins)</u>	
$D_p > 2.5 \mu\text{m}$	100
$D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$	80

c) Dépôt humide

Dans le nuage, la diffusion moléculaire qui intervient dans l'équation 3.6 du chapitre 3.1.4 est exprimée en fonction de la taille d'après l'équation 3.24. L'adaptation du schéma de lessivage des pluies convectives de TM4-tracer a été également effectué pour ORISAM-TM4.

Par contre, le lessivage des gaz par les nuages convectifs reste inchangé par rapport à TM4i.

Pour le lessivage sous le nuage, j'ai implémenté la formulation plus générale de Dana and Hales (1976) dans laquelle la distribution en taille des aérosols n'est pas imposée lognormale mais calculée par ORISAM. En revanche, la distribution des gouttelettes est toujours supposée lognormale (rayon moyen de 0.02 cm, variance de 1.86).

Les espèces gazeuses ajoutées (terpènes, toluène, xylène et SOAA et SOAB gazeux) ont été soumises au dépôt humide suivant la paramétrisation décrite pour TM4i et en fonction de leur solubilité : les précurseurs COV étant peu solubles, on a négligé leur dépôt humide tandis que pour les SOA gazeux, le fait qu'ils incluent des groupes carbonyles et carboxyliques les rend plus solubles. Une constante de Henry de l'ordre de 10^3 suivant Sander (1999) leur est attribuée.

3.3.2.5 Hygroscopicité et vieillissement des aérosols

Concernant les mécanismes physico-chimiques liés à l'hygroscopicité, comme exposé au chapitre 1.2.5, on rappelle que les connaissances scientifiques actuelles restent partielles. C'est pourquoi malgré le fait qu'on ait dans ORISAM-TM4 une formation de SOA et donc du « coating » organique de la particule, on ne peut pas actuellement définir une paramétrisation reliant ce coating à la fraction hydrophile de la particule.

La même hypothèse simplificatrice que TM4-tracer est donc faite dans ORISAM-TM4, en supposant un taux de conversion constant des aérosols carbonés primaires. Concernant les aérosols organiques secondaires, on considère qu'ils sont hydrophiles à 100%.

3.3.2.6 Propriétés optiques des aérosols

Couplage offline du module RAD à ORISAM-TM4

Le calcul des propriétés optiques est fortement lié à l'état de mélange de la particule (chapitre 1). Le module de mélange interne hétérogène d'aérosols RAD est spécialement conçu pour déterminer les propriétés optiques d'un modèle sectionnel d'aérosols tel qu'ORISAM.

Ce même module RAD a été précédemment employé dans le cadre de la campagne Escompte (Mallet et al. 2005). Il repose sur un algorithme récursif de calcul de Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{sca} et ω (chapitre 1) par un aérosol ayant une structure en couches multiples sphériques et concentriques (Wu et al., 1991).

Tableau 3.6– Propriétés optiques de base dans RAD

Types d'aérosol	ρ (g.cm ⁻³)	n	k	ω_0
Carbone suie (BC)	1.5	1.87	0.569	0.34
Carbone organique primaire (OCp), Aérosols organiques secondaires (SOA)	1.5	1.55	0.005	0.98
Sulfate d'Ammonium	1.7	1.53	0	0.99
Nitrates	1.7	1.53	0	0.9
Eau	1	1.34	0	1

Le module RAD employé avec ORISAM-TM4 comporte 3 couches sphériques imbriquées :
 - la couche intérieure contenant le BC ;
 - la couche intermédiaire contenant le OCp ;
 - la couche extérieure contenant l'ammonium, les sulfates, les nitrates, les SOA et l'eau.

Dans chaque bin, les indices de réfraction sont déterminés (pondération par les fractions volumiques des différentes espèces dans la couche extérieure). Ensuite, les coefficients d'extinction sont déterminés suivant chaque valeur du paramètre de taille (4 valeurs pour chaque bin) et sont ensuite intégrés sur l'ensemble des valeurs du paramètre de taille par intégration triangulaire de Simpson.

Les concentrations issues de ORISAM-TM4 sont traitées dans cette thèse en off-line par le module RAD : l'ensemble est baptisé ORISAM-TM4-RAD.

Développement du module RADEXT et couplage off-line à ORISAM-TM4

Pour le calcul de Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{sca} et ω en mélange externe, j'ai développé le module RADEXT qui emploie un code de Mie séparément pour chaque espèce chimique (Roger et al., 2006). Ce module RADEXT est une adaptation de l'algorithme de calcul des propriétés optiques en mélange externe d'une population de distribution en taille lognormale, adapté ici à une distribution sectionnelle.

Pour un paramètre de taille x , on calcule l'efficacité d'extinction du mélange externe.

La méthode de Simpson comme dans RAD est employée pour intégrer le coefficient d'extinction sur l'ensemble des valeurs du paramètre de taille, et l'épaisseur optique d'aérosols est finalement déterminée.

RADEXT est également employé sur les sorties du modèle ORISAM-TM4 (couplage off-line).

3.3.2.7 Autres processus aérosols

Les autres processus microphysiques du module ORISAMi (chimie hétérogène, nucléation, coagulation) n'ont pas été pris en compte à l'échelle globale du fait d'une influence moindre comme l'ont constaté Wexler et al. (1994).

De plus, concernant le problème de la diffusion numérique inhérent à la configuration du modèle sectionnel ORISAM (configuration Eulérienne des bins), la perte de masse de particules liée à l'emploi d'ORISAM et du problème inhérent de diffusion numérique (cf .chapitre 1) a été estimée à moins de 0.1% par jour. Nous n'avons donc pas apporté durant cette thèse de modification pour éviter cette perte de masse : l'emploi d'un schéma moins diffusif (type « moving center » ou semi-Lagrangien) serait nécessaire par la suite.

3.4 Conclusions

Le modèle d'aérosol élaboré durant cette thèse est parmi les premiers modèles du genre : il allie formation d'aérosols secondaires organiques (SOA) et prise en compte de la granulométrie des aérosols. Les principales caractéristiques et les principales adaptations réalisées pour obtenir les trois versions de ce modèle TM4-tracer, ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP sont résumées dans le tableau ci-dessous. Le modèle TM4 est particulièrement adapté à des temps d'intégration longs et à un pas de temps important (30 minutes), grâce notamment à un solveur chimique spécial : le solveur EBI (Hertel, 1997). Comme on a pu le voir, j'ai également dû adapter le module d'aérosols ORISAM aux pas de temps importants, grâce au développement d'ORISAM-TM4GP. On a vu au chapitre précédent, les comparaisons d'inventaires avec la version TM4-tracer et les résultats obtenus avec ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP sont discutés dans les deux chapitres suivants.

Tableau 3.7–Processus d'ORISAM-TM4 (en noir: non modifiés depuis TM4i; en vert : adaptations pour TM4-tracer; en rouge: adaptations pour ORISAM-TM4; en bleu: adaptations pour ORISAM-TM4GP)

Processus	Traitement	Sources
Résolution du modèle	3°x2°, 9 niveaux verticaux (19 en version traceur)	Jeuken et al., 2001
Champs météorologiques (température, surface, humidité, nuages)	Forçage (ERA-40 reanalysis, update ttes les 6h)	ECMWF, KNMI
Transport de traceurs chimiques	Advection, diffusion, convection, couche limite pour 38 espèces chimiques (CO, SO ₂ , CH ₄ , SO ₂ , NMVOC,...), pour 4 espèces aérosols (BChl, BChb, OChl, OChb), puis pour [N bins x 10 espèces 'aérosols] (N > 8)	Jeuken et al., 2001
Emissions gazeuses Emissions de particules	EDGAR (SO ₂ , Nox, CO, CH ₄) année 1995, POET (NMVOC) année 1995, Nox (aviation, éclairs) BC, OC inventaire global + zoom Europe (CAPEDB) (FF année 1997, BB année 1997, agric. Année 1997) + Préprocesseur d'émissions gaz-particules ORISAM-TM4-MPP	Réseau ACCENT, KNMI Junker and Liousse, 2006 ; Guillaume and Liousse, 2006
Chimie troposphérique	CBM 4 + Adaptation du schéma chimique à la formation des SOA + Préprocesseur de schéma chimique ORISAM-TM4-KPP	Houweling, 1998 ; Hertel et al., 1997
Microphysique	Spectre granulométrique des aérosols à diamètres fixés (extension variable, N bins variable)	Bessagnet et al., 2004 ; Liousse et al., 2005 ; Cousin et al., 2005
Condensation	Equilibre thermodynamique ISORROPIA pour les inorganiques et approche Kp pour les organiques ORISAM-TM4 : Adaptation du transfert Gaz-Particules -> transfert à l'équilibre séparément pour les inorganiques et pour les organiques ORISAM-TM4GP : Adaptation du transfert Gaz-Particules -> transfert à l'équilibre amélioré, solution propre à chaque bin	Bessagnet et al., 2004 ; Liousse et al., 2005 ; Cousin et al., 2005
Activation des aérosols	Schéma simple d'activation avec diamètres seuils	Zhang et al., 2004
Dépôt humide	Dépôt des gaz dans pluies convectives / stratiformes incloud / below-cloud, Dépôt des aérosols avec les mêmes distinctions, Dépôt avec différenciation de la taille	Guelle et al., 1997 ; Roelofs and Lelieveld, 1995
Dépôt sec	Dépôt des gaz Dépôt à vitesse constante des aérosols Sédimentation et dépôt des aérosols	Ganzeveld and Lelieveld, 1997
Viellissement des aérosols	BC, OCp : conversion hydrophobe -> hydrophile en 1.5 jours SOA 100% hydrophiles	Cooke et al., 1999
Propriétés optiques	Mélange interne et mélange externe	Mallet et al., 2005

3.5 Article n°2

Ci-après se trouve l'article n°2 de mon document de thèse, décrivant le développement du nouveau modèle d'aérosols effectué au cours de cette thèse, ainsi que plusieurs résultats de simulations. Cet article a été accepté par la revue internationale Tellus B en octobre 2006 et s'intitule :

“ORISAM-TM4 : a new global spectral aerosol model formation of Secondary Organic Aerosols – Focus on carbonaceous aerosols BC and OC” (accepted in Tellus B)

ORISAM-TM4 : a new global sectional multi-component aerosol model including SOA formation - Focus on carbonaceous BC and OC aerosols

B. Guillaume*, C. Lioussé, R. Rosset

Laboratoire d'Aérodynamique – TOULOUSE, France

H. Cachier

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement - GIF-SUR-YVETTE, France

P. Van Velthoven

Royal Netherlands Meteorological Institute- Section of Atmospheric Composition – DE BILT, The Netherlands

B. Bessagnet

INERIS - VERNEUIL-EN-HALATTE, France

N. Poisson

ADEME – rue Louis Vicat – PARIS, France

Abstract

Few global aerosol models deal with size differentiated inorganic/organic particles. Among them, still fewer ones explicitly treat secondary organic aerosol (SOA) formation. In this context, we have coupled the global chemistry-transport model (CTM) TM4 (Van Velthoven et al., 1996) and the aerosol sectional model ORISAM (ORganic and Inorganic Sectional Aerosol Model, Bessagnet et al., 2002). This new aerosol model ORISAM-TM4 can accommodate aerosol size distributions with a variable number of diameter sections (bins) between 0.04 μm and over 10 μm and detailed organic/inorganic chemistry coupled with optional gas schemes. Two model versions are presented: a tracer version and a fully detailed 8-bin version with SOA formation. Focus is made on carbonaceous BC (black carbon) and OC (organic carbon) aerosols. First, significant developments both in ORISAM and in TM4 are discussed in line with the incorporation of updated emission inventories of BC and OCp (primary OC). Then, general comparisons are made between simulated BC and OC concentrations in air and precipitation against worldwide measurements. Also for BC, sensitivity tests using different updated fossil fuel emission inventories are focused over Europe, where emission controls make great strides. The tracer version appears generally satisfactory for BC mostly at background and remote sites, but not for total OC. For this latter, quite significant improvements result from the incorporation of SOA formation in ORISAM-TM4, instead of estimating OC as being simply proportional to OCp, as done in most existing models. Conclusions and prospects are then given.

1. Introduction

Various studies have highlighted the complex interactions between climate and aerosol microphysical, chemical and radiative properties, particularly its carbonaceous components (Penner et al., 1992; Heintzenberg et al., 1997; Cachier, 1998; Cooke et al., 1999; Lioussé et al., 1996). Recently, it has been suggested that, due to complex aerosol absorption/diffusion radiative characteristics and brief atmospheric residence times, reduction policies targeting at aerosol emissions could be more rapidly effective against climate change than greenhouse gases (Jacobson, 2002; Bond and Sun, 2005). However, most global aerosol models only poorly grasp aerosol complexity.

A few requirements on aerosol modelling emerge from recent papers, basically about size distributions and chemical composition, sometimes with a hierarchy between them (Dusek et al., 2006). Size distributions are crucial in detailed microphysical processes (e.g. condensation, coagulation, ageing, etc.), for radiative and hygroscopic properties (growth characteristics and aerosol-cloud interactions), also for radiative effects. As for their inorganic and organic chemical composition, aerosol emissions, gas-particle interactions and evolving external/internal mixing at different ageing stages are also essential for aerosol hygroscopic and radiative properties. In the following, some present global aerosol models are briefly reviewed.

-
- * Corresponding author
 - Email : guib@aero.obs-mip.fr

Some of these models simulate the evolution of bulk aerosol mass with no size differentiation. Among these models, aerosols are treated either as external mixtures (multi-component aerosols in Lohmann et al. (1999) or only BC and OC in Cooke et al. (1999)) or as internal mixtures with prescribed constant ratios between individual components (Haywood et al. (1997) for sulfates and BC). In these models, such major aerosol outputs as radiative effects, quite sensitive to aerosol size distributions and to aerosol mixing state (internal/external), are poorly evaluated. Evolving size distributions were also introduced for single component aerosols (dust in Tegen and Lacis (1996), sulfates in Chin et al. (1996)) as well as for multi-component ones (inorganic species (sulfates, nitrates, ammonia) in Adams et al. (1999), Jacobson (2001a) and Adams and Seinfeld (2002), inorganics and dust in Rodriguez and Dabdub (2004) and Spracklen et al. (2005)). At this stage, few global aerosol models combine size-differentiated microphysics with inorganic/organic chemical composition without SOA formation, either using multimodal (M7 in Vignati et al. (2004)) or sectional approaches (ECHAM-HAM in Stier et al., 2004; IMPACT in Liu et al., 2005). In such models, carbonaceous aerosols were treated as tracer species, though the traceable part of OC (OCp) is only about or below 50% of the total OC mass, the rest being of secondary origin (Cooke et al., 1999; Heald et al., 2005). Modelling SOA chemical formation is still at a beginning stage, only about 10% of SOA mass having been experimentally identified. One recent global model with SOA formation is by Tsigaridis and Kanakidou (2003), though with no specification of size distributions.

Some mesoscale/regional aerosol models incorporate SOA formation and size distributions (e.g. Bessagnet et al., 2002; Cousin et al., 2005; Pun et al., 2006). Here such an approach has been extended to the global scale. For this purpose, after due adaptations, we have implemented the aerosol sectional model ORISAM (ORGanic and Inorganic Sectional Aerosol Model) (Bessagnet et al., 2002) within the TM4 global chemistry transport model (Van Velthoven et al., 1996). This new aerosol model ORISAM-TM4 is apt to accommodate size-differentiated chemistry in a selectable number of bins (e.g. between 0.04 μm and over 10 μm) and optional gas phase chemistry schemes. Though the model also provides other (inorganic) aerosol components, focus is here on the concentrations of carbonaceous aerosol components BC and OC. Two versions of ORISAM-TM4 were constructed, namely a tracer version suitable for BC and a full aerosol version including SOA formation. Modelled BC concentrations from the tracer version has been tested against BC and OC concentrations measured in air and precipitation at a worldwide selected set of stations, spanning a wide range of climatic environments. Also, as a prerequisite to these tests, a detailed description of new BC and OCp emission inventories (Junker and Liousse, 2006; Liousse et al., 2004) is presented and with special interest on Europe where more and more stringent anthropic emission controls, mainly on fossil fuels, are applied, with increasing needs to evaluate their impacts. Therefore, tests have been made on such different available European updated emission inventories which differently incorporate these anti-pollution norms (Guillaume and Liousse, 2006; Schaap et al., 2004). These emission inventories, embedded into global ones, were then processed in the BC tracer version before modelled concentrations were evaluated against a set of concentrations measured at European rural sites. Finally, OC concentrations modelled with the full aerosol version are tested against a selected set of worldwide measurements in quite different climatic situations, followed by discussion on the improvements brought by including both SOA formation and size distributions in OC modelling.

2. ORISAM aerosol modelling in TM4

The sectional inorganic/organic aerosol model ORISAM (Warren and Seinfeld, 1985; Bessagnet et al., 2002; Cousin et al., 2005; Liousse et al., 2005) has been implemented within the global CTM TM4 (Van Velthoven et al., 1996; Jeuken et al., 2001; Dentener and Crutzen, 1994). The salient features of both models are first briefly described. Then, the adaptations made in ORISAM and in TM4 for implementation purpose are presented.

2.1 The basic TM4 chemistry-transport host model

The basic TM4, hereafter described, refers to TM4 before any modification for implementation purpose. TM4 is driven by ERA40 reanalyzed meteorological fields from the European Meteorological Centre (ECMWF) (<http://www.ecmwf.int/research/era/>) and for present fields by daily operational ECMWF analyses, both preprocessed for use in TM4 by KNMI (<http://www.knmi.nl/~velthove/tm.html>). Transport equations are solved for mass mixing ratios of 31 gaseous species using Russell and Lerner's 1981 advection scheme at $3^\circ \times 2^\circ$ horizontal resolution and 31 hybrid sigma-pressure vertical levels. Tropospheric gas phase chemistry is a modified version of CBM-IV (Houweling et al., 1998) solved by an Euler-backward iterative method (Hertel et al., 1997). Bulk aqueous-phase chemistry of cloud droplets is treated after Jeuken et al. (2001): SO_2 dissolution results in the formation of HSO_3^- , SO_3^{2-} and sulfates whereas NH_3 dissolution gives NH_4^+ ions. Overall sulphate to ammonia ratios in the TM4 particulate phase are computed using only bulk microphysics.

The dry deposition scheme is after Ganzeveld et al. (1998). Gas dry deposition obeys a resistance scheme (Wesely and Hicks, 2000) applied to the vegetation types of Olson et al. (1983).

The TM4 wet deposition scheme including additional features introduced in the new ORISAM-TM4 version will be further discussed in section 2.3.

Gaseous emissions in TM4 comprise NO_x, NH₃, SO₂, CO, CH₄ from anthropogenic and biogenic sources for the year 1995, using the EDGAR 3.2 database (Olivier et al., 1999: <http://arch.rivm.nl/env/int/coredata/edgar/index.html>), together with NMHC emissions from the POET database (Olivier et al., 2003), non-eruptive volcanic SO₂ emissions from GEIA, NO_x due to aviation (ANCAT, 1998), lightning-NO_x and online calculated DMS emissions. An alternative to CH₄ emissions in TM4 is to use previously assimilated CH₄ surface concentrations. At the upper boundary (10hPa), ozone climatology, CH₄ stratospheric fluxes and CH₄ mixing ratios are fixed with prescribed HNO₃/O₃ ratios from satellite UARS CLAES data.

2.2 The aerosol model ORISAM

A detailed description of the ORganic and Inorganic Sectional Aerosol Model (ORISAM) can be found in Bessagnet et al. (2002), Cousin et al. (2005) and Liousse et al. (2005). Both aerosol mass and number size distributions evolve in a sectional framework (bins) subject to microphysical processes (nucleation, condensation, absorption, coagulation, sedimentation, deposition) and chemical transformations, including SOA formation. Here, when aerosol size distributions are mentioned (with corresponding median diameter m and dispersion coefficient σ), they all refer to mass distributions and not to number distributions.

Aerosol microphysics models most often use modal (Binkowski et al, 1995) or sectional (bins) approaches (Gelbard et al., 1980). In ORISAM, the sectional approach has been selected due to its potential for detailed aerosol microphysical processes without a priori assumptions on size distributions. Typically, the aerosol size range in ORISAM varies between 0.04 nm and 10 μm , with a selectable number of adjacent bins possibly having different initial chemical compositions, then each bin evolving separately according to the processes hereafter.

Nucleation is after Kulmala et al. (1998) and coagulation as in Gelbard et al. (1980). Nitrate heterogeneous chemistry (Jacob, 2000) is also implemented. Gas to particule (GP) partitioning for inorganics is solved using ISORROPIA (Nenes et al., 1998), while empirical partitioning coefficients K_p are used for organics (Odum et al., 1997).

2.3 Implementation of ORISAM in TM4 and due adaptations

To implement ORISAM in TM4, several modifications and improvements had to be brought to both models. The basic TM4 initial vertical resolution of 31 vertical levels was reduced for cheaper computational tests with ORISAM-TM4. A 9-level tracer version is currently used, when no further precision is necessary. A 19-level version has been tested here in some cases, when enough resolution in the boundary layer is necessary for improving BC concentration modelling. As for the full aerosol version, a 9-level version is commonly used, which can accommodate a large number of bins (e.g. up to 20). In the tests reported here, current use is made of a 9-level, 8-bin version. These 8 bins are in the range 0.04 μm -10 μm with average geometrical diameters respectively equal to 0.06, 0.11, 0.22, 0.45, 0.89, 1.78, 3.05 and 7.08 μm . The major processes effectively activated are examined now.

2.3.1 SOA formation

SOA formation requires gas-phase chemistry schemes apt to effectively treat major volatile, semi-volatile and non-volatile organics at successive oxidation stages. SOA formation in ORISAM is based on VOC-lumping and empirical aerosol yields. The chemical scheme in the basic TM4 was mainly designed for O₃ chemistry, while VOC chemistry required for SOA formation is quite more complex. Hence, the Houweling et al.'s (1998) basic CBM-IV scheme in TM4 had to be deeply modified to account for SOA formation. This was done by including TX (toluene, xylenes) and terpenes (mainly alpha- and beta-pinenes), in terms of emissions (Olivier et al., 2003) and chemical pathways (Hertel et al., 1997) including temperature-dependent oxidation rates (cf. table 1). Then, aerosol yields (Tsigaridis and Kanakidou, 2003) were applied to form condensable species (table 1), either as SOAA (anthropogenic SOA) or SOAB (biogenic SOA).

Though mesoscale/regional studies (Pandis et al., 1992; Bessagnet et al., 2004; Cousin et al., 2005) have put forward the importance of long-chained alkanes/alkenes in SOA formation, especially in urban/industrial areas, and other recent studies have insisted upon isoprene (Lim et al., 2005; Ervens et al, 2004) and benzene (Martin-Reviejo et al., 2005) as SOA precursors, these species were not retained here due to still large uncertainties on these precursors.

2.3.2 Microphysical processes

Gas to particle (GP) mass transfer of condensable species occurs through adsorption at the particle surface or absorption within bulk particles, with the diffusion time scales increasing with aerosol diameters. Thus, for fine particles, condensable species rapidly reach gas-particle equilibria whereas such equilibria, are longer to be reached for coarse particles (Wexler and Seinfeld, 1990).

In ORISAM, the condensation equations (absorption/adsorption) are solved in time according to a “full-dynamical approach” (Bessagnet et al., 2002; Cousin et al., 2005), using a classical ODE solver (0D version) or cheaper solvers, QSSA or TWOSTEP in 3D versions. With the large time steps required in global models for long-term integrations, the “full-dynamical solution” becomes unstable with increasing oscillations. Recently, Jacobson (2005) has proposed an approach for the “full-dynamical” solution by putting an additional constraint on the pH of particles. However, such a solution is not yet available for organics. Consequently, another approach, “the full-equilibrium solution” is used, considering the long time step (1800s) in ORISAM-TM4. This solution assumes equilibria to be reached for all bins after each time step, though with some inherent overestimation for large (supermicron) particles, which could reach equilibria only after about 1 hour. In this full-equilibrium approach, the condensed mass is transferred to bins according to weights derived from condensation factors (Zhang et al., 2004). Tests with ORISAM-TM4 have shown that this solution is valid for inorganics whereas for organics, the overestimation is too important due to stronger non-linear effects in the condensation equations for organics than for inorganics. Hence, we have imposed the additional constraint of a total condensation for organics, resulting in stable valid solutions for the whole inorganics/organics system. In the next future, a “hybrid approach” combining equilibria for small particles (typical diameters below 2.5 μm) and dynamical transfer for coarser ones (Pilinis et al., 2000) will be tested.

Due to such GP transfer complexity in the full inorganics/organics system (Zhang et al., 2004), separate equilibria resolutions for “organics” and for “water/inorganics” were kept in ORISAM-TM4, at this stage.

Nucleation and coagulation were inserted, but not activated (Wexler et al., 1994) in the preliminary tests reported here.

2.3.3 Parametrization of wet deposition

Detailed treatment of the interactions between clouds and aerosols is beyond our present scope, though several studies have recently explored the impact of such complex processes in global models (e.g. Nenes and Seinfeld, 2005; Ming et al., 2006). Consequently, ORISAM-TM4 includes only a rough aqueous-phase chemistry, based on Jeuken et al. (2001).

[1] *Aerosol activated fraction*

Aerosol activation to CCN and cloud droplets is dependent on cloud vertical velocities, supersaturations, aerosol size distributions and chemical composition. Here, we use a simplified empirical/mechanistic parameterization of CCN activation suitable for sectional models (Zhang et al., 2004), considering two types of parametrizations : a detailed parametrization for bin numbers over 6, against a coarse one for bin numbers between 2 and 5 (table 2). In the tracer version, particles are in a unique accumulation mode (0.6 μm), the activated aerosol mass fraction being fixed to 80%.

Sulphate particles formed in cloud droplets (cf. section 2.1) and only distributed in the activated aerosol bins are proportional to aerosol number concentrations (Rodriguez and Dabdub, 2004). For carbonaceous aerosols, only hydrophilic components are activated as cloud droplets.

[2] *Particle hygroscopicity and ageing*

After emission partitioning into hydrophobic and hydrophilic BC and OCp fractions, these latter evolve through absorption, condensation and coagulation (Riemer et al., 2004), as well as through surface reactions. The link between these diverse ageing processes and particle hygroscopicity remains a main subject of research (Poeschl, 2005; Tsigaridis and Kanakidou, 2003; Liu et al., 2005): for carbonaceous aerosols, no consensual corresponding parametrizations are available. Therefore, even if ORISAM-TM4 provides an estimate of the condensed mass, still ongoing works aims at relating this latter to the hydrophobic/hydrophilic transformation processes. An alternative approach used here is to introduce a constant turn-over time (Cooke et al., 1999) to grossly parameterize ageing of BC and primary OC particles between their sources (there mainly hydrophobic) and remote sites (more hydrophilic states). The empirical 1-day constant of Cooke et al. (1999) was kept in ORISAM-TM4.

Concerning SOA hygroscopicity, both SOAA and SOAB components are considered 100% hydrophilic, certainly overestimating SOA wet removal. Next improvements will involve mechanistic VOC organic gas schemes, specifically considering both hydrophobic and hydrophilic condensable species (Pun et al., 2003).

[3] *In-cloud aerosol precipitation scavenging*

In-cloud aerosol precipitation scavenging is modelled using an implicit approach based on precipitation data issued from ERA-40 reanalyses, with a distinction between convective and layer clouds (Jeuken et al., 2001). For liquid and ice layer clouds, removal rates are proportional to precipitation formation rates, the vertical profiles of which are calculated online (Sundquist et al., 1989; Heymsfield and Donner, 1990), with surface rainout (also from ERA-40 reanalyses) being an additional control variable. For convective clouds, removal rates are assumed proportional to convective updrafts (Jeuken et al., 2001) with 50% effective scavenging in shallow convection against 100% in deep convection. Particles not scavenged by these processes are assumed totally released in the atmosphere after evaporation.

Convective scavenging thus parametrized and tested for BC wet deposition in the Tropics appeared largely overestimated in ORISAM-TM4, with simulated values higher by a factor of 10. So, the previous first-order convective scavenging scheme in the TM2z model (Guelle et al., 1998), has been reintroduced into ORISAM-TM4, then leading to significant improvements in BC wet deposition in the Tropics.

[4] *Below-cloud aerosol precipitation scavenging*

Below-cloud aerosol scavenging is parameterized via the determination of collection efficiency functions (Slinn et al., 1977), which are bivariate functions of both aerosol and raindrop diameters. They simplify as monovariate functions only dependent on aerosol diameters (Slinn et al., 1977), with assumed lognormal rain drop distributions. For fine particles, this function smoothly varies with aerosol diameters. Therefore, in the tracer version with particles of mass diameters below 0.6 μm , a reference washout coefficient of 0.05 mm^{-1} was adopted (Dana and Hales, 1976).

2.3.4 Parametrization of dry deposition and sedimentation processes

Aerosol dry deposition parametrization in the TM4 dry deposition scheme has been already mentioned, with particle deposition velocities after Seinfeld and Pandis (1998). Dry deposition velocities are in the range 0.1 to 1 cm/s, in agreement with current observations.

Gravitational settling applied to all model levels, was expressed as the time for particles to fall 1km, ranging from 228yr for 0.02 μm diameter particles to 3.6days for 10 μm ones (Jacobson, 1999).

3 Emission inventories of carbonaceous aerosols

Our main focus here with ORISAM-TM4 being on carbonaceous aerosols, strong prerequisites on BC and OCp emissions are needed for OC modelling. These emissions are still hampered by severe uncertainties (Bond et al., 2004) resulting from large differences in the choice of emission factors. In the following, updates of BC and OCp emission inventories implemented in ORISAM-TM4 are detailed source-by-source.

3.1 Fossil fuel sources

Two major different approaches for deriving fossil fuel BC and OCp emission inventories are currently available, Cooke et al. (1999) and Bond et al. (2004), the main difference being in technology differentiations. Thus, Bond et al. consider for each fossil fuel a detailed list of combustion technologies with associated EF, while in Cooke et al., for each fuel, two parameters characterize the emissions: the sector of activity (domestic, industrial, traffic) and the national level of development based on GNB (with three classes: developed, semi-developed and developing countries).

For developed countries mostly and since about 1990, new technologies and new emission controls have made great strides, though not fully effectively applied. This, even stronger, applies to semi-developed and developing countries. Estimation of the part of uncontrolled emissions is at the origin of the largest differences between the

two approaches above, with higher estimated emissions for the major fuels (coal, diesel, peat, lignite, coke) in Cooke et al. As for controlled emissions, more account given in Bond et al. than in Cooke et al.

Clearly, harmonization between these two inventory types is required and is in progress, resulting in recent emission updatings in Cooke et al. at the global (Junker and Liousse, 2006) and at European scale (Guillaume and Liousse, 2006). At the global scale, this harmonization consists for instance in revised EF for traffic diesel, now being 5g/kg instead of 10g/kg for developing countries. Concerning Europe, this harmonization consists to introduce new technologies and emission controls, which are rapidly evolving in Europe, while keeping high EF values for uncontrolled emissions.

In the global simulations to follow, the new updated global inventory is used for the year 1997 while for Europe, particular sensitivity tests have been performed upon the different available European BC emission inventories through processing within the ORISAM-TM4 tracer version. For this purpose, the four following scenarios have been tested, listed from the least to the most uncontrolled emission inventories:

- S1 scenario, using Schaap et al. (2004) with BC emission inventory for the year 1995 derived from Bond et al.;
- S2 scenario, using the “low scenario” in Guillaume and Liousse (2006), with BC emission inventory based on Cooke et al. but enhanced using both new technologies and emission controls for the year 1995 too;
- S3 scenario, using the “high scenario” in Guillaume and Liousse (2006), similar to S2 though without any emission controls applied;
- S4 scenario, using the Junker and Liousse (2006) BC emission inventory for the year 1997.

Emission inventories in S1, S2 and S3 are built with 25kmx25km resolution against 1°x1° resolution for S4. They are then extrapolated to ORISAM-TM4 resolution and embedded in the global emission inventory of Junker and Liousse (2006).

Results of these sensitivity tests are reported in section 4.2.3, while S2 (the “low scenario”) is hereafter used as the reference scenario for all simulations.

3.2 Biomass burning

Updated biomass burning BC and OCp emissions from Liousse et al. (2004) were selected for ORISAM-TM4 simulations since two main differences on EF appear when compared to previous inventories. The first one is on the development of OCp emissions instead of total OC, OCp emissions being more suitable here since ORISAM-TM4 explicitly treats SOA formation with ensuing variable OCp/OC ratios. The second difference lies in OCp emission factors with separate values from aircraft and ground measurements. Aircraft measurements incorporate aged particles with SOA, less the case for ground measurements, mostly dealing with fresh OCp emissions (Liousse et al., 2004). Since using ORISAM-TM4 for SOA formation, OCp ground emissions were used here.

3.3 Other sources

Other emissions incorporated into ORISAM-TM4 are domestic (fuelwood, charcoal, animal wastes, ...) and agricultural biofuel combustion ones from Liousse et al. (1996).

3.4 Further characteristics of BC and OCp emission inventories

Further characteristics of these emissions in ORISAM-TM4 are described now, namely their seasonality, injection heights and initial size distributions, listed in table 3 for the first two ones.

Biofuel domestic combustion (fuelwood, charcoal and charcoal making) as well as savanna/forest/agricultural fires follow an imposed seasonal variation (Lioussé et al., 1996). Fossil fuel combustion (industrial, domestic other than biofuels and road traffic combustion) are not subject to seasonal variations, except domestic use of liquid fuels (diesel, heavy fuels) with the same seasonality as domestic biofuel combustion. Resulting emissions for August 2002 and January 2003 are displayed in figure 1, showing quite different patterns in particular over the African continent.

Emission injection heights displayed in table 3 refer to the highest injection altitudes (n). Additionally, the vertical distribution of injected emissions between the ground and these n -levels is as follows: 50% are injected at level n , 25% at level $n-1$, etc.. Levels 1 and 2 are attributed both half the rest of emissions (Lavoue et al., 2000).

The size distributions of emitted BC and OC particles, relying on measurements during the Escompte 2001 campaign (Cousin et al., 2005), are parametrized as two lognormal modes. Due to lack of knowledge on emitted particle sizes in each source category, the same distribution has been applied to all combustion sources. Emission mass distributions are mostly in a submicron (fine) mode (100% for BC and 60% for OCp), with a median diameter m of $0.23\mu\text{m}$ and a dispersion coefficient σ of 1.89. A second (coarse) mode ($m=2.5\mu\text{m}$ and $\sigma=2.02$) contains the rest of OCp.

Due to coarse TM4 horizontal resolution, the same partition as in Cooke et al. (1999) was introduced, initially with 80% / 20% for hydrophobic / hydrophilic BC (resp. 50% / 50% for OCp), these ratios then evolving in time.

4 Simulations and comparative tests against worldwide measurements

4.1 General overview

BC and OC being the target aerosol components, two model versions have been used: the full ORISAM-TM4 including SOA formation and sectional microphysics and a reduced tracer version. In the following, OC calculated with the full ORISAM-TM4 refers to the sum of OCp (primary OC) and SOAc, with a distinction in SOAc between the anthropogenic (SOAAc) and biogenic (SOABc) fractions. “c” indexes in “SOAc”, “SOAAc” and “SOABc” refer to quantities expressed in carbon mass. OC is also computed in the TM4 tracer version simulations, as primary OC multiplied by a constant empirical factor (1.25), which implies constant OCp/OC ratios. Both model versions were run from March 2002 to the end of August 2003, with 15-day spin up periods. Preliminary comparative tests were made between these model results and worldwide measurements at representative polar, temperate and tropical sites. Most generally, the tracer version appeared rather satisfactory for BC, but not for OC. For this latter, the full ORISAM-TM4 model was required to get more reliable comparisons between measurements and simulations.

4.2 Comparisons for BC

4.2.1 BC global distributions and budgets

[1] BC budgets

Modelled global yearly-averaged BC burdens (figure 2) of 170 Gg are in the range of previous estimates amounting to 130 Gg (Lioussé et al., 1996), 150-250 Gg (Cooke et al., 1999), 230 Gg (Jacobson et al., 2001b) and 120 Gg (Liu et al., 2005). Computed BC lifetimes, about 4.6 days, are also in the range of previous estimates. Differences with Lioussé et al. (1996) appear in BC emissions and deposition. Here, emissions reach 8400 Gg/yr, compared to 12300 Gg/yr in Lioussé et al. (1996), this difference being mainly due to tropical forest fires with emission factors (EF) lower by a factor 2 (cf. section 3). Dry deposition fluxes are 100 Gg/yr against 3000 Gg/yr in Lioussé et al. (1996), the deposition velocities being calculated here after Ganzeveld et al. (1998) as opposed to constant deposition velocities of 0.1 cm/s. Wet deposition is slightly lower, 8400 Gg/yr compared to 9300 Gg/yr.

[2] BC global distributions

The global BC surface concentrations for August 2002 (upper frame) and January 2003 (lower frame) are displayed in figure 3. These concentrations reflect both the location of major BC emission sources of different

origins (biomass burning, biofuels and fossil fuels) and also transboundary and transoceanic transport. Rather than proceeding to general comments on this figure 3, we concentrate on three particular major points in tropical areas. The first one concerns the interhemispheric seasonality of biomass burning over the African continent and its oceanic extent through emitted BC plumes. In January 2003 (dry season in the northern hemisphere), biomass burning in West and Central Africa generates a BC plume extending over the tropical Atlantic north of the Equator towards the south American continent, due to transport by the harmattan wind over the continent and the trade winds over the ocean. During this month, the high BC concentrations over South Africa (wet season there) are possibly mainly due to fossil fuels and biofuels (urban and industrial) emissions, over Johannesburg and the industrial Vaal triangle. On the opposite, in August 2002 (dry season in the southern hemisphere), biomass burning is mostly developed in southern Africa, which generates BC plumes largely extending both over the south Atlantic and Indian oceans, as can be seen in the upper frame in figure 3. Such situations are quite typical of summer/winter biomass burning emissions over Africa.

The second point to be underlined in figure 3 (upper frame) is about intense fires reported to affect Indonesia in August 2002: the resulting BC plume largely extends over south-east Asia, also reaching the north of Australia.

The third point is about the simulated extent of Indian pollution in January 2003 (winter monsoon) over the Indian Ocean and the Arabian sea, studied during INDOEX (Lelieveld et al., 2001).

Further detailed discussions could be made for other geographical areas, such as Europe, China, the American continent, at this stage out of our present scope.

4.2.2 Simulated BC compared to observations at background and remote sites

BC simulations with the tracer version were tested against worldwide background and remote site observations. There were only few differences in BC when compared to Liousse et al. (1996) in these model/measurements comparisons, just slightly higher concentrations due to reduced deposition not entirely compensated by slightly lower emissions. However, updated inventories in the TM4 tracer version, together with improved precipitation rates (in the ERA40 reanalyses) have brought major improvements at some stations, as discussed below.

[1] *Amsterdam Island and the U.S. IMPROVE network*

These comparisons are displayed at the remote Amsterdam Island station (figure 4) and at the background U.S. IMPROVE continental sites (figure 5). For BC at Amsterdam island, two vertical resolutions (9- and 19-levels) of the tracer version were tested against a set of monthly observations (minima and maxima values during the period 1991-1992-1993). The BC seasonal variations are well captured by the model, the highest resolution resulting in a doubling of the summer concentrations. In summer, the island is under the combined influence of the Mascarene subtropical anticyclone and biomass burning from southern Africa, pollutants from southern Africa being transported in thin layers better described in the highest TM4 vertical resolution. As for the North American IMPROVE network, there appears an overall satisfactory agreement between annually-averaged model results and measurements. In particular, there is no overall underestimation as in Liousse et al. (1996), due to improved precipitation rates in the ERA-40 reanalyses. However, there are some overestimations at a few stations, e.g. at Mount Rainier, Point Reyes, Acadia, Pinnacles. At most of these stations, the overestimation is attributable to large urban centres within the same grid cell.

[2] *Arctic Haze*

Arctic haze is a late winter/spring recurrent boundary layer phenomenon. This phenomenon clearly appears in figure 6 at Barrow (Alaska), particularly in March 2003 during the period of study. Also, this figure 6 illustrates the decisive improvement brought about in the boundary layer by the 19-level TM4 tracer version against the 9-level one. Arctic haze is due to the transport of European, Asian and North American pollution to boreal regions as can be seen in figure 7(a), occasionally enhancing BC concentrations over Greenland up to $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A typical vertical BC profile (Summit site, 72°N , 38.5°W) over the Arctic for March 2003 is shown in figure 7(b).

[3] *BC wet deposition*

Wet deposition is a major aerosol sink. Seasonal variations of precipitated BC at Enyele (Congo) and Lamto (Ivory Coast) are shown in figure 8. At both sites, the seasonal cycle is rather well captured by the model, with reduced BC amounts in April and October at Enyele and during the whole wet season in Western Africa at Lamto. At Enyele, the TM4 19-level version rather closely simulates the observed BC concentrations in rain, at the opposite of the 9-level one which clearly displays general overestimations. Figure 9 displays global

distributions of wet deposited BC (in $\mu\text{g/l}$) in January 2003 and August 2002. Marked collocation is observed between wet deposited BC and BC surface concentrations in figure 3. Also, the winter BC easterly flux from Africa to South America (cf. BC concentrations in section 4.2.1) is manifest in wet deposited BC. In summer, BC heavily precipitates over the Gulf of Guinea due to widespread biomass burning sources in southern Africa.

4.2.3 BC concentrations near their sources: a zoom over Europe

BC surface concentrations are tightly driven by emission sources at their close vicinity, for instance in Europe. Several emission inventories are currently available, quite different in their characteristics and underlying assumptions, reflecting the large uncertainties still present in the current state of the art in this domain. First, the sensitivity of the TM4 tracer version was tested to such different BC emission inventories with comparisons to seasonal European observations. Secondly, the best performing and latest updated inventory has been retained for further comparisons with higher temporal resolution data from the EC/OC campaign (1-day samples collected per week).

[1] *Sensitivity tests using different European BC emission inventories*

The four different European BC emission inventories in scenarios S1, S2, S3 and S4 described in section 3 were tested in four different ORISAM-TM4 simulations using the tracer version. S1, S2, S3 and S4 simulations were performed over the period March 2002-August 2003. Simulated BC concentrations were then compared to a review of experimental BC data quoted in Solmon et al. (2005). Scatter plot diagrams between simulated and observed BC were drawn, rather similar for the summer and winter periods: these diagrams are thus displayed in figure 10 only for the summer 2002. Though an important factor of dispersion is inherently due to coarse ($3^\circ \times 2^\circ$) model resolution resulting in low correlation coefficients, the relative quality of model results is given by the proximity of regression line slope to 1. In figure 10, S2 scenario (regression line slope near 0.8) clearly appears as the best performing of all four scenarios. For S3 and S4 scenarios (regression line slope near 0.5), with large uncontrolled emission proportions in the inventories, the model overestimates the observed BC concentrations by a factor of two, slightly higher but still in general agreement with the results of processing of Cooke et al.'s (1999) emissions using the RegCM model over Europe (Solmon et al., 2005). As for S1 (regression line slope near 1.6), with lower uncontrolled emission proportions, severe underestimations reach as much as 70%, confirming previous results of S1 emission processing by LOTOS model over Europe (Schaap et al., 2004). With higher uncontrolled emissions than S1 but also integrating more detailed controlled emissions than S3 and S4, simulated and observed BC concentrations in S2 scenario much more agree, with only 20% underestimation. These results clearly show better agreement when considering in BC inventories a high fraction of uncontrolled emissions, even though in Europe anti-pollution norms are (at least partially) applied to particle emissions.

[2] *One-day samples weekly collected during the EC-OC campaign*

Finer time resolution data for comparisons between modelled and measured BC concentrations were collected during the EC/OC Campaign (Kahnert, 2002) of the Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air pollutants in Europe (EMEP program). One-day samples per week have been collected during the period from July 2002 to July 2003, simultaneously at nine cities of the EMEP network. Comparisons with modelled BC concentrations at five cities are shown in figure 11. The model correctly reproduces average values (not the peaks) at Aspvreten, Braganca and Ispra and their evolution in time, though stronger seasonality is found at Ispra in the observations than in modelled concentrations. At Kollumerwaard and Virolahti, the model overestimates BC concentrations, due both to coarse horizontal model resolution (especially in the Netherlands densely packed urban network) and slightly too high emissions in Northern Europe (Scandinavia, Germany, Netherlands) in the Guillaume and Liousse's (2006) BC low scenario.

4.3 Simulated vs. observed OC using the full ORISAM-TM4 model

4.3.1 Overview over OC

[1] *OC burdens*

Few global models deal with primary and secondary organic aerosols, particularly with a discrimination between anthropogenic and biogenic SOA. Available global OC budgets and lifetimes in literature and the present one are displayed in table 4. For the secondary fraction, a comparison is made with SOA implemented within TM3

(Tsigaridis and Kanakidou, 2003). Among the different cases simulated by these latter authors, their case S2 has the closest assumptions to those in ORISAM-TM4. This comparison lets appear higher SOABc and SOAAc in TM4, possibly due to the main difference between these two models, namely the additional feature in ORISAM-TM4 of size-distributed SOA. In TM3, evidence was found of a dominant biogenic origin for SOAc, confirmed here with 500 Gg for biogenic against 50 Gg for anthropogenic SOAc. Likely, reevaluation of these estimates, with more detailed SOA anthropogenic precursors (e.g. long-chain alkanes) would still be necessary, since underestimations have been found for instance between modelled and measured results in the urban/industrial area near Marseilles (France) (Cousin et al., 2005). More generally, such effects on SOA formation could impact continental budgets, due to the growth of large urban/industrial sites. As for total OC, comparisons are made here with a set of three references: Liousse et al. (1996), Jacobson (2001) and Liu et al. (2005). These authors use an OM-tracer model where OM is organic matter, with OM burdens being related to OC ones by a 1.3 multiplication factor (Liousse et al., 1996) accounting for H/C ratios. OC burdens from these authors have similar values (736-738 Gg), since they use only slightly different transport schemes processing the same OM emission inventory, after Liousse et al. (1996) for biomass burning and after Cooke et al. (1999) for fossil fuels sources. They show higher values than OC burdens here with OC-tracer (588 Gg) due to significantly lower emissions in the inventory used here (cf. section 3). OC burdens in ORISAM-TM4 (1020 Gg) are higher than OC-tracer burdens, due to a higher part of SOA in total OC, OC-tracer being invariably given by $OC=1.25*OCp$ while in ORISAM-TM4, OC is allowed to vary.

[2] *Global distributions of OCp and SOAc*

Global distributions of OCp, of the anthropogenic (SOAAc) and biogenic (SOABc) fractions of secondary OC for August 2002 are displayed in figure 12. High OCp values are observed over Central Europe and Asia (China and India), as well as over the tropics (intense forest and savanna fires in Amazonia, in southern Africa and in Indonesia). Interestingly, in West Africa, August maxima SOABc values are not strictly collocated with the vegetation cover but somewhat advected by southern fluxes towards the ITCZ (then located near 20°N). High SOAc values are found in the latitude range 0°-5°N, with model predicted SOAAc about 10 times lower than SOABc.

[3] *OC modelling improvements due to ORISAM*

One new major improvement due to ORISAM implementation in TM4 is in the seasonal variations of the ratios OCp/OC shown in figure 13, for August 2002 and January 2003. With OCp/OC values in the range 0.35-1, global averaged OCp/OC ratios are about 0.45 in August 2002 and 0.55 in January 2003, in close agreement with previously reported SOA/OC ratios (Fuzzi et al., 2005). Now turning to hemispheric differences, OCp predominates in summer in the southern hemisphere (less active photochemistry) whereas in winter, OCp is predominant in the northern hemisphere. More precisely, in summer high OCp/OC ratios (about 0.8) are found in August 2002 in the southern hemisphere (mainly due to intense OCp emissions by savannas and forests fires), in Asia (China and India) and in Central Europe. On the opposite, over areas strongly emitting biogenic SOA (North America, Africa south of the ITCZ) and over the oceans (Atlantic, Mediterranean sea and West Pacific), summer OCp/OC ratios are most often below 0.4. In winter, VOC photochemistry being less active and OCp enhanced (domestic heating), OCp/OC ratios are mostly above 0.8 in the northern hemisphere, especially over Europe. In the southern hemisphere, biogenic VOC emissions strongly enhance SOABc, thus decreasing OCp/OC ratios. These seasonal interhemispheric inversions are particularly clear over Africa in figure 13. These results are hampered by large uncertainties in OCp emissions and also on SOA formation, due to still poor knowledge on the anthropogenic and biogenic species involved in successive VOC oxidation steps leading to condensable products and their aerosol yield values, in particular for long-chain alkanes, not yet considered here. Moreover, an important issue concerns anthropogenic VOC emissions from biomass burning used here, with emission factors (Andreae and Merlet, 2001) issued from aircraft measurements ("aged" particles) underestimated since not near fresh ground sources (some SOA formation already happened). On-going research is still in progress.

4.3.2 OC at background and remote sites

In aerosol models with no SOA formation (e.g. the TM4-tracer version), OC as a tracer is usually estimated as $1.25*OCp$. Comparisons between annual OC observations and OC both simulated as a tracer with TM4-tracer and simulated with the full aerosol ORISAM-TM4 are shown in figure 14 at the stations of the IMPROVE network. OC as a tracer clearly underestimates the observations by an average factor of 4 at all stations, whereas

OC from ORISAM-TM4 more closely agrees with the observations, with 5% differences only. This latter model predicts large SOA fractions (86%) at most stations, the higher fractions being in the Northern and Central Rockies. Some few overestimations appear, particularly at coastal sites and over the Colorado plateau, while underestimates are mostly found at eastern U.S. sites. This model predicts largely predominant fractions of biogenic SOA (80% on average at all sites), though with the restriction of some anthropogenic VOC precursors missing.

4.3.3 OC near their sources (European zoom)

[1] *OC seasonal averages*

OCp emissions and SOA formation are two basic ingredients in total OC, observed and modelled, both subject to several limitations. First, OC observations cannot discriminate between primary and secondary OC, an advantage for OC modelling which allows such a distinction. A second limitation is in high uncertainties in OCp emissions. A third one is in SOA modelling, still hampered by lack of knowledge on anthropogenic and biogenic precursors and their reaction pathways. However, in spite of these limitations, comparisons were made over Europe, an intense OC source region, between modelled and observed concentrations (figure 15), these latter based on a review of experimental OC data by Solmon et al. (2005). The same stations have been selected in winter and in summer covering the whole European continent, ordered in figure 15 from west to east. Two stations (Krvavec near Ljubljana and K-pusztá in Hungary) display singular overestimated modelled values, not further considered. Clearly, a difference appears at all other stations between summer and winter simulations, due to enhanced SOA formation in summer by photochemistry: this explains the largest difference then between OC-tracer below OC issued from ORISAM-TM4. Also, though this difference is much smaller in winter, one then observes slightly higher values in OC-tracer (invariably $1.25 \cdot \text{OCp}$) against OC from the full ORISAM-TM4. In these comparisons between simulations and measurements, a discrimination has to be made between winter (figure 15a) and summer (figure 15b). In winter, as already quoted, there is only a slight difference between OC-tracer and the full-ORISAM OC and rather close proximity to observations. For instance, modelled OC averaged all over European sites amounts up to $1.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for ORISAM-TM4, $1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for OC-tracer, against observed $1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Now turning to summer 2003 (figure 15b), the behaviour of both simulations vs. observations is more complex and contrasted over Europe than over mostly background stations of the IMPROVE network (figure 14), in particular due, as already the case for BC, to closer proximity between sources and measurement sites. Three different behaviours can thus be depicted. First, the stations where ORISAM-TM4 satisfactorily simulates observed OC at the difference of OC-tracer: this is the case at Anadia, Marseilles, Paris, Milan, Florence and Finokalia. Secondly, stations where OC-tracer more favourably compares to observations than the full ORISAM, such as Areao, Basel, Ispra, Bologne possibly mainly due to too enhanced biogenic SOA formation in ORISAM-TM4. Thirdly, stations such as Mace Head, Chaumont, Birkenes, where even the OC-tracer is unsatisfactory, pointing out to overestimated local emissions. This latter situation was already pointed out in the comparisons between BC simulations and measurements. In such a complex domain as Europe with close proximity between sources and stations, these different behaviours highlight the advantage of using the full ORISAM model (with SOA formation), but also the limitations due to the needs for still improved detailed emission inventories together with improved knowledge on VOC precursors and SOA formation.

[2] *Weekly collected 1-day samples (EC-OC campaign)*

Finally, figure 16 shows OC modelled (using both TM4-tracer and the full ORISAM-TM4) and measurement comparisons during the EC/OC Campaign, restricted to August 2002 and January 2003 at four representative EMEP stations (Virolahti (FI), Ispra (IT), Kollumerwaard (NL) and Braganca (PT)). In this figure 16, as previously the case for BC (figure 11), week-to-week measurements at these sites are generally rather favourably captured, both by the OC-tracer and by the full-ORISAM-TM4. In summer (figure 16b), the advantage of this latter against OC-tracer appears in the correctly modelled relative contributions of SOA to OC, except at Kollumerwaard (NL) where OC overestimation is likely related to OCp emissions. In winter (figure 16a), quite large measured OC values (even higher than in summer) appear at Ispra and Braganca. This experimental “cold OC” still remains unexplained, before comparisons with modelled values.

4.4 Size distributions of carbonaceous aerosols

Simulated aerosol size distributions have been reported for inorganic species, but only few studies deal with carbonaceous aerosols: here, this is one of the few attempts at global sectional modelling of carbonaceous

aerosols, involving BC, OCp and SOA formation. Lack of data most generally hampers systematic model to measurements comparisons, though some experimental data appear to be available. As a preliminary modelling result, figure 17 displays yearly-averaged size differentiated aerosol burdens (in GgC) at the global scale (figure 17a) and over Europe (figure 17b). The three following components are discriminated: BC, OCp, SOAc. ORISAM-TM4 predicts primary (BC and OCp) particle ratios respectively about 39% (global scale), and 48% (Europe) against total carbonaceous aerosol mass, mostly due to less biogenic SOA formation in Europe. Now, when scrutinizing at detailed chemical speciation between bins, two salient features appear. First, both at global scale and over Europe, SOA formation occurs at small sizes (e.g. below 0.9 μm) while OCp particles are spreaded more uniformly in the range 0.2-5 μm . Secondly, OCp/BC ratios are higher at the global scale than in Europe due to different predominant emission combustion types, fossil fuels in Europe and vegetation fires globally (Guillaume and Liousse, 2006; Junker and Liousse, 2006). Further simulations and measurements are still required.

5 Conclusions and Prospects

A new global aerosol model is presented, coupling the sectional aerosol model ORISAM to the CTM TM4. Due adaptations for this implementation have been detailed, before focusing upon aerosol components, BC, OCp and SOA formation. In close connection with this focus, new updated BC and OCp fossil fuel emission inventories for Europe and at the global scale have been tested in the model. In particular, processing European emission inventory with more realistic fractional controlled / uncontrolled emission scenarios in the ORISAM-TM4 tracer version has resulted in better agreement between model results and observations. Due to different predominant carbonaceous aerosol emission sources, BC/OCp ratios modelled by ORISAM-TM4 (figure 17) are higher in Europe than at the global scale. Whenever SOA formation is active (e.g. in summer), the full ORISAM-TM4 model significantly improves the TM4-tracer results. Such formation displays large variations, between 5% and 65% of the total aerosol mass, strongly dependent on location and season: as shown in figure 13, ORISAM-TM4 allows to get rid of the constraint of imposed OCp/OC ratios sometimes used in global aerosol models, thus quantifying the variable relative importance of secondary organics. Also, comparison in figure 17 between global and European size-segregated organic species further highlights the regional differences on carbonaceous aerosols. At this stage, several prospects can be considered. To quote just a few, VOC precursors, their transformations and aerosol yields are still a key domain with several particular issues, such as the role of isoprene and detailed classes of anthropogenic VOC precursors (e.g. long-chain alkanes/alkenes) in SOA formation. Also, coupling between inorganics and organics within internally mixed aerosols have to be developed for improving hygroscopic (e.g. ageing effect) and radiative aerosol properties, together, most generally, with aerosol-cloud interactions. Of course, regular emission inventory updating remains a basic recurrent need, together with extensive chemically speciated size-differentiated aerosol measurements.

References

- Adams P.J. and Seinfeld J.H., 2002. Predicting global aerosol size distributions in general circulation models. *J. Geophys. Res.* **107** (D19), 4370, 10.1029/2001JD001010.
- Adams P.J., Seinfeld J.H. and Koch D.M. 1999. Global concentrations of tropospheric sulphate, nitrate and ammonium aerosol simulated in a GCM, *Journal of Geophysical Research.* **104**, 13791-13823.
- Bessagnet B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honoré C., Liousse C., Rouil L. 2002. Aerosol modelling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.* **38**, 2803-2817.
- Binkowski F. S. and Shankar U. 1995.: The regional particulate matter model – 1. Model description and preliminary results. *Journal of Geophysical Research.* **100**, 26191-26209.
- Bond T.C. and Sun H. 2005. Can Reducing Black Carbon Emissions Counteract Global Warming? . *Environmental Science and Technology.* **39**, 5921-5926.
- Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F., Nelson S.M., Woo J.-H., Klimont Z. 2004. A Technology-Based Global Inventory of Black and Organic Carbon Emissions from Combustion. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D14203, doi:10.1029/2003JD003697.
- Cachier H. 1998. Carbonaceous combustion aerosols. In : Atmospheric particles by Harrison R.M. and Van Grieken R. (ed. John Wiley and Sons Ltd, New York). 295-348.
- Chin M., Jacob D. J., Gardner G. M., Foreman-Fowler M. S., Spiro P. A. and Savoie D. L. 1996. A global three-dimensional model of tropospheric sulphate. *Journal of Geophysical Research.* **101**, 18667-18690.
- Cooke W. F., Liousse C., Cachier H. and Feichter J. 1999. Construction of a 1°x1° fossil-fuel emission dataset for carbonaceous aerosol and implementation en the ECHAM4 model. *Journal of Geophysical Research.* **104**, 22137-22162.
- Cooke W. F., Ramaswamy V. and Kasibhatla P. 2002. A general circulation model study of the global carbonaceous aerosol distribution. *Journal of Geophysical Research.*, **107**(D16), 10.1029/2001JD001274.
- Cousin F., Liousse C., Cachier H., Bessagnet B., Guillaume B. and Rosset R. 2005. Aerosol modelling and validation during Escompte 2001, *Atmos. Env.* **39** (8), 1539-1550.
- Dana M.T. and Hales J.M. 1976. Statistical aspects of the washout of polydispers aerosols., *Atmos. Environ.*, 45-50.
- Dentener F.J. and Crutzen P.J. 1994. A global 3D model of the ammonia cycle. *J. Atmos. Chem.* **19**, 331-369.
- Dusek U., Frank G.P., Hildebrandt L., Curtius J., Schneider J., Walter S., Chand D., Drewnick F., Hings S., Jung D., Borrmann S. and Andreae M.O. 2006. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol properties. *Science.* **312**, 1375-1378.
- Ervens B., Feingold G., Frost G.J., Kreidenweis S.M. 2004. A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1/ Chemical pathways and speciated organic mass production. *J. Geophys. Res.* **109**, D15205.
- Fuzzi S., Andreae M.O., Huebert B.J., Kulmala M., Bond T.C., Boy M., Doherty S.J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V- M., Lohmann U., Russell L.M. and Poeschl U. 2005. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate and global change, *Atmos. Chem.. Phys. Discuss.* **5**, 11729-11780.
- Ganzeveld L., Lelieveld J. and Roelofs G.-J. 1998. A dry deposition parameterization for sulfur oxides in a chemistry and general circulation model. *Journal of Geophysical Research.* **103**, 5679-5694.

- Gelbard F., Tambour, Y. and Seinfeld, J.H. 1980. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Sci.* **76**, 541-556.
- Griffin R. J., Dabdub D. and Seinfeld J. H.. 2002. Secondary organic aerosol: 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research.* **107** (D17), 4332.
- Guelle W., Balkanski Y., Dibb J., Schulz M. and Dulac F. 1998. Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2, Influence of the scavenging scheme on ²¹⁰Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition. *Journal of Geophysical Research.* **103**, 38875-28891.
- Guillaume B. and Lioussé C. 2006. Development of carbonaceous aerosol emission inventories from fossil fuel over Europe at continental scale with focus on traffic at national and regional scales. *ADEME (French Ministry of Environment and Sustainable Development) Report. Project 0262050.*
- Haywood J.M., Roberts D.L. Slingo A., Edwards J.M. and Shine K.P. 1997. General circulation model calculations of the direct radiative forcing by anthropogenic sulphate and fossil-fuel soot aerosol. *J.Clim.* **10**, 1562-1577.
- Heald C. L., Jacob D. J., Park R. J., Russell L. M., Huebert B. J., Seinfeld J. H., Liao H., and Weber R. J. 2005, A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L18809, doi:10.1029/2005GL023831.
- Heintzenberg, J., Charlson R. J., Clarke A. D., Lioussé C., Ramaswamy V., Shine K. P., Wendisch M. and Helas G. 1997. Measurements and modelling of aerosol single-scattering albedo: Progress, problems and prospects. *Beitr. Phys. Atmos.* **70**, 249-263.
- Hertel O., Berkowicz R., Christensen J. and Hov O. 1993. Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models. *Atmos. Environ.* **27A**, 2591-2611.
- Heymsfield A.J. and Donner L.J. 1990. A scheme for parameterizing ice-cloud water content in general circulation models. *J. Atmos. Sci.* **47**, 1865-1877.
- Houweling S., Dentener F. and Lelieveld J. 1998. The impact of non-methane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research.* **103**, 10673-10696.
- Jacob D. J. 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* **34**, 2131-215.
- Jacobson M.Z. 1999. Fundamentals of aerosol modelling. *Cambridge University Press.* 526-537.
- Jacobson M.Z. 2001(a). GATOR-GCMM: A global- through urban-scale air pollution and weather forecast model, 1. Model design and treatment of subgrid soil, vegetation, roads, rooftops, water, sea ice and snow. *Journal of Geophysical Research.* **106**, 5385-5402.
- Jacobson, M. Z. 2001(b). Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols. *J. Geophys. Res.* **106**, 1551-1568.
- Jacobson M.Z. 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research.* **107**, (D19). 4410.
- Jacobson M.Z. 2005. A solution to the problem of non-equilibrium acid/base gas-particle transfer at long time step. *Aerosol Sci. & Tech.* **39**, 92-103.
- Jeuken A., Veeffkind J. P., Dentener F., Metzger S. and Gonzalez C. R. 2001. Simulation of the aerosol optical depth over Europe for August 1007 and a comparison with observations. *Journal of Geophysical Research.* **106**, 28295-28311.
- Junker C. and Lioussé C. 2006. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **6**, 4897-4927.

- Kahnert E. 2002. Measurements of particulate matter. *Status report 2002, EMEP/ CCC-Report 4.* (<http://www.nilu.no/projects/CCC/onlinedata/pm/index.html>)
- Kulmala M., Laaksonen A. and Pirjola L. 1998. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research.* **103**, 8301-8308.
- Lack D. A., Tie X. X., Bofinger N. D., Wiegand A. N. and Madronich S. 2004. Seasonal variability of secondary organic aerosol: A global modelling study. *Journal of Geophysical Research.* **109** (D03203).
- Lavoue D., Liousse C., Cachier H., Stocks B. J. and J. G. Goldammer. 2000. Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wild-fires at northern latitudes. *Journal of Geophysical Research.* **105**, 26,871-26,890.
- Lelieveld et al. 2001. The Indian ocean experiment: widespread air pollution from South and Southeast Asia. *Science.* **291**, 1031-1036.
- Lim H.J., Carlton A.G. and Turpin B.J. 2005. Isoprene forms Secondary Organic Aerosol through Cloud Processing: Model Simulations. *Environ. Sci. Technol.* **39**,4441-4446.
- Liousse C., Penner J. E., Chuang C., Walton J. J., Eddleman H. and Cachier H. 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research.* **105**, 26871-26890.
- Liousse C., Andreae M. O., Artaxo P., Barbosa P., Cachier H., Grégoire J. M., Hobbs P., Lavoué D., Mouillot F., Penner J., Scholes M. 2004. Deriving Global Quantitative Estimates for Spatial and Temporal Distributions of Biomass Burning Emissions, In: Emissions of Atmospheric Trace Compounds, ed: Granier C., Artaxo P. and Reeves C., 544, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Liousse C., Michel C., Bessagnet B., Cachier H. and Rosset R. 2005. 0D-Modelling of Carbonaceous Aerosols over Greater Paris focusing on the organic particle formation, *J. Atmos. Chem.* **51** (2), 207-221.
- Liu X., J.E. Penner, and M. Herzog. 2005. Global modeling of aerosol dynamics: Model description, evaluation, and interactions between sulfate and nonsulfate aerosols. *J.Geophys.Res.* **110**, D18206, doi:10.1029/2004JD005674.
- Lohmann U., Feichter J., Chuang C. C. and Penner J. E.. 1999. Predicting the number of cloud droplets in the ECHAM-GCM. *Journal of Geophysical Research.* **104**, 9169-9198.
- Martin-Reviejo M. and Wirtz K. 2005. Is benzene a precursor for Secondary Organic Aerosol?. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1045-1054.
- Ming, Y., V. Ramaswamy, Leo J. Donner, and Phillips V.T.J. 2006. A new parameterization of cloud droplet activation applicable to general circulation models. *Journal of the Atmospheric Sciences.* **63**(4), 1348-1356.
- Moucheron and Milford. 1996. Development and testing of a process model for secondary organic aerosols, *Report of Air and Waste Management Association, Nashville.*
- Nenes A, Pandis S.N. and Pilinis C. 1998. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochem.* **4**, 123-152.
- Odum J.R., Hoffman T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C., and Seinfeld J.H. 1996. Gas-Particle partitioning and secondary aerosol yield. *Env. Sci. & Tech.* **30**, 2580-2585.
- Olivier, J., Peters J., Granier C., Petron G., Müller J.-F., Wallens S. 2003. Present and future surface emissions of atmospheric compounds. *POET report #2, EU project EVK2-1999-00011.*
- Olivier, J.G.J., Bouwman A.F., Berdowski J.J.M., Veldt C., Bloos J.P.J., Visschedijk A.J.H., van der Maas C.W.M., Zandveld P.Y.J. 1999. Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1°x1° degrees. *Environ. Sci. Policy.* **2**, 241-263.

- Olson J. S., Watts J. and Allison L. 1983. Carbon in live vegetation of major world ecosystems. *W-7405-ENG-26*, U.S. Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory.
- Pandis S.N., Harley R.A., Cass G.R. and Seinfeld J.H. 1992. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmos. Environ.* **26A**, 2269-2282.
- Penner J.E., R.E. Dickinson and C.A. O'Neill. 1992. Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget. *Science*. **256**, 1432-1433.
- Pilinis C., Capaldo K., Nenes A. and Pandis S. N. 2000. MADM – A new multicomponent aerosol dynamics model. *Aerosol Sci. Tech.* **32**, 482-502.
- Pöschl U., Letzel T., Schauer C. and Niessner R. 2001. Interaction of ozone and water vapour with spark discharge soot aerosol coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation and atmospheric implications. *J. Phys. Chem.A.* **105**, 4029-4041.
- Pun B.K., Griffin R. J., Seigneur C., and Seinfeld J. H. 2002. Secondary organic aerosol: 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research*. **107 (D17)**, 4332, doi: 10.1029/2001JD000541.
- Pun B.K., Wu S.-Y., Seigneur C., Seinfeld J.H., Griffin R.J and Pandis S.N. 2003. Uncertainties in modelling secondary organic aerosols : three-dimensional modelling studies on Nashville/Tennessee, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3647-3661.
- Pun B. K., Seigneur C., Vijayaraghavan K., Wu S., Chen S., Knipping E.M., and Kumar N. 2006. Modeling regional haze in the BRAVO study using CMAQ-MADRID: 1. Model evaluation. *J. Geophys. Res.* **111**, D06302, doi:10.1029/2004JD005608.
- Riemer N., Vogel H. and Vogel B. 2004. Soot ageing time scales in polluted regions during day and night. *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1885-1893.
- Rodriguez M.A. and Dabdub D. 2004. IMAGE-SCAPE2: A modelling study of size- and chemically resolved aerosol thermodynamics in a global chemical transport model. *Journal of Geophysical Research*. **109**, D02203, doi:10.1029/2003JD003639.
- Russell G.L. and Lerner J.A. 1981. A new finite-differencing scheme for the tracer transport equations, *J. Applied Met.* **20**, 1483-1498.
- Schaap M., Denier Van Der Gon H. A. C., Dentener F. J., Visschedijk A. J. H., Van Loon M., M. ten Brink H., Putaud J.-P., Guillaume B., Liousse C. and Builtjes P. J. H. 2004. Anthropogenic black carbon and fine aerosol distribution over Europe, *J. Geophys. Res.*, **109**, D18207. doi: 10.1029/2003JD004330.
- Seinfeld J. H. and Pandis S. N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics* (ed: John Wiley and Sons).
- Slinn W.G.N. 1977. Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water, Air, Soil Pollut.* **7**, 513-543.
- Solmon F., Giorgi F. and Liousse C. 2006. Development of a regional anthropogenic aerosol model for climate studies: Application and validation over a European/African domain. *Tellus* **58B**, 51-72.
- Spracklen D.V., Pringle K.J., Carslaw K.S., Chipperfield M.P. and Mann G.W. 2005. A global off-line model of size-resolved aerosol microphysics: I. Model development and prediction of aerosol properties. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **5**, 179-215.
- Stier P., Feichter J., Kinne S., Vignati E., Wilson J., Ganzeveld L., Tegen I., Balkanski Y., Schulz M. and Boucher O. 2004. The aerosol-climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **4**, 5551-5623.

- Sundquist H., Berge E. and Kristjansson J.E. 1989. Condensation and cloud parameterization studies with a mesoscale numerical prediction model. *Mon. Wea. Rev.* **117**, 1641-1657.
- Tegen I. and Lacis A. A. 1996. Modelling the particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *Journal of Geophysical Research.* **101**, 19237-19244.
- Tsigaridis K. and Kanakidou M. 2003. Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: sensitivity analysis. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 1849-1869.
- Tsigaridis K., Lathière J., Kanakidou M., Hauglustaine D.A. 2005. Naturally driven variability in the global secondary organic aerosol over a decade. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 1891-1904.
- Van Velthoven P.F.J. and Kelder H. 1996. Estimates of Stratosphere-Troposphere Exchange: Sensitivity to model formulation and horizontal resolution. *Journal of Geophysical Research.* **101**, 1429-1434.
- Vignati E., Wilson J. and Stier P. 2004. M7: An efficient size-resolved aerosol microphysics module for large-scale aerosol transport models, *J. Geophys. Res.* **109** (D22202), doi:10.1029/2003JD004485.
- Warren D.R. and Seinfeld J.H. 1985. Simulations of aerosol size-distribution evolution in systems with simultaneous nucleation, condensation and coagulation. *Aerosol Sci. & Tech.* **4**, 31-43.
- Wesely M. L. and Hicks B. B. 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmos. Environ.* **34**, 2261-2282.
- Wexler A.S. and Seinfeld J.H. 1990. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmos. Environ.* **24A**, 1231-1246.
- Wexler A. S., Lurmann F. W. and Seinfeld J. H. 1994. Modeling urban and regional aerosols, 1, Model development. *Atmos. Environ.* **28**, 531-546.
- Zhang Y., Pun B., Vijayaraghavan K. and coauthors. 2004. Development and application of the Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization, and Dissolution (MADRID), *J. Geophys. Res.* **109** (D01202), doi: 10.1029/2003JD003501.

Tables

Table 1–Additional reactions in ORISAM-TM4 to Houweling’s CBM4 modified scheme

Anthropogenic and biogenic reactions with new products *	Rate constants (in cm ³ /molec/s) *	Aerosol yields (molec/molec)**
TOL + OH -> a2 * SOAA + ...	$1.81 \cdot 10^{-12} \exp(-355./T)$	a2=0.07
XYL+OH -> a3 * SOAA + ...	$7.3 \cdot 10^{-12} \exp(-355./T)$	a3=0.05
TERP + OH -> b1 * SOAB + ...	$1.21 \cdot 10^{-11} \exp(-444./T)$	b1=0.12

* Hertel et al (1997), ** Tsigaridis and Kanakidou (2003)

Table 2 –Parametrization of activated aerosol mass fractions (Zhang et al., 2004)

Particle size range (mass-distribution diameters in μm)	Activated mass fraction (in %)
<u>Case 1: Over 6 bins in the range 0.04 μm - 10 μm</u>	
Dp> 0.35μm	100
0.1 μm<Dp≤0.35μm	50
Dp≤0.1μm	0
<u>Case 2 (2 to 5 bins)</u>	
Dp>2.5μm	100
Dp ≤ 2.5μm	80
<u>Case 3 (tracer version)</u>	
Dp ≈ 0.6 μm	80

Table 3 – Global yearly-averaged BC (resp. OCp) emissions

Source type	Injection height	Seasonality	BC emissions (resp. OCp) (in TgC/yr)
Fossil fuels (except Europe) (all types*)	< 200m	no (except for domestic fuel-use, monthly variations)	3.19 – 4.
Fossil fuels in European window (all types*)	< 200m	no (except for domestic fuel-use, monthly variations)	0.58 – 1.
Domestic biofuel combustion	< 200m	yes (monthly)	0.73 – 2.23
Agricultural fires	Temperate latitudes <4000m, Other <200m	yes (monthly)	0.52 – 2.11
Forest and savanna fires in the Tropics	< 1000m	yes (monthly)	2.49 – 18.33

Table 4 - Global OC yearly-averaged burdens

OC	Global burden in Gg yr average (and lifetime in days) here	Global burden in Gg yr average (and lifetime in days)	Source
Total OC-tracer	588 (4.5d)	736-738 (3.2d)	Liousse et al. (1996), Jacobson (2001), Liu et al. (2005)
Total ORISAM-TM4 OC	1020 (3.9d)		
Primary OC (OCp)	470 (4.5d)		
Anthropogenic SOAc	50 (3d)	24.6*	Tsigaridis and Kanakidou (2003)
Biogenic SOAc	500 (2.9d)	370*	Tsigaridis and Kanakidou (2003)

* Burdens from case S2 in Tsigaridis and Kanakidou (2003)

Figure captions

Figure 1 – BC emissions for January 2003 and August 2002 (resp. lower and upper frames)

Figure 2 – Simulated BC global budgets

Figure 3-Global simulated BC surface concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in August 2002 and January 2003

Figure 4 – Seasonal variations of modelled BC concentrations at Amsterdam island (April 2002 to August 2003) vs. observed minima and maxima in 1991, 1992, 1993 – Vertical resolution in TM4 increased from 9 to 19 levels

Figure 5 – Measured (yearly-averaged over the period 1988-1991) vs. modelled BC surface yearly-averaged concentrations (in ng/m^3) in the IMPROVE network (U.S. stations ordered from West to East)

Figure 6 – Simulated BC concentrations at Barrow (April 2002 to August 2003) compared to climatological data (Bodhaine, 1995) – Vertical resolution in TM4 increased from 9 to 19 levels

Figure 7 – a) Global distributions of BC surface concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in March 2003, b) Typical vertical BC profile in the Arctic region (Summit -72°N, 38.5°W) in March 2003

Figure 8 – a) Seasonal variations of BC concentrations in precipitation (in $\mu\text{g}/\text{l}$) at: a) Enyele (Congo), b) Lamto (Ivory Coast) - Vertical resolution in TM4 increased from 9 to 19 levels

Figure 9 – Global simulated distribution of wet deposited BC (in $\mu\text{g}/\text{l}$) in August 2002 and January 2003 (resp. upper and lower frames)

Figure 10 – Scatter plot diagrams of modelled vs. observed BC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) for summer 2002 in the a) S1, b) S2, c) S3 and d) S4 simulations

Figure 11 – BC concentrations from 1-day samples collected weekly at selected EMEP stations during the EC/OC campaign (July 2002-July 2003)

Figure 12 – Global distributions in August 2002 of: a) OCp (upper frame), b) SOAAc (left lower frame); c) SOABc (right lower frame)

Figure 13 - OCp/OCtot ratios in August 2002 and January 2003

Figure 14 – Yearly-averaged OC observations in the IMPROVE network compared to modelled OC (both by TM4-tracer and the full ORISAM-TM4)

Figure 15 – Seasonal averages of OC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), measured and modelled (both by TM4-tracer and by full ORISAM-TM4): a) in winter, b) in summer

Figure 16 – OC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) from 1-day samples weekly-collected during EC/OC campaign at four different EMEP stations: (Virolahti (FI17), Ispra (IT04), Kollumerwaard (NL09) and Braganca (PT01)): a) in winter, b) in summer

Figure 17 – Yearly-averaged burdens (in Gg) of size-differentiated carbonaceous aerosols a) at global scale, b) over Europe

Figures

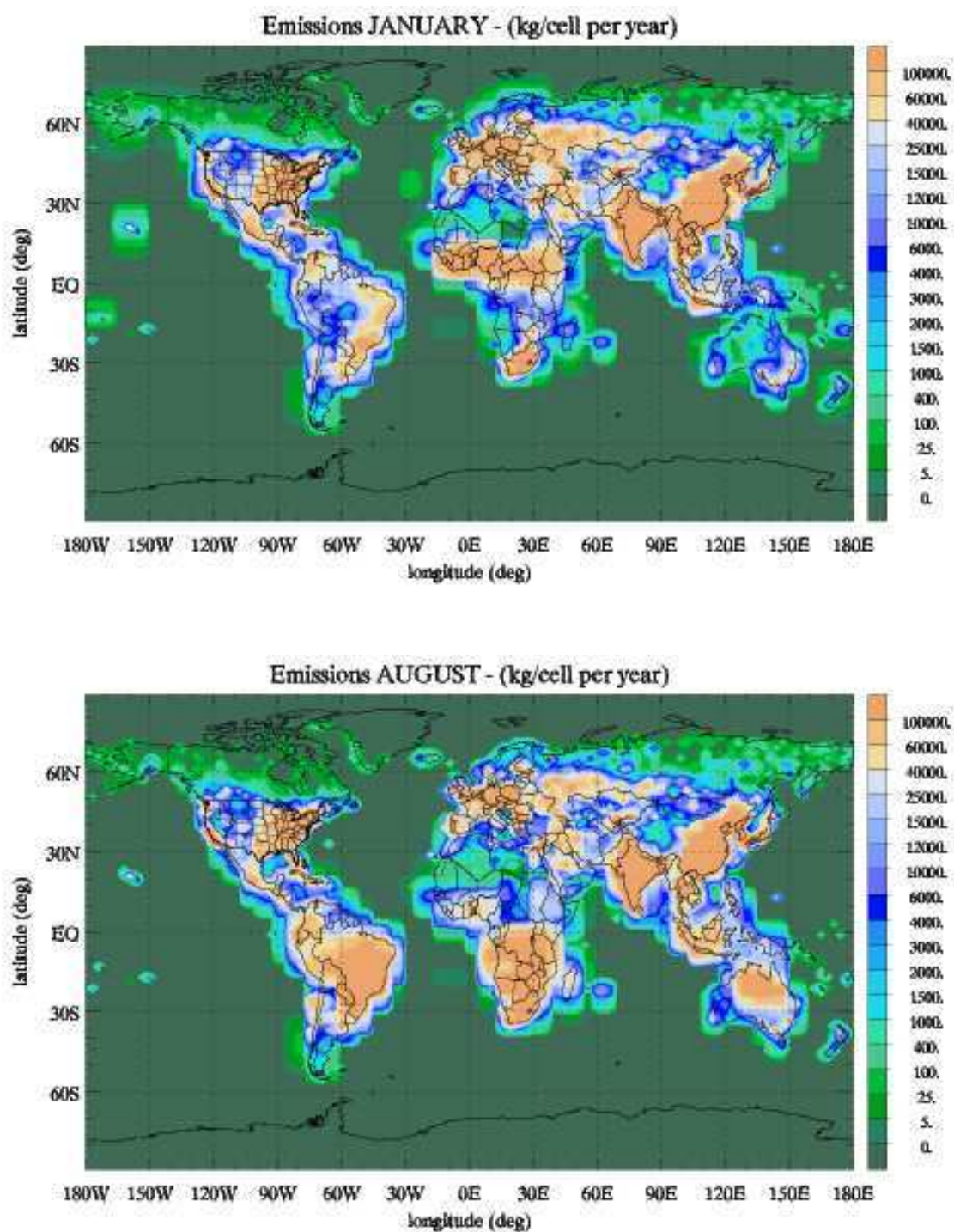


Figure 1 –BC emissions for January 2003 and August 2002 (resp. lower and upper frames)

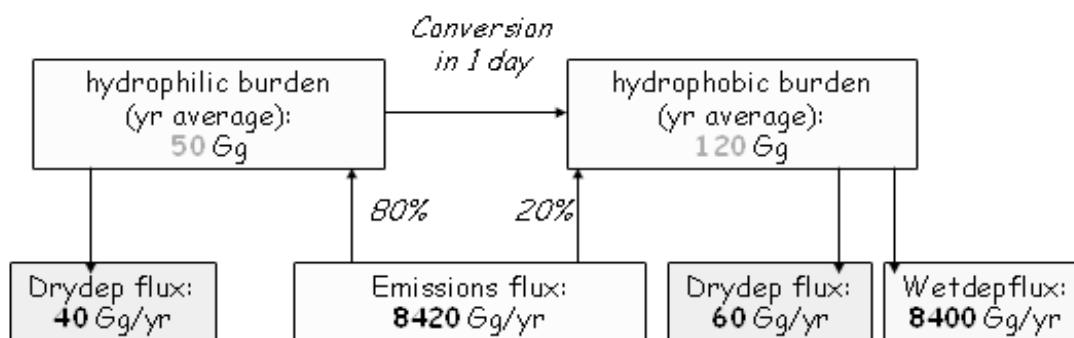


Figure 2 – Simulated BC global budgets

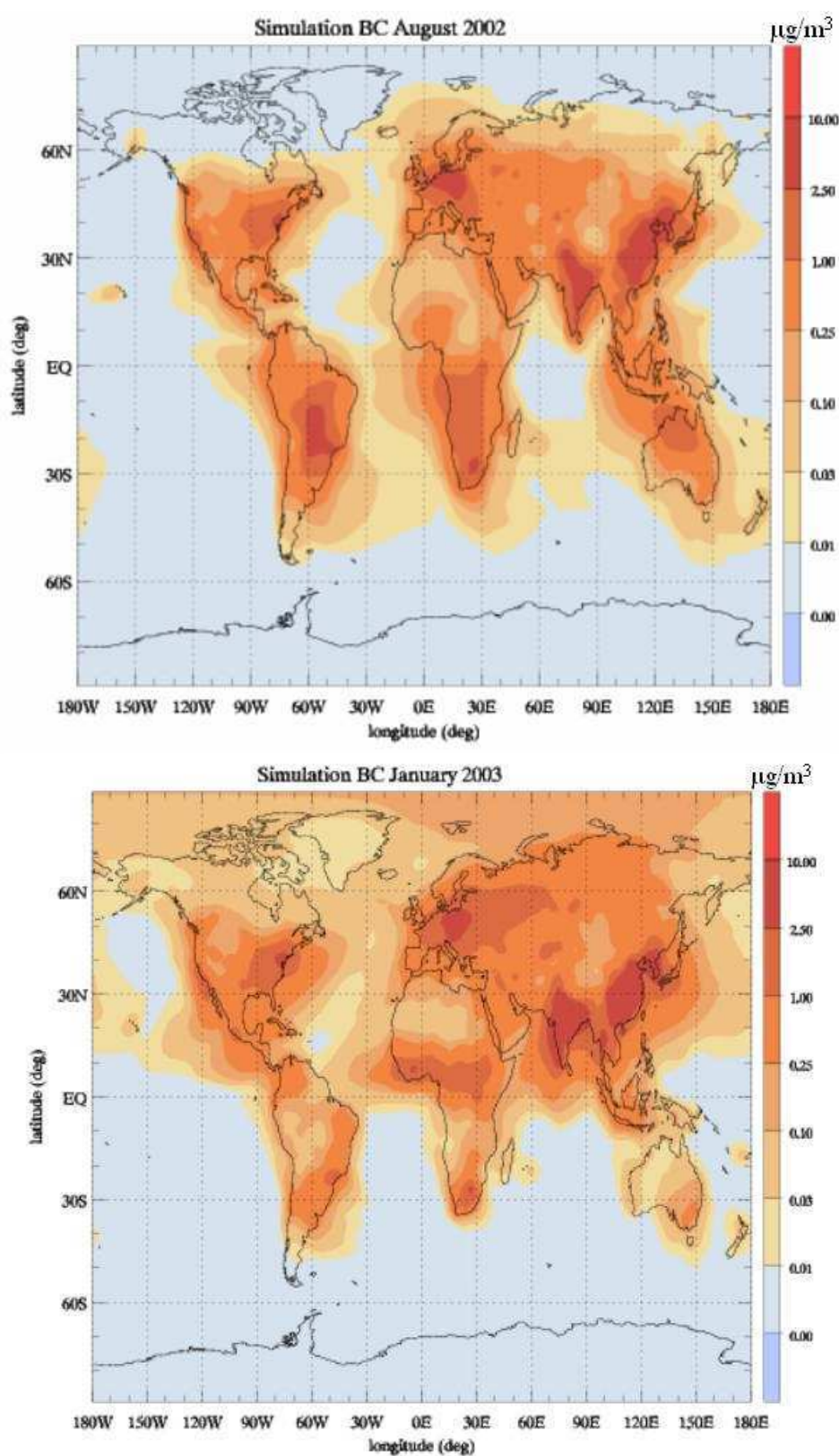


Figure 3-Global simulated BC surface concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in August 2002 and January 2003

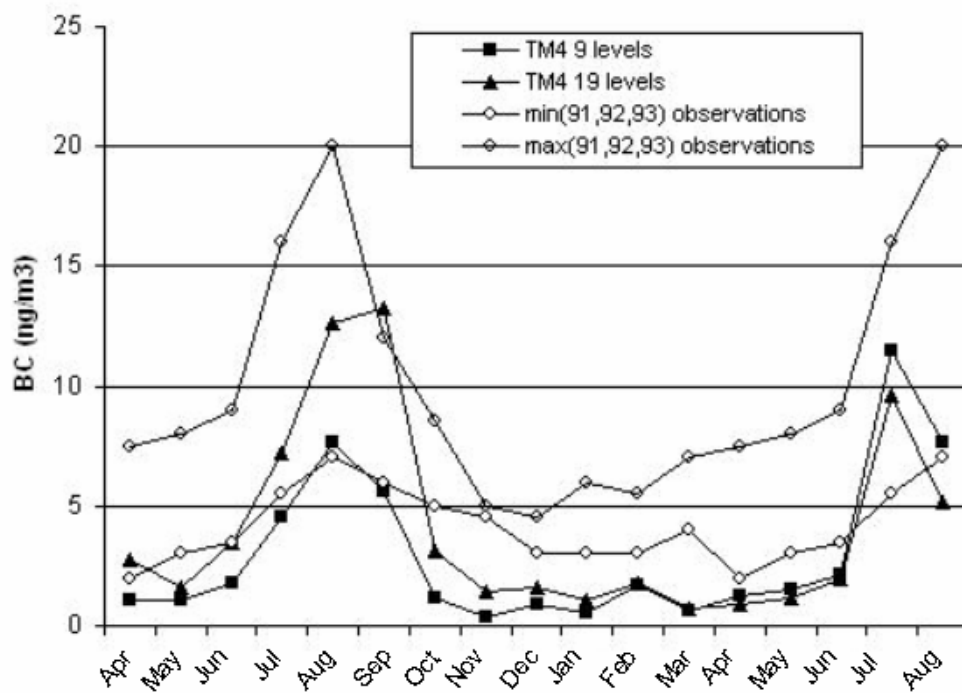


Figure 4 – Seasonal variations of modelled BC concentrations at Amsterdam island (April 2002 to August 2003) vs. observed minima and maxima in 1991, 1992, 1993 – Vertical resolution in TM4 increased from 9 to 19 levels

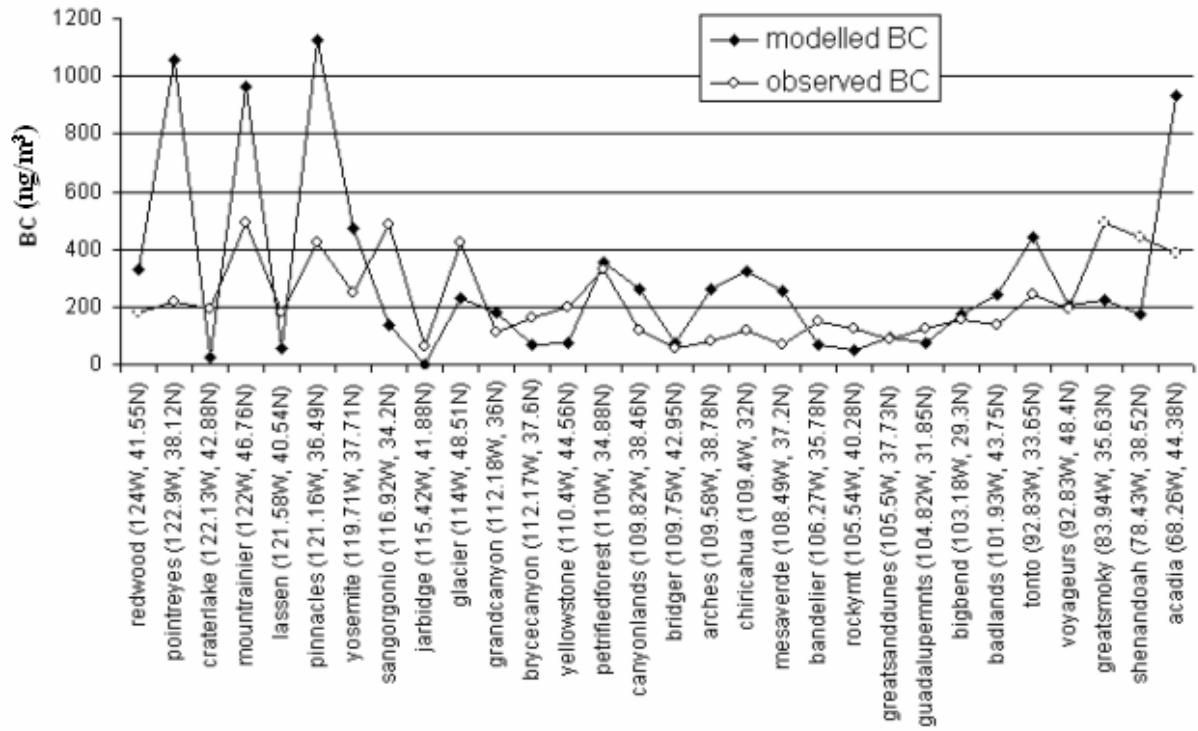


Figure 5 –Measured (yearly-averaged over the period 1988-1991) vs. modelled BC surface yearly-averaged concentrations (in ng/m^3) in the IMPROVE network (U.S. stations ordered from West to East)

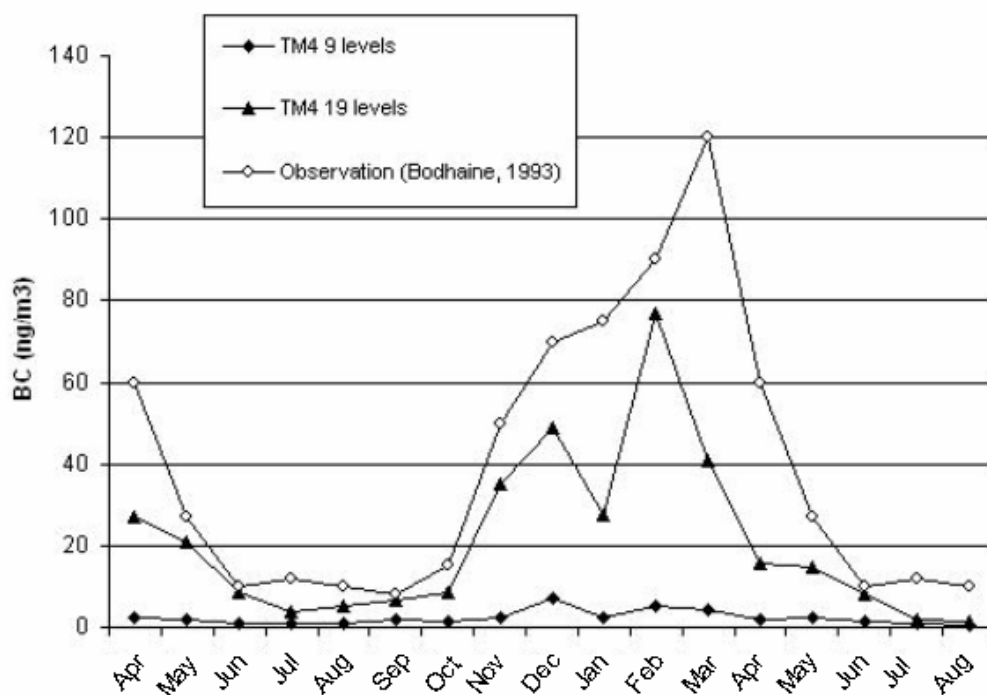
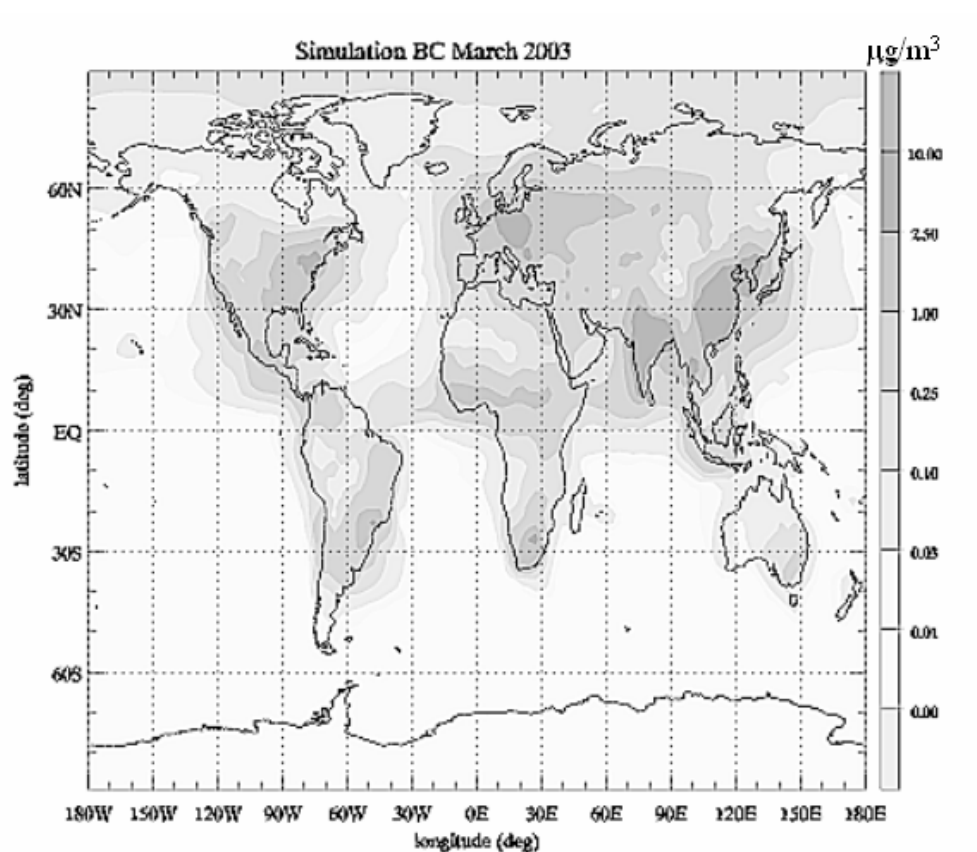
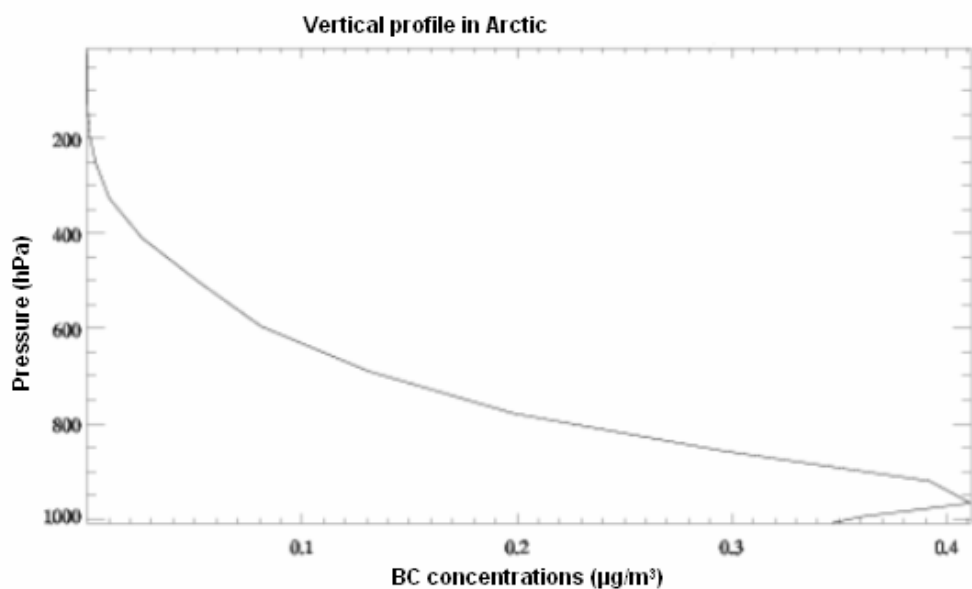


Figure 6 – Simulated BC concentrations at Barrow (April 2002 to August 2003) compared to climatological data (Bodhaine, 1995) – Vertical resolution in TM4 increased from 9 to 19 levels



a)



b)

Figure 7 – a) Global distributions of BC surface concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in March 2003, b) Typical vertical BC profile in the Arctic region (Summit -72°N, 38.5°W) in March 2003

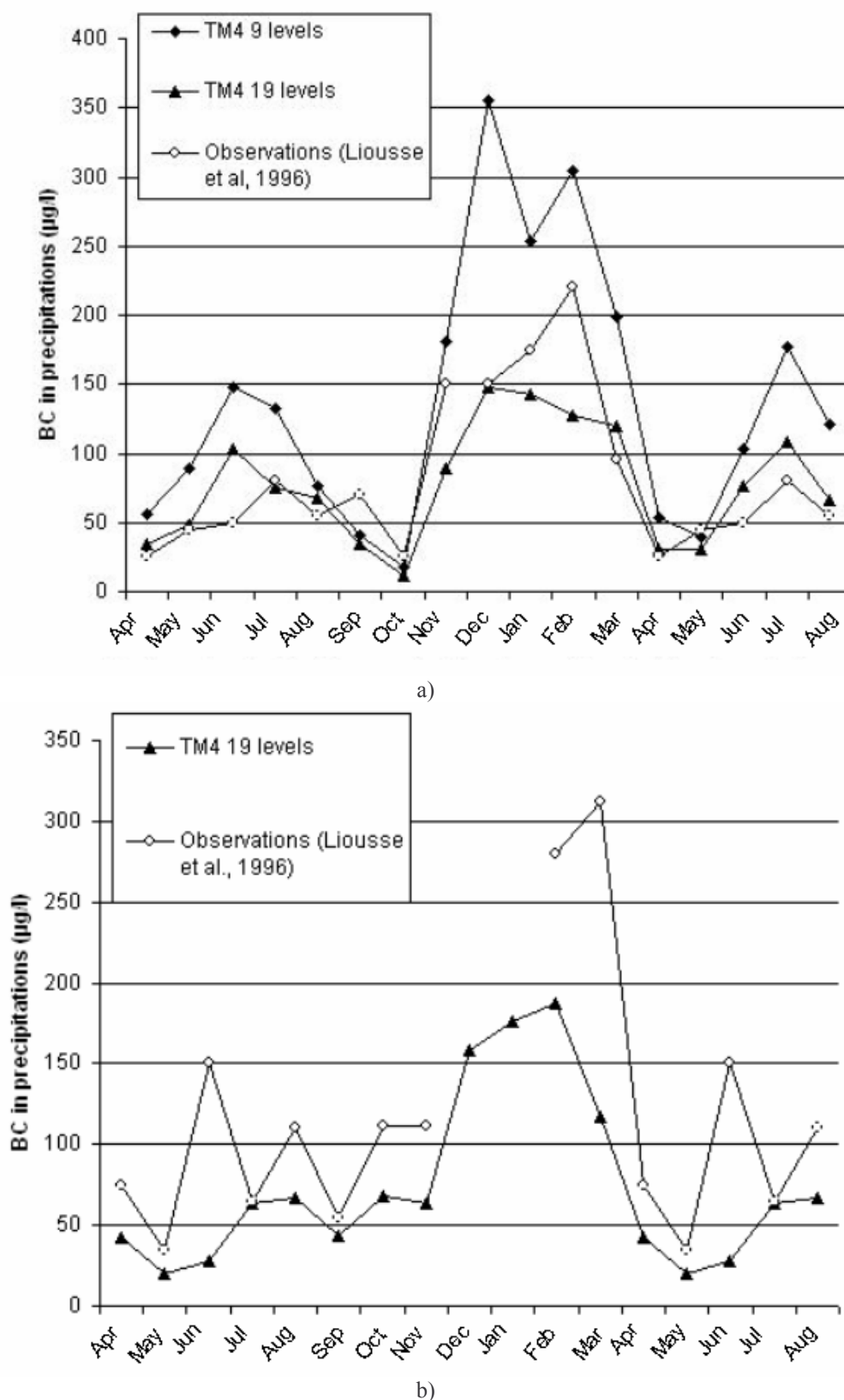


Figure 8 – a) Seasonal variations of BC concentrations in precipitation (in $\mu\text{g/l}$) at: a) Enyele (Congo), b) Lamto (Ivory Coast) - Vertical resolution in TM4 increased from 9 to 19 levels

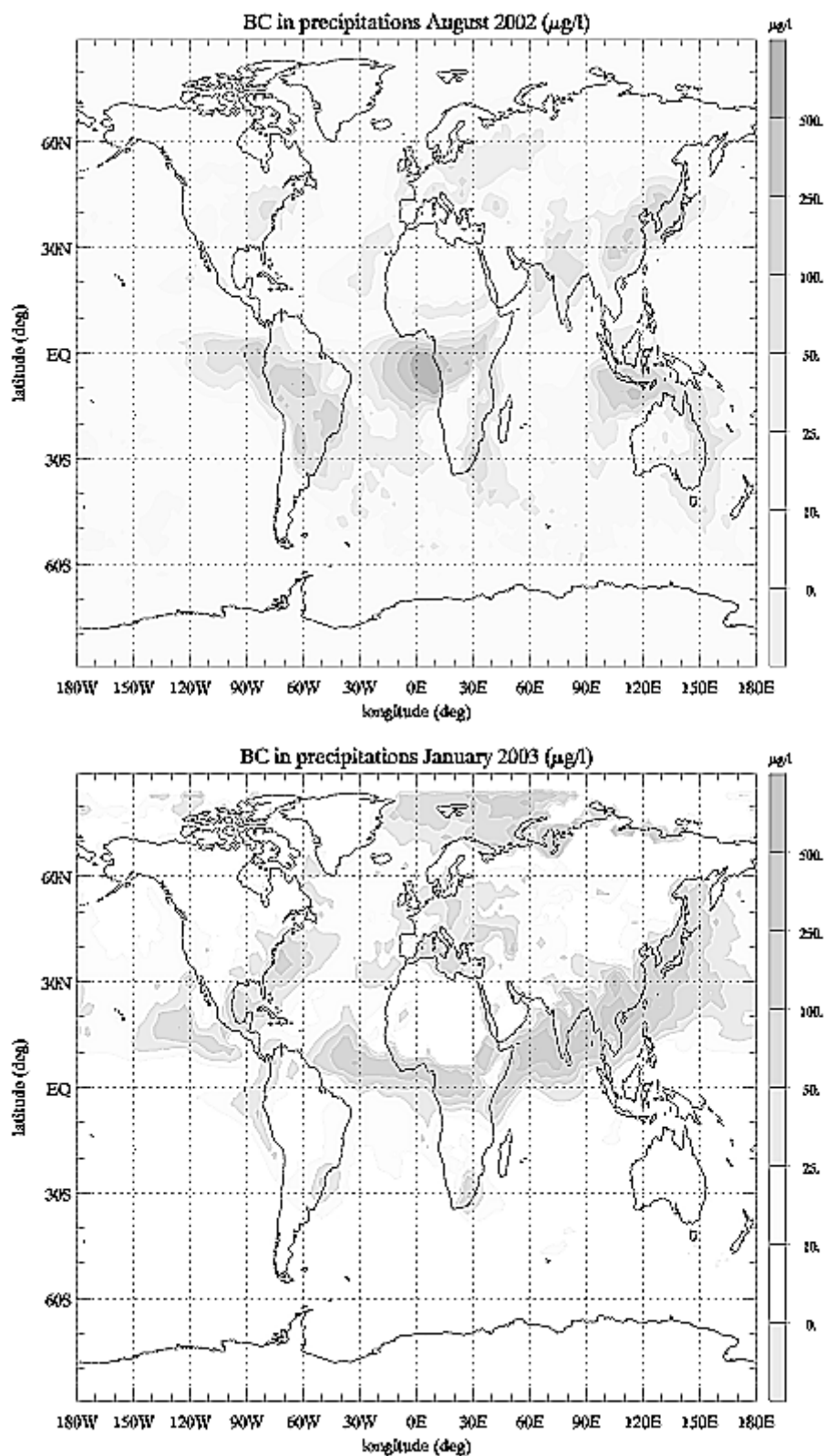


Figure 9 – Global simulated distribution of wet deposited BC (in $\mu\text{g/l}$) in August 2002 and January 2003 (resp. upper and lower frames)

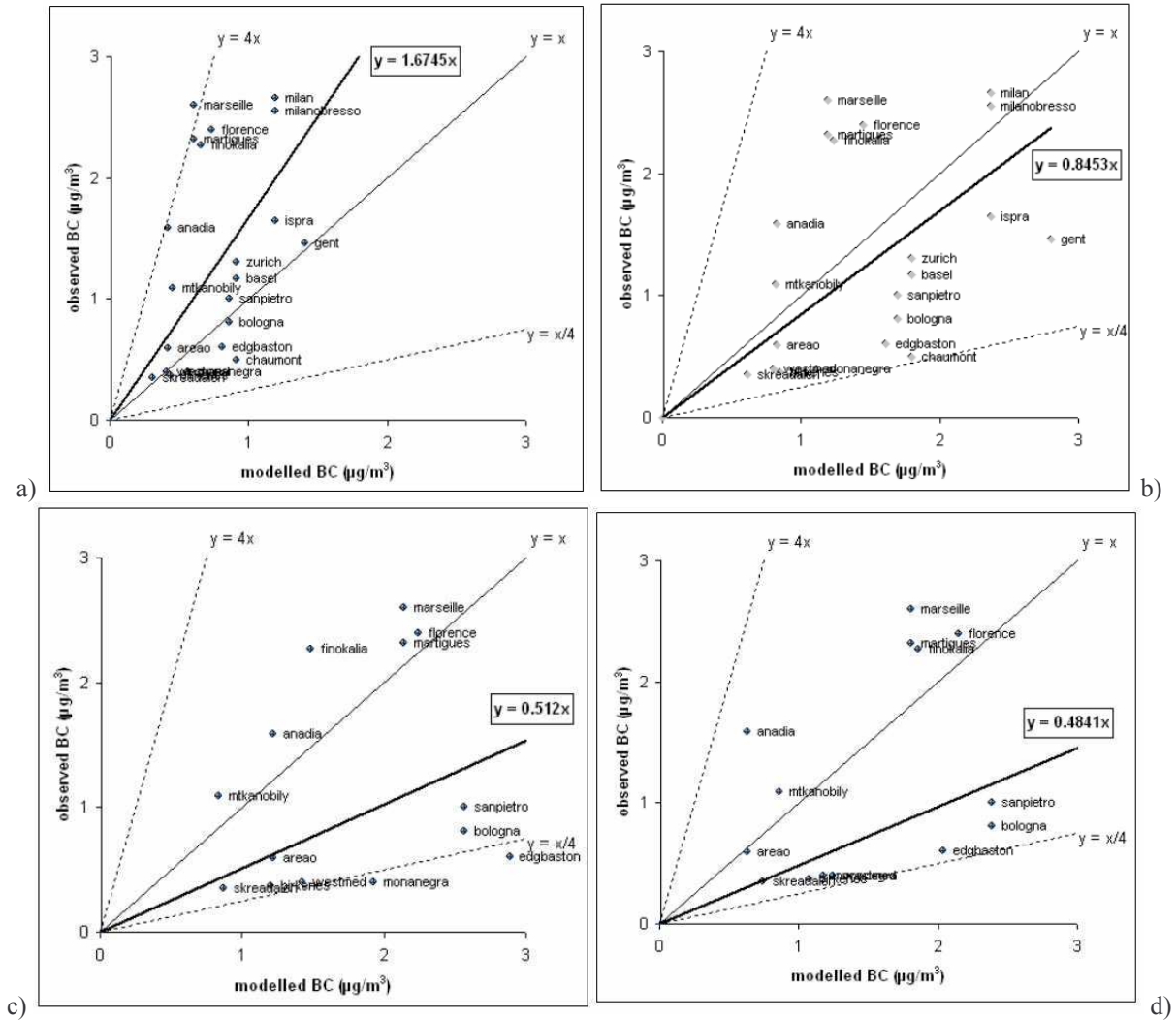


Figure 10 – Scatter plot diagrams of modelled vs. observed BC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) for summer 2002 in the a) S1, b) S2, c) S3 and d) S4 simulations

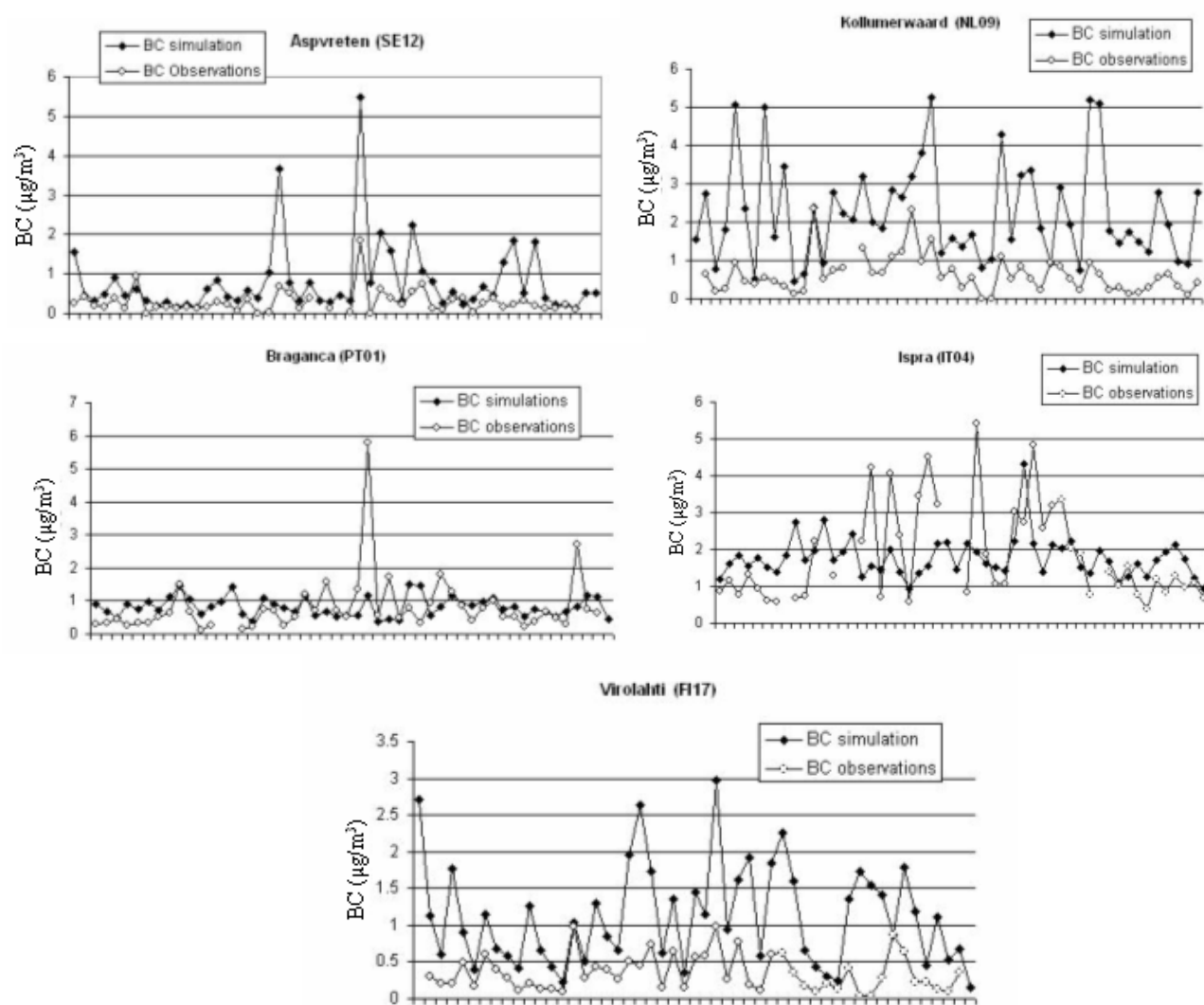


Figure 11 – BC concentrations from 1-day samples collected weekly at selected EMEP stations during the EC/OC campaign (July 2002-July 2003)

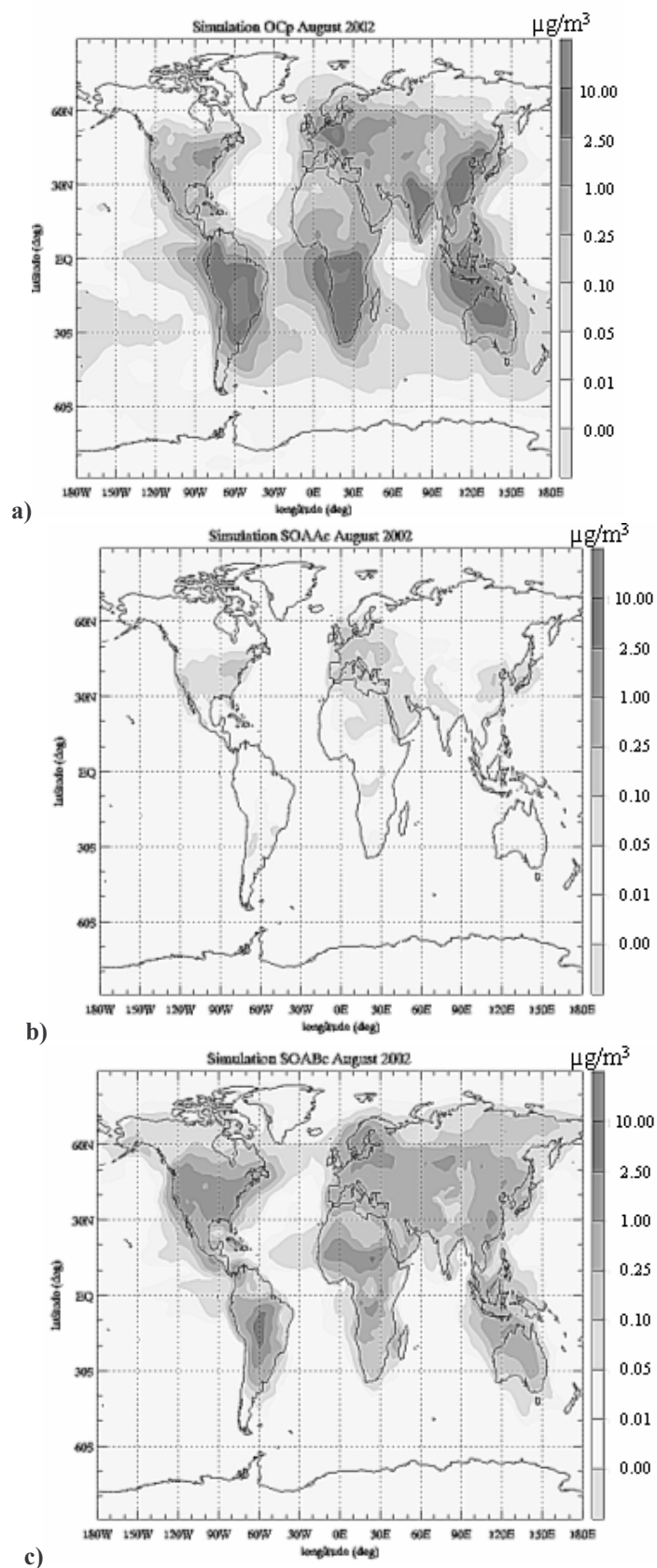


Figure 12 – Global distributions in August 2002 of: a) OCp (upper frame), b) SOAAc (left lower frame); c) SOABc (right lower frame)

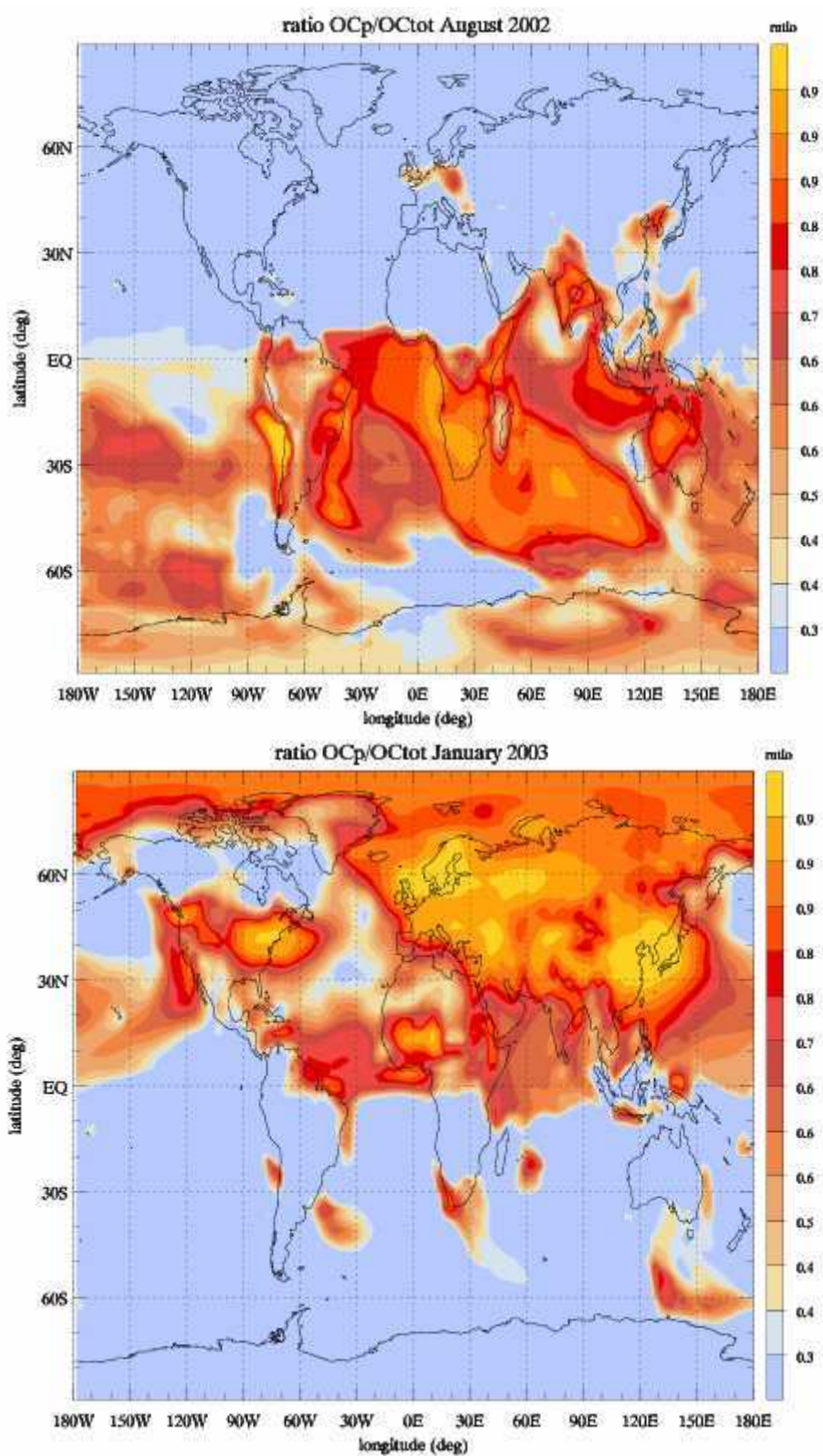


Figure 13 - OCp/OCtot ratios in August 2002 and January 2003

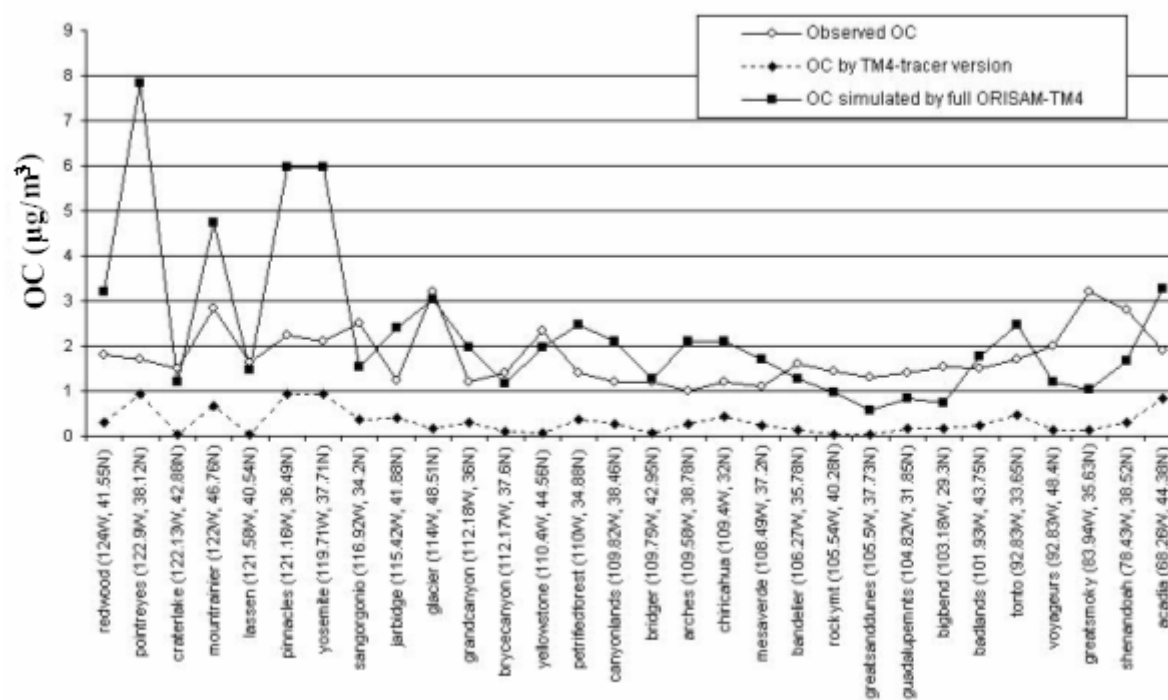


Figure 14 – Yearly-averaged OC observations in the IMPROVE network compared to modelled OC (both by TM4-tracer and the full ORISAM-TM4)

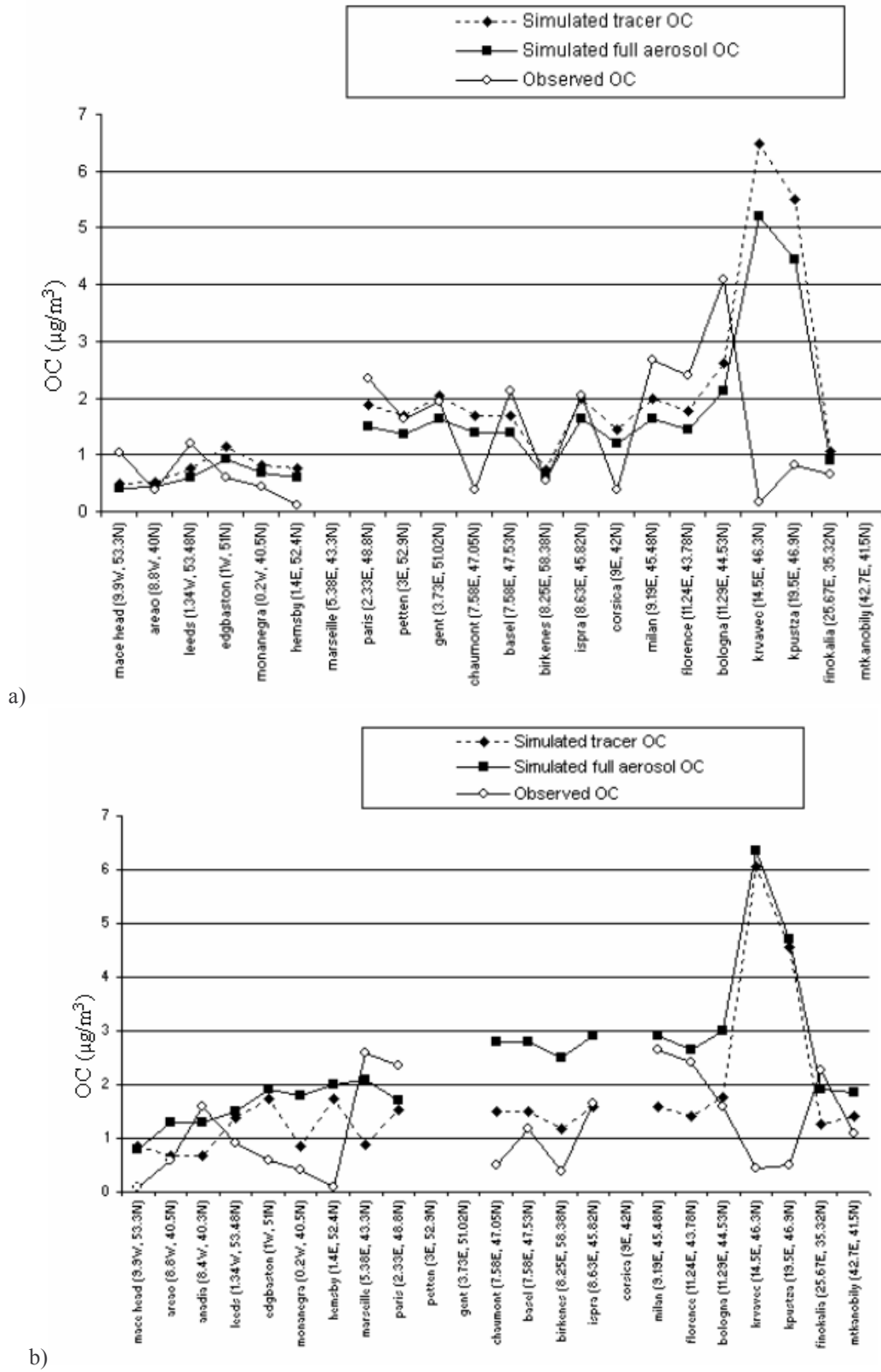
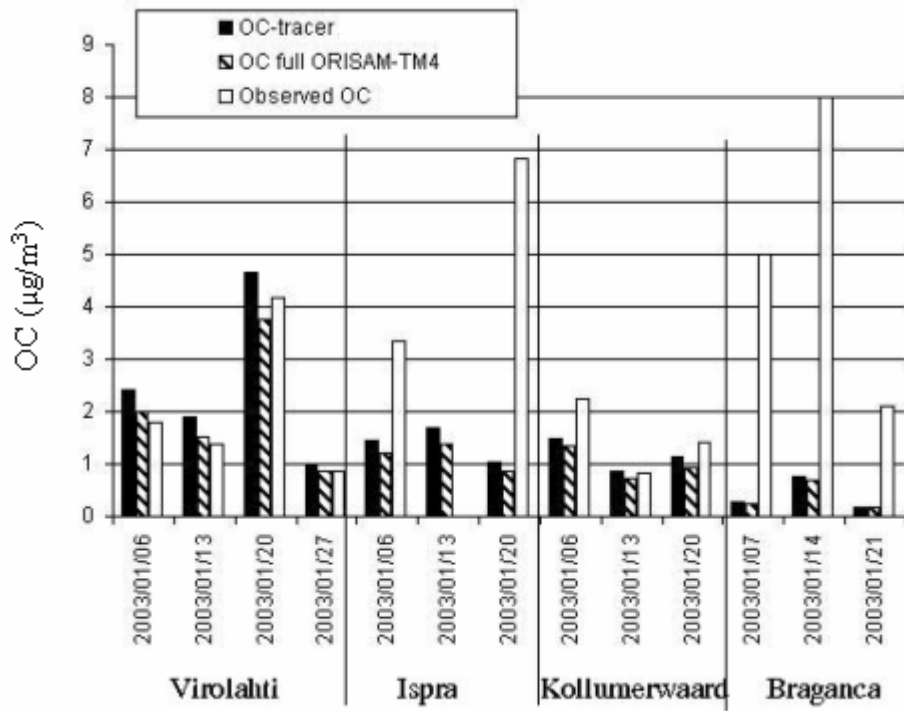
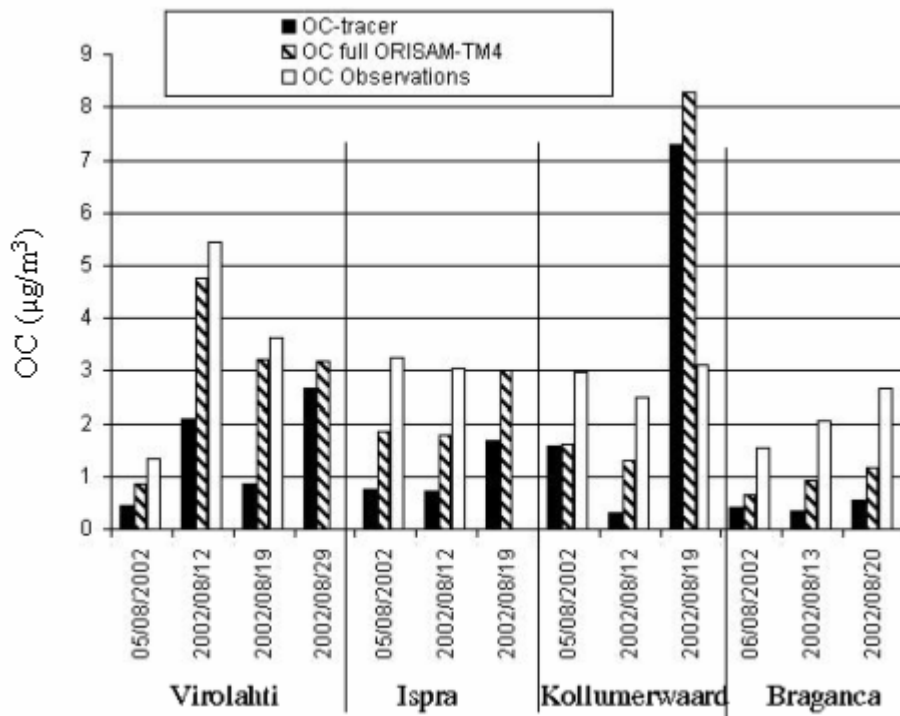


Figure 15 – Seasonal averages of OC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), measured and modelled (both by TM4-tracer and by full ORISAM-TM4): a) in winter, b) in summer



a)



b)

Figure 16 – OC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) from 1-day samples weekly-collected during EC/OC campaign at four different EMEP stations: (Virolahti (FI17), Ispra (IT04), Kollumerwaard (NL09) and Braganca (PT01)): a) in winter, b) in summer

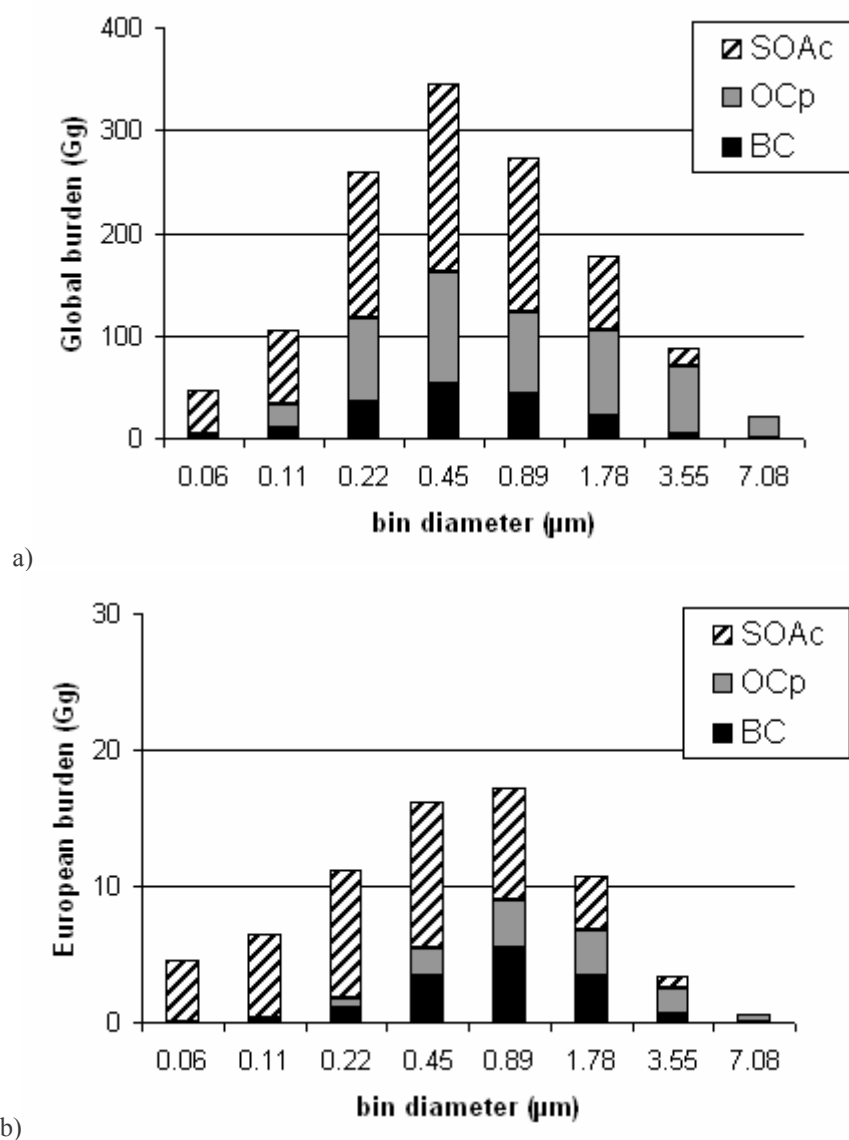


Figure 17 –Yearly-averaged burdens (in Gg) of size-differentiated carbonaceous aerosols a) at global scale, b) over Europe

CHAPITRE 4

RESULTATS DES SIMULATIONS AVEC LE MODELE ORISAM-TM4 (VERSIONS ORISAM ET ORISAMGP) INCORPORANT LE NOUVEL INVENTAIRE EUROPEEN : ZOOM SUR BC ET OC

4.1 EVALUATION DU MODELE ORISAM-TM4 A L'ECHELLE GLOBALE.....	186
4.1.1 BILANS GLOBAUX ANNUELS	186
4.1.2 DISTRIBUTIONS SPATIALES DE BC ET OC	190
4.1.2 VALIDATION AUX STATIONS MONDIALES DES CONCENTRATIONS DE BC ET OC	196
4.2 ZOOM SUR L'EUROPE.....	199
4.2.1 ETUDE D'UNE SITUATION SYNOPTIQUE EXCEPTIONNELLE SUR L'EUROPE DE L'OUEST: LA PERIODE PRINTEMPS-ETE 2003 A LA STATION DU PIC DU MIDI	199
4.2.2 ARTICLE N°3	202
4.2.3 TRANSPORT LONGUE DISTANCE AMERIQUE DU NORD / EUROPE	213
4.3 ESTIMATION DES PROPRIETES OPTIQUES DE L'AEROSOL DANS ORISAM-TM4-RAD	216
4.3.1 RESULTATS PRELIMINAIRES	216
4.3.2 TESTS DE SENSIBILITE SUR LES AOD ET LES SSA	218
4.4 CONCLUSIONS.....	224

Ce chapitre est consacré à l'évaluation du modèle ORISAM-TM4 à l'échelle globale, avec de plus une étude plus spécifique sur l'Europe. L'étude des concentrations porte tout particulièrement sur les aérosols carbonés sur lesquels la thèse est focalisée, bien que le modèle soit également en mesure de fournir les concentrations des espèces inorganiques particulières (sulfates, nitrates, ammonium) ainsi que des composés gazeux. L'étude des propriétés optiques des aérosols est également présentée. Dans ces analyses, et c'est un point inédit à l'échelle globale, l'aérosol est modélisé en mélange interne en supposant de plus, pour les calculs radiatifs associés (module RAD) une structure à trois couches concentriques. Les résultats sur les concentrations d'aérosols carbonés décrits dans ce chapitre sont publiés dans l'article n°2, accepté au journal Tellus B, déjà présenté au chapitre précédent, ainsi que dans l'article n°3 dans ce chapitre.

La validation du modèle a été réalisée par comparaisons entre les concentrations simulées et des mesures obtenues en plusieurs sites à travers le monde (chapitre 4.1.2), notamment en Europe (chapitre 4.2). La période de simulation a été choisie en fonction des champs météorologiques les plus récents disponibles pour le modèle TM4 lors de mon étude : elle couvre la période d'avril 2002 à août 2003.

Cette validation est complexe par plusieurs points :

- la maille du modèle est de $3^{\circ} \times 2^{\circ}$, ce qui rend la comparaison des simulations (mailles) aux mesures en chaque site (points de mesures) particulièrement délicate, mais c'est une limitation commune à tous les modèles,

- le module d'aérosol ORISAM (incluant granulométrie et formation des aérosols organiques secondaires (SOA)) est le premier module de ce type introduit dans un modèle à l'échelle globale. Or, comme vu plus haut, la validation aux stations de mesure ne peut porter que sur les concentrations en carbone organique, les mesures ne permettant de distinguer ni la fraction primaire de la fraction secondaire, ni de distinguer les organiques secondaires qui proviennent de l'oxydation de composés organiques volatils (COV) anthropiques (toluène, xylène,...) de ceux issus de l'oxydation de COV biogéniques (terpènes,...). Ces informations, même encore sujettes à incertitudes aujourd'hui, sont par contre disponibles par modélisation, un des buts de cette étude. Il convient de rappeler que les concentrations de OC simulées dépendent fortement du schéma chimique réduit utilisé (ici toluène et xylène, précurseurs des SOA anthropiques (SOAA) et terpènes, précurseur des SOA biogéniques (SOAB)) et de la paramétrisation de formation des SOA. Ici, pour cette paramétrisation, j'ai développé deux versions, ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP (cf. chapitre 3). Enfin, on a vu que les émissions de OCp elles-mêmes étaient entachées d'une forte incertitude.

Eu égard à ces réserves, et pour la comparaison des résultats des modèles de carbone suie (BC) et de carbone organique (OC) aux mesures, j'ai choisi de considérer des sites représentatifs ruraux ou distants de zones sources, répartis à toutes latitudes. Cette comparaison m'a permis de tester la capacité du modèle à reproduire certaines situations synoptiques, mais aussi de tester le nouvel inventaire Européen déjà décrit plus haut (chapitre 2).

Rappelons ici que la version ORISAM-TM4 a été développée en premier, avec une variante de la paramétrisation classique de formation des SOA, laquelle consiste à transférer tous les SOA gazeux en phase particulaire. Cette variante consiste à n'en transférer que les 2/3 pour tenir compte de manière très simple de l'évaporation. Cette première version était celle mise au point pour l'article n°2 et pour le zoom sur l'Europe (chapitre 4.2). Un effort particulier a été réalisé pour développer la version ORISAM-TM4GP, qui comporte une paramétrisation plus fine de la formation des SOA : cette version a été utilisée pour comparaison avec les

mesures de BC et OC au Pic du Midi (chapitre 4.3) et pour des analyses de sensibilité sur la formation des SOA (chapitre 5).

La version améliorée ORISAM-TM4GP fournit des résultats sensiblement différents de ceux d'ORISAM-TM4. Ces différences sont discutées au paragraphe 4.1.

Les premiers résultats sur les propriétés optiques en mélange interne à trois couches présentés dans ce chapitre ont été obtenus par couplage off-line entre ORISAM-TM4 et le module radiatif RAD ; ils sont discutés au dernier paragraphe de ce chapitre.

4.1 Evaluation du modèle ORISAM-TM4 à l'échelle globale

4.1.1 Bilans globaux annuels

Comparaison des bilans globaux d'ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP

Les bilans des composantes BC, OCp et SOA des aérosols carbonés ont été évalués pour ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP en termes de production annuelle (Tg/an) et de charge totale annuelle (Tg), cette dernière étant la masse moyenne totale de chaque composante sur toute l'atmosphère (*tableau 4.1*). La charge de BC, avec une valeur de 0,17 Tg est très comparable aux valeurs de la littérature (Liousse et al., 1996 ; Cooke et al., 1999 ; Jacobson et al., 2001b ; Liu et al., 2005). La charge en OCp, de 0,5 Tg, correspond à une valeur de OC traceur ($OC=1,25*OCp$) de 0,59 Tg, plus basse que les estimations de la littérature (Liousse et al., 1996 ; Jacobson, 2001b ; Liu et al., 2005), essentiellement du fait qu'ici, les émissions de OCp sont plus basses que celles de ces auteurs.

La production annuelle de SOAB dans ORISAM-TM4 est de 72 Tg/an et de 4 Tg/an pour les SOAA, ce qui est dans la gamme haute des valeurs de la littérature (cf. paragraphe suivant). Ces résultats sont présentés sur la *figure 4.1* : les COV biogéniques sont émis à raison de 127 TgC/an, avec un rendement molaire d'aérosols de 0,34 molec/molec (cf. *tableau 3.4* du chapitre 3) et une masse molaire de SOA supposée de 250g/mol, la production de SOAB total s'élevant à 106 Tg/an. Considérant que 2/3 des SOAB passent sous forme particulaire, la production de SOAB particulaire devrait s'établir autour de 70 Tg/an. Le même raisonnement à partir des 30 TgC/an de COV anthropogéniques conduit à environ 6 Tg/an de production de SOAA total et donc, à 4 Tg/an de production de SOAA particulaire.

Les productions totales de SOAA et SOAB sont à peu près les mêmes pour ORISAM-TM4GP (6,2 Tg/an de SOAA et 110 Tg/an de SOAB totaux). Par contre, la production de SOAA particulaire (1,2 Tg/an) et de SOAB particulaire (43,2 Tg/an) sont nettement inférieurs à ce que donne ORISAM-TM4. Cet écart s'explique par la paramétrisation de l'évaporation, posée constante (1/3) dans ORISAM-TM4, mais explicitement modélisée (par approche Kp) dans ORISAM-TM4GP.

Tableau 4.1 Productions annuelles (en Tg/an) et charges totales (en Tg) de SOAA et SOAB particulaires et OCp selon ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP

	Production ORISAM-TM4 (Tg/an)	Charge ORISAM-TM4 (Tg)	Production ORISAM-TM4GP (Tg/an)	Charge ORISAM-TM4GP (Tg)
OCp	27,7	0,5	id	id
SOAA	4	0,05	1,2	0,04
SOAB	72	0,5	43,2	0,47

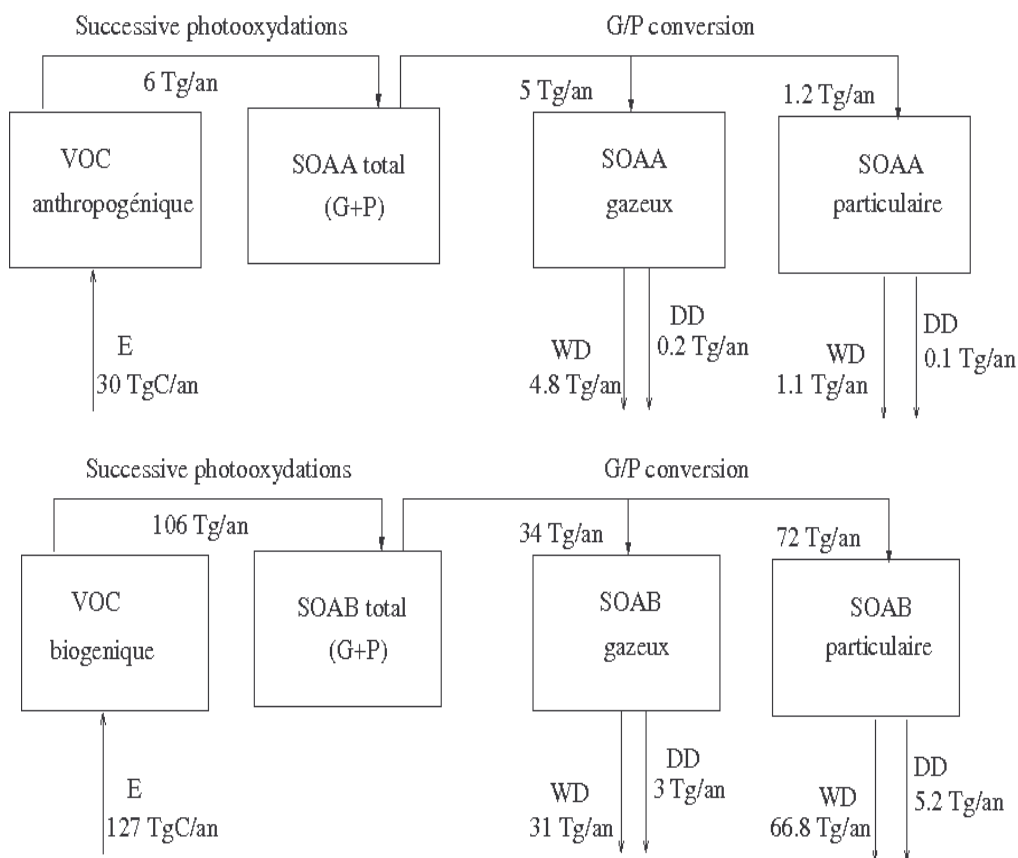


Figure 4.1– Bilans annuels des composantes de OC dans ORISAM-TM4, pour SOAA (en haut) et pour SOAB (en bas) – E = émissions, DD = dépôt sec, WD = dépôt humide

Analyse des facteurs influençant la formation des SOA

La paramétrisation adoptée pour la formation des SOA est une source d'incertitude majeure dans les modèles d'aérosols, avec des estimations obtenues dans la littérature pour différentes paramétrisations elles-mêmes très variables (*tableau 4.2*). Les causes principales d'incertitudes sont discutées ici à l'occasion d'une comparaison entre les productions annuelles obtenues avec ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP, ainsi qu'avec les modèles globaux d'aérosols existants.

Tableau 4.2 – Comparaison des différentes estimations existantes de production globale annuelle de SOAA et SOAB particulières

	Production annuelle de SOAA (Tg/an)	Production annuelle de SOAB (Tg/an)
Cette étude, avec ORISAM-TM4	4	72
Cette étude, avec ORISAM-TM4GP	1,2	43,2
Griffin et al. (1999b)	-	13-24
Chung and Seinfeld (2002)	-	11,2
Kanakidou et al. (2000)	-	61-79
Tsigaridis and Kanakidou (2003)	0,3	7,2
Tsigaridis and Kanakidou (2003) (test de sensibilité S1.1)	1,05	18,3
Derwent et al. (2003)	-	63

Emissions

De manière générale, les quantités d'émissions de COV biogéniques dans Kanakidou et al. (2000), Griffin et al., (1999), Derwent et al. (2003), Tsigaridis and Kanakidou (2003) (210 TgC/an) et Chung and Seinfeld (2002) (201 Tg/an) sont plus élevées que les nôtres (127 TgC/an), lesquelles ne tiennent compte que des BVOC (cf. chapitre 3).

Rendements en aérosols

Derwent et al. (2003) n'utilisent pas une approche de type « rendement d'aérosols » mais une approche mécanistique qui fournit généralement des résultats plus élevés (Pun et al., 2003) (63 Tg/an pour les SOAB particulières).

Les autres études utilisent l'approche par rendements d'aérosols, avec des valeurs différentes pour le rendement : Griffin et al. (1999) considèrent un rendement moyen de 0.425 g/g pour les SOAB, ce qui leur donne une production d'environ 101 Tg/an de SOAB total (valeurs non représentées ici). Kanakidou et al. (2000) et Tsigaridis and Kanakidou (2003), qui ne considèrent que l'ozone comme oxidant, proposent une production de SOAB total moins élevée (81 Tg/an). Avec un rendement plus élevé (0.7 g/g), Chung and Seinfeld (2002) proposent une production de SOAB total de 141 Tg/an. Dans notre cas, les productions sont comprises entre 106 Tg/an (ORISAM-TM4) et 110 Tg/an (ORISAM-TM4GP) pour les SOAB et entre 6 Tg/an (ORISAM-TM4) et 6.2 Tg/an (ORISAM-TM4GP) pour les SOAA.

Comme on peut le constater, le traitement des rendements d'aérosol n'est pas la cause majeure des principales différences entre ces auteurs (que l'on peut distinguer dans le *tableau 4.2*).

Partition gaz-particules

Avec les paramètres choisis dans Chung et Seinfeld (2002), la production de SOAB particulière représente 8% du SOAB total, alors qu'elle est d'environ 9%-22% pour les SOAB, contre 6%-22% pour les SOAA suivant le scénario de Kanakidou et al. (2000) et Tsigaridis and Kanakidou (2003). Dans notre étude, la production particulière représente 20%

pour les SOAA et 41% pour les SOAB. On peut donc voir que cette partition est une cause majeure de ces différences.

L'ensemble de ces études fait appel à une paramétrisation K_p , selon différentes formulations. L'expression de K_p en fonction de la température (figure 1.17 du chapitre 1) semble jouer un rôle important quant aux termes de production des SOA. Nous avons donc réalisé un test de sensibilité en comparant trois simulations avec trois expressions différentes de K_p :

- la simulation de référence, où K_p n'est pas modifié dans ORISAMGP par rapport à son expression d'origine dans ORISAMi (cf. chapitre 3). Ce K_p est lié à la fois à l'absorption et à l'adsorption ;
- une simulation où K_p est lié uniquement à l'absorption, non à l'adsorption (cf. chapitre 1), suivant la formulation de Strader et al. (1999) :

$$K_{p,i}^{abs}(T) = K_{p,i}^{abs}(T_{SC}) \frac{1}{\zeta_i} \frac{T}{T_{SC}} \exp\left[\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{SC}}\right)\right]$$

avec pour enthalpie de vaporisation $\Delta H=156\text{kJ/mol}$;

- une simulation où K_p suit la même formulation, avec une enthalpie de vaporisation de $\Delta H=42\text{kJ/mol}$ préconisée par Chung and Seinfeld (2002).

Les termes de production SOAA et SOAB particulières obtenus par ce simple test (**tableau 4.3**) montrent que l'approche selon la formulation de Strader et al. (1999) donne des résultats semblables à celle du K_p de référence. L'approche avec la formulation de Chung and Seinfeld (2002) donne une production de SOAB particulière de 28,4 Tg/an et une production de SOAA particulière de 0,7 Tg/an, ce qui ramène la fraction particulière à 27% (SOAB) et à 12% (SOAA) contre 41% et 20% respectivement avec ORISAM-TM4GP de référence. Ceci confirme que l'expression de K_p en fonction de la température est effectivement un paramètre très sensible dans la partition gaz-particule. Mais ceci n'explique pas toutes les différences : les fractions particulières dépendent également de la prise en compte ou non de la granulométrie des aérosols, paramètre considéré uniquement dans notre étude et non dans les autres publications précitées.

Tableau 4.3—Productions particulières obtenues dans l'analyse de sensibilité à la relation du K_p en fonction de la température

	Production annuelle de SOAA (Tg/an)	Production annuelle de SOAB (Tg/an)
ORISAM-TM4GP (K_p de cette étude)	1,2	43,2
ORISAM-TM4GP (K_p avec $\Delta H=156\text{kJ/mol}$ suivant Strader et al., 1999)	1,1	43,2
ORISAM-TM4GP (K_p avec $\Delta H=42\text{kJ/mol}$ suivant Chung and Seinfeld, 2002)	0,7	28,4

4.1.2 Distributions spatiales de BC et OC

Distributions spatiales de BC

La distribution spatiale des concentrations de BC en surface (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) présentée en *figure 4.2* souligne, comme prévu, la contribution majeure des sources et du transport intercontinental. Par exemple, les variations saisonnières des feux de biomasse apparaissent distinctement: en janvier, les feux de biomasse sont surtout présents en Afrique Centrale et Afrique de l'Ouest (saison sèche de ces régions), occasionnant un panache de pollution qui s'étend au-dessus de l'Atlantique en direction de l'Amérique du Sud, alors qu'en août, les feux de biomasse sont principalement situés au Sud de l'Afrique, déterminant un panache qui s'étend sur l'Atlantique Sud et sur l'Océan Indien. On note également en janvier, la présence du « nuage brun » dû aux émissions de feux de biomasse en Inde vers l'Océan Indien et la Mer d'Arabie, nuage étudié pendant la campagne INDOEX (Lelieveld et al., 2001). On note également en janvier, le fort transport de BC vers l'Arctique. Cette pollution qui gagne les zones reculées de l'Arctique s'amplifie vers la fin de l'hiver pour donner le brouillard Arctique (cf. « Arctic Haze » dans l'article n°2).

Distributions spatiales de OC avec ORISAM-TM4

Les distributions spatiales en surface des trois composantes du carbone organique, à savoir OCp, SOAA et SOAB, simulées par ORISAM-TM4 sont présentées en *figure 4.3*. De grandes différences apparaissent dans les contributions relatives de OCp, SOAA et SOAB.

OCp est la composante majoritaire : dans sa distribution spatiale, les mêmes tendances que pour BC se retrouvent. On constate de fortes concentrations d'OCp sur l'Europe Centrale et l'Asie (Chine et Inde) sous l'influence de combustions de fuels fossiles, ainsi qu'au niveau des Tropiques, sous l'effet des feux de biomasse.

Sur ces distributions spatiales, les SOAA sont environ 20 fois plus faibles que les SOAB : la courte liste des précurseurs anthropogéniques pris en compte ici (toluène et xylène) pourrait être cause d'une importante sous-estimation des SOAA. De plus, les SOAA présentent une forte hétérogénéité spatiale : en janvier, ils sont majoritaires en Afrique dans la zone de feux,

avec cependant et par contraste, peu de SOAA en août en Afrique du Sud, bien qu'il y ait d'importants feux dans cette région.

Les SOAB sont présents partout en août, tandis qu'en janvier, ils sont essentiellement situés dans l'hémisphère Sud, du fait d'une photochimie active. Par ailleurs, en Afrique de l'Ouest, les maxima de SOAB ne sont pas localisés au niveau des sources de terpènes mais plus au Nord, car advectés par les flux de Sud vers la Zone de Convergence Intertropicale (alors autour de 20°N).

Une des informations importantes donnée par simulation explicite de la formation des SOA est d'obtenir les variations spatiales et temporelles du rapport OCp/Octot, jusqu'ici considéré comme constant dans la plupart des modèles globaux d'aérosols. Sur la *figure 4.4*, le rapport OCp/Octot moyen en surface est représenté. Il est en fait extrêmement variable, à la fois spatialement et temporellement, avec des valeurs d'environ 0,3 à environ 0,9. Le contraste Nord / Sud saisonnier observé s'explique par la forte influence de la photochimie, les SOA passant par un maximum en été dans l'hémisphère Nord et un maximum l'hiver dans l'hémisphère Sud. Sa valeur moyenne annuelle est de 0,49 (0,45 en été et 0,55 en hiver) en accord avec l'hypothèse sur le rapport OCp/Octot de Cooke et al. (1999) (50%), supérieur à celui de Jacobson et al. (2001b) (19%).

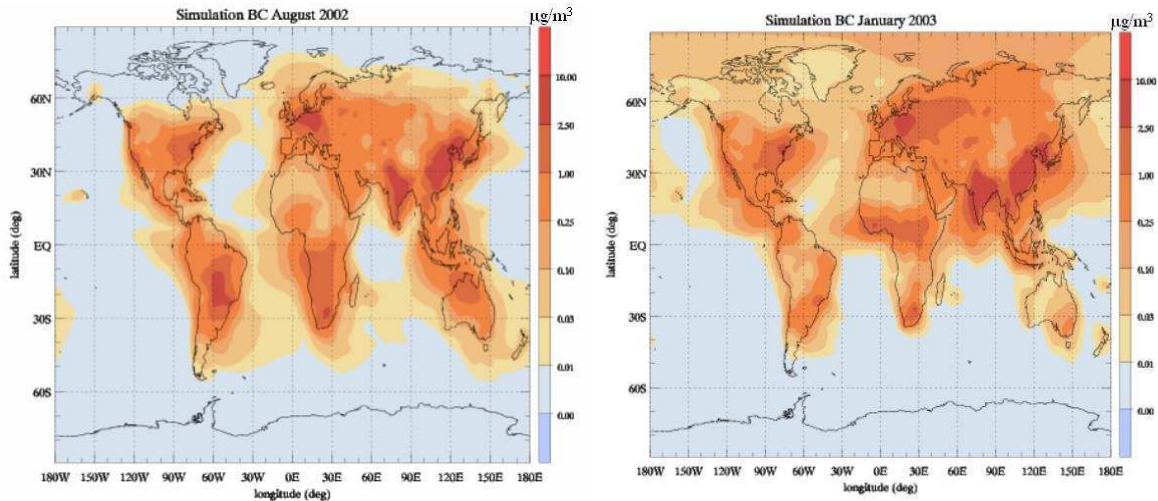


Figure 4.2 Distributions spatiales du BC en surface pour août 2002 (gauche) et janvier 2003 (droite)

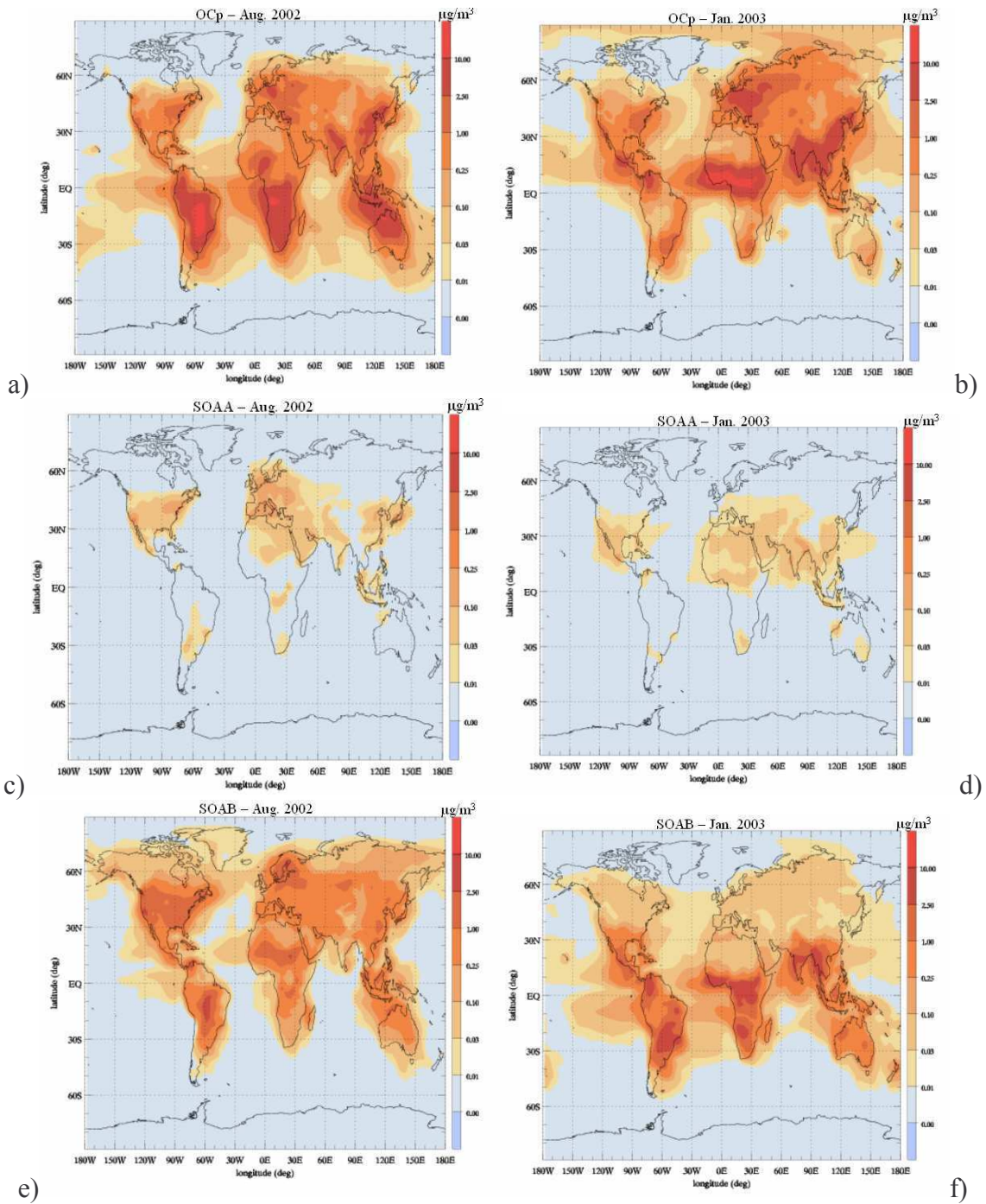


Figure 4.3 Distributions spatiales en surface des composantes de OC : a) OCp en août 2002, b) OCp en janvier 2003, c) SOA anthropiques en août 2002, d) SOA anthropiques en janvier 2003, e) SOA biogéniques en août 2002, f) SOA biogéniques en janvier 2003

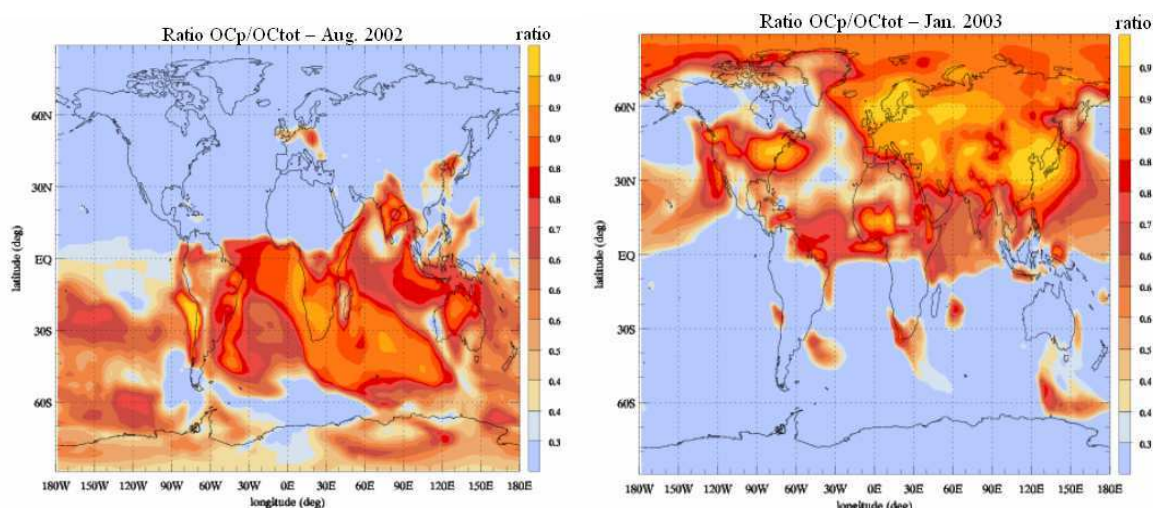


Figure 4.4 Variations saisonnières du rapport OCp/OCtot en surface

Il est intéressant de noter que ces cartes de distributions spatiales et temporelles de OCp/OCtot pourront être implémentées en offline dans les modèles ne possédant pas de formation de SOA, ceci afin de reproduire les concentrations de OC total.

Les variations de OCp/OCtot sont largement gouvernées par le choix de la constante de temps de conversion de BC et OC entre leurs parts hydrophobe et hydrophile. Cette proportion est sujette à de très fortes incertitudes. Dans notre étude elle est de 24h (Cooke et al., 1999), Tsigaridis and Kanakidou (2003) suggérant des valeurs entre 12 et 240 heures.

J'ai réalisé un test de sensibilité en doublant la constante du temps de conversion des aérosols primaires, en passant cette constante de 1 jour à 2 jours. Le rapport OCp/OCtot moyen en surface passe alors de 0,45 à 0,7 en été et de 0,55 à 0,87 en hiver (figure 4.5). Le OCp est transporté à distance, loin des sources émettrices de COV, dans des zones où il y a peu de formation de SOA. L'importance d'OCp pour SOAA et SOAB est alors renforcée.

Notons que la valeur d'1 jour est celle retenue pour le temps de conversion dans notre étude (Cooke et al., 1999). Cette approche simplifiée pour prendre en compte l'hygroscopicité de BC et OCp nécessiterait de sensibles améliorations par la suite.

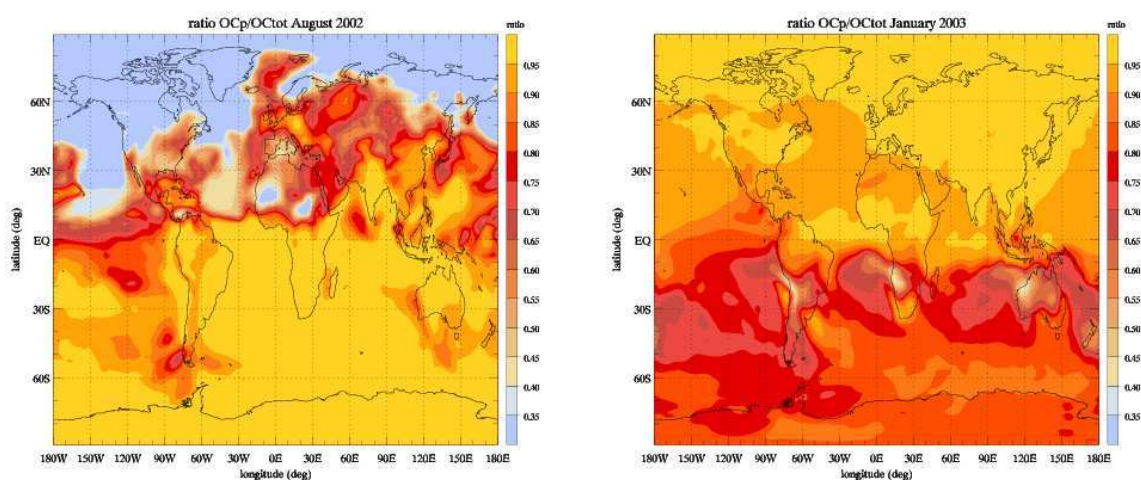


Figure 4.5- Distributions spatiales du rapport OCp/OCtot en surface avec 2 jours de temps de conversion d'OCp hydrophobe en OCp hydrophile

Distributions spatiales de OC avec ORISAM-TM4GP

En surface, les distributions spatiales des concentrations de SOAA et SOAB sont moins affectées par le passage d'ORISAM-TM4 (*figure 4.3*) à ORISAM-TM4GP (*figure 4.6*) que ne le sont les termes de production de SOAA et SOAB particulières (cf. paragraphe 4.1). Notons tout d'abord que les fortes concentrations de SOAA et de SOAB sont localisées aux mêmes endroits avec ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP. Contrairement à ORISAM-TM4, ORISAM-TM4GP suit une formulation en Kp pour la formation de SOA, les partitions gaz-particules étant ainsi sensiblement plus dépendantes à la fois de l'activité photochimique (température) et du « mélange préexistant » (aérosols préexistants sur lesquels s'effectue la formation des SOA, masse M_0 de l'équation 1.4). Ainsi, les différences entre les distributions spatiales de SOA fournies par ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP s'expliquent de la manière suivante :

- dans les périodes et aux lieux de forte activité photochimique, la formation de SOA est généralement plus forte dans ORISAM-TM4GP. C'est le cas de l'été de l'hémisphère Nord (août) pour SOAA et SOAB. C'est le cas également pour l'été de l'hémisphère Sud (janvier) mais uniquement dans les régions fortement émettrices (e.g. Johannesburg), sinon dans tout le reste de l'hémisphère Sud, la formation de SOA dans ORISAM-TM4GP est plus faible. Ceci est dû aux faibles concentrations de « mélange préexistant » dans ces lieux ;
- dans les périodes et aux lieux de faible activité photochimique, les différences entre la formation de SOA dans ORISAM-TM4GP et ORISAM-TM4 dépend encore plus fortement du mélange préexistant. Durant l'hiver de l'hémisphère Nord, la formation de SOA est plus forte pour les SOAA avec ORISAM-TM4GP, car les émissions anthropiques sont importantes, (chauffage dans les pays aux latitudes tempérées, feux d'Afrique de l'Ouest), et moins forte pour les SOAB, par manque de mélange préexistant (peu d'émissions de COV biogéniques). En hiver de l'hémisphère Sud, les formations de SOAA et SOAB sont plus fortes dans ORISAM-TM4GP à cause de feux intenses (en Afrique du Sud, en Amérique du Sud et en Indonésie) qui fournissent une quantité importante de mélange préexistant.

Ces explications se retrouvent sur la comparaison du rapport OCp/OCtot en surface entre ORISAM-TM4GP (*figure 4.7*) et ORISAM-TM4 (*figure 4.4*) : la plus forte dépendance à l'activité photochimique et aux aérosols préexistants dans ORISAM-TM4GP entraîne pour principale différence un contraste Nord-Sud en janvier moins marqué, avec un rapport OCp/OCtot moyen en surface qui passe de 0,45 (ORISAM-TM4) à 0,6 (ORISAM-TM4GP) en été et de 0,55 à 0,73 en hiver.

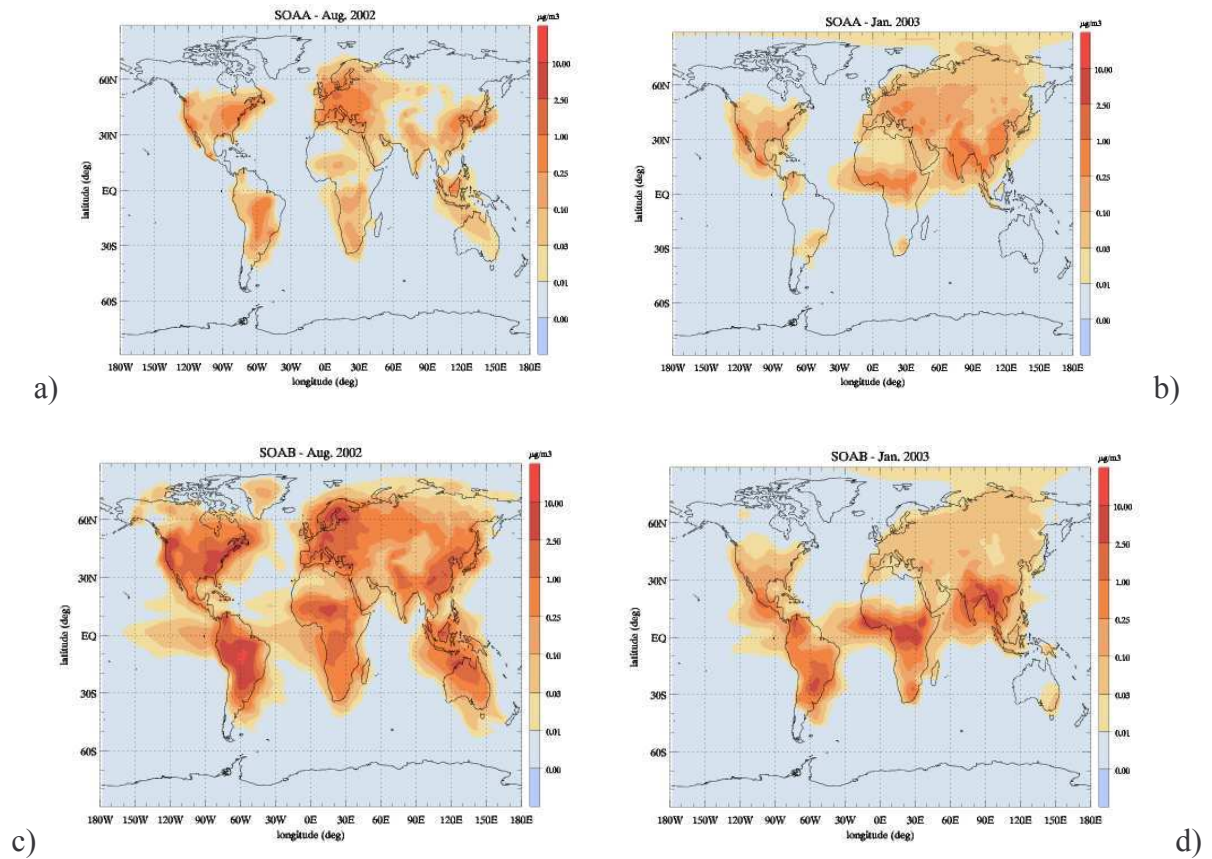


Figure 4.6– Distributions spatiales en surface des aérosols secondaires avec ORISAM-TM4GP pour a) les SOAA en août 2002, b) les SOAA en janvier 2003, c) les SOAB en août 2002, d) les SOAB en janvier 2003

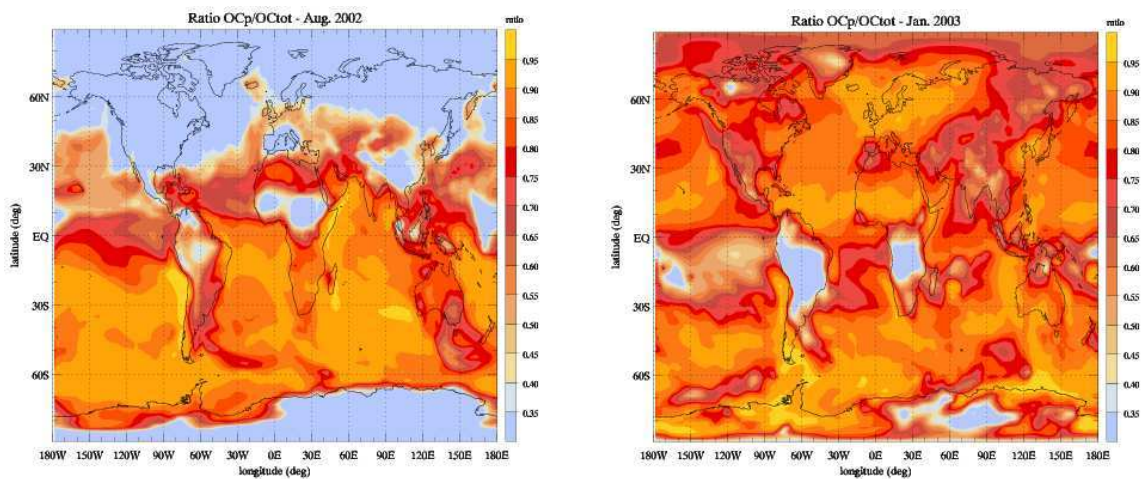


Figure 4.7 - Distributions spatiales du rapport OCp/OCtot en surface selon ORISAM-TM4GP

4.1.2 Validation aux stations mondiales des concentrations de BC et OC

Concentrations de BC et OC

La validation aux stations mondiales des concentrations de BC et OC est décrite en détail dans l'article n°2, les simulations y étant réalisées avec ORISAM-TM4.

Les stations considérées sont :

- Amsterdam Island (41,92°S, 77,78°E), île de l'Océan Indien, à près de 4000km de la côte Est du Sud de l'Afrique. De par sa situation géographique, cette île est sous influence des feux de biomasse du Sud de l'Afrique durant l'hiver de l'hémisphère Sud ;
- la station de Barrow (71,4° N, 156,5° W) en Alaska. De par sa situation septentrionale, Barrow est placé au début du printemps sous influence de la pollution de l'Hémisphère Nord : ce phénomène est dénommé « brouillard Actique » (Arctic Haze) ;
- les stations Africaines d'Enyele (Congo) (2,8°N, 18,1°E) et Lamto (Côte d'Ivoire) (6,13°N, 5,02°W). Lamto est soumise à une période de feux de biomasse très intenses en saison sèche de l'hémisphère Nord. Enyele, de par sa situation géographique, subit l'influence des feux de biomasse, à la fois durant l'hiver et durant l'été de l'hémisphère Nord. A ces 2 stations, on dispose des concentrations de BC dans l'air et dans les pluies (en µg/l) ;
- les stations d'altitude du réseau de mesures (IMPROVE) des Etats-Unis disposant de valeurs de concentrations de BC et OC dans des zones distantes des sources de pollution nord-américaine ;
- les stations européennes du réseau de stations européen EMEP situées en zones rurales et urbaines, ainsi que les résultats de la campagne EC/OC d'EMEP (juillet 2002 – juillet 2003).

J'ai choisi de présenter ici la comparaison des concentrations de BC et OC obtenus avec ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP (*figure 4.8* et *figure 4.9*). Dans l'ensemble, les concentrations de BC sont correctement reproduites par le modèle, excepté sur les côtes Ouest et Est des Etats-Unis où les émissions sont probablement surestimées. Les résultats obtenus en considérant OC comme traceur (OC_{tot} étant une fonction constante de OC_p – cf. paragraphe 4.1 de l'article n°2) sont médiocres. Par contre, les comparaisons de OC sont correctes quand on compare les valeurs des simulations réalisées avec ORISAM-TM4 et les mesures.

Les concentrations d'OC obtenues avec ORISAM-TM4GP sont globalement moins élevées (20%-70% de différence) que celles obtenues avec ORISAM-TM4. Elles présentent les mêmes surestimations aux côtes Ouest et Est que précédemment rencontrées sur les comparaisons pour BC, en raison d'émissions d'aérosols carbonés surestimées dans ces régions. Les valeurs des concentrations de OC de Chung and Seinfeld (2002) présentées sur ce même graphique, se révèlent beaucoup plus basses que les valeurs d'ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP et moins bien corrélées aux données expérimentales. Il est intéressant de noter que 80% du OC total en ces sites provient d'espèces secondaires d'origine biogénique.

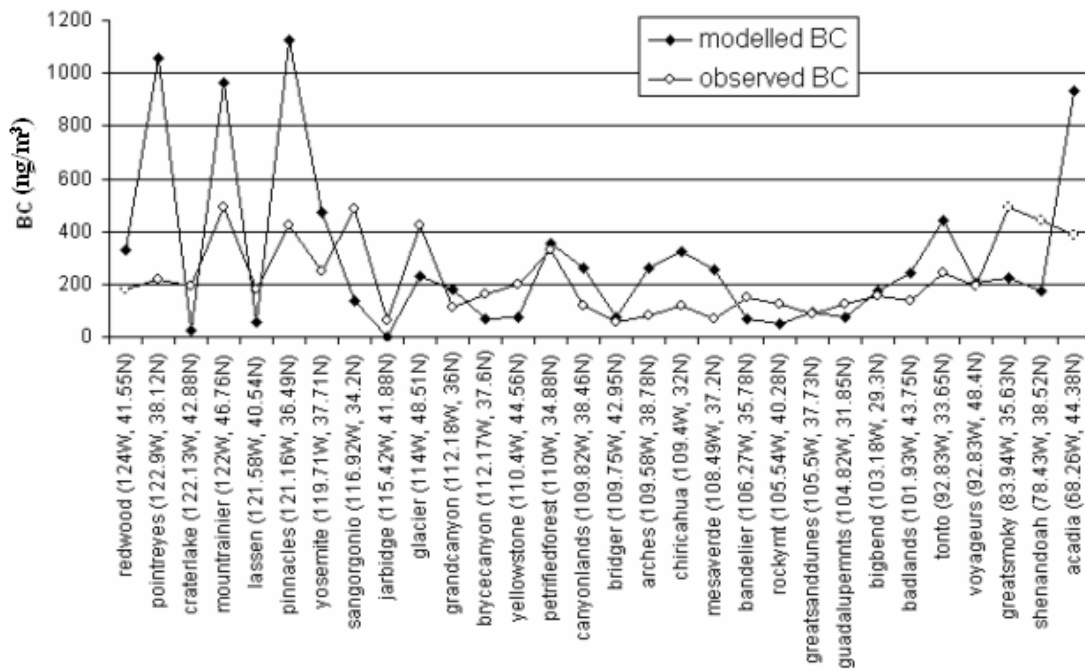


Figure 4.8—Concentrations moyennes annuelles de BC (en ng/m^3) du réseau IMPROVE, mesurées (période 1988-1991) et modélisées avec ORISAM-TM4 (stations U.S. réparties d’Ouest en Est)

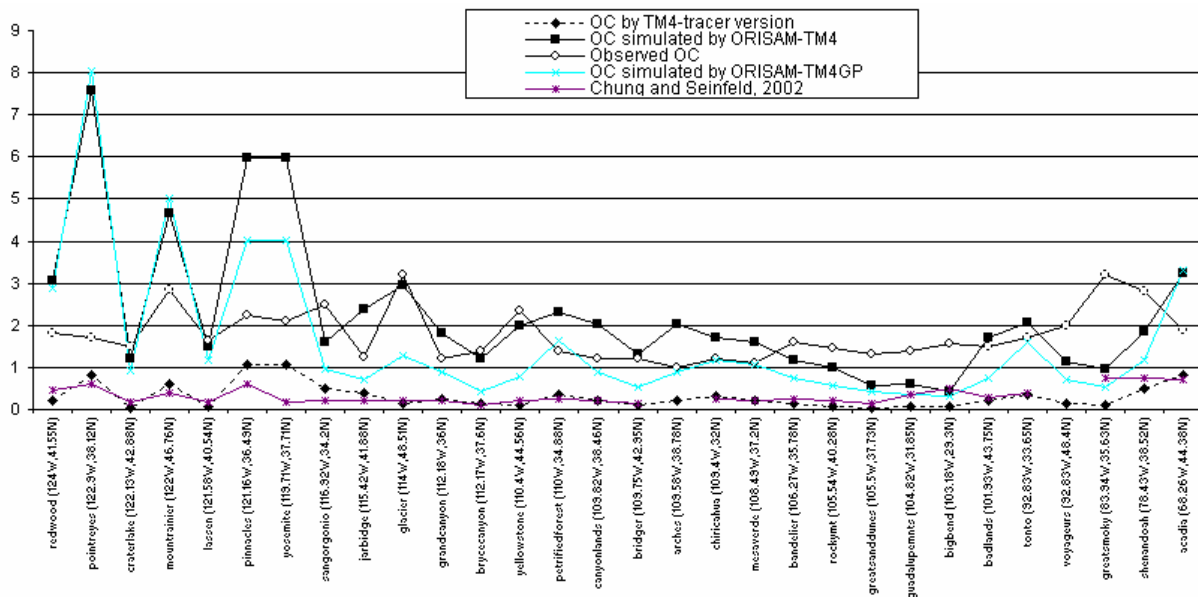


Figure 4.9— Concentrations moyennes annuelles d’OC (en ng/m^3) du réseau IMPROVE, mesurées (période 1988-1991) et modélisées avec ORISAM-TM4, avec ORISAM-TM4GP et également en tant que traceur ($OC=1.25*OC_p$) (stations U.S. réparties d’Ouest en Est)

Distributions granulométriques

Un des résultats originaux fournis par ORISAM-TM4 (cf. le paragraphe 4.4 de l'article n°3) a trait à la distribution granulométrique en tout point du globe, à chaque pas de temps du modèle.

Peu d'études fournissent des mesures d'aérosols organiques/inorganiques avec spéciation chimique et granulométrie. Je présente ici une comparaison des données simulées aux mesures (Putaud et al., 2004) disponibles en deux sites Européens, Gent (Belgique) et Bologne (Italie) (*figure 4.10*). On constate que pour Gent, les proportions des espèces chimiques dans ORISAM-TM4GP par classes de tailles sont satisfaisantes. La comparaison à Bologne n'est pas satisfaisante, en particulier pour les inorganiques. J'ai établi que ces écarts sont imputables à la non prise en compte des sulfates aqueux dans le modèle, ce qui dans la version actuelle, n'a que peu d'impact sur les concentrations de BC et OC (équilibres organiques/inorganiques séparés).

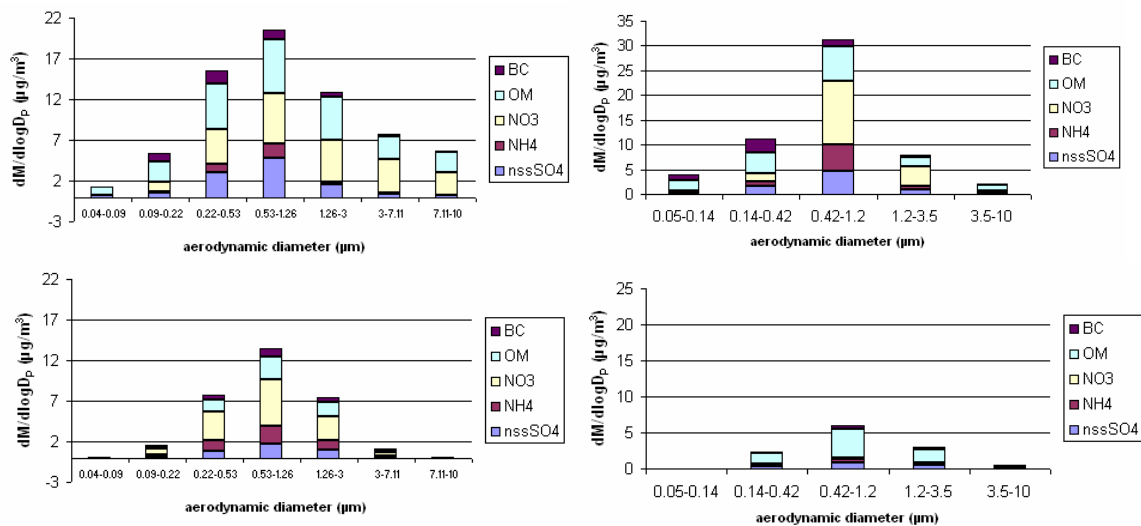


Figure 4.10 - Distributions granulométriques : à Gent(colonne de gauche) et à Bologne (colonne de droite), mesurées (ligne du haut) et simulées avec ORISAM-TM4GP (ligne du bas)

4.2 Zoom sur l'Europe

Comme indiqué précédemment, les comparaisons aux sites Européens sont présentées dans l'article n°2. J'ai voulu ici mettre l'accent sur :

- un site particulier, le Pic du Midi, et des concentrations en BC et OC lors d'une situation synoptique particulière : la période de chaleur exceptionnelle du printemps-été 2003, incluant la canicule d'août 2003. Ce travail fait l'objet de l'article n°3 présenté à la fin de ce paragraphe ;
- l'étude du transport intercontinental des SOA et des particules BC et OCp à l'échelle de l'Europe. Cette étude fait partie du rapport d'étude INERIS du 3 août 2005 (INERIS, 2005).

4.2.1 Etude d'une situation synoptique exceptionnelle sur l'Europe de l'Ouest: la période printemps-été 2003 à la station du Pic du Midi

Au cours du printemps et de l'été 2003, l'Europe de l'Ouest a été victime d'épisodes de chaleur importante, avec une sécheresse très marquée, ces épisodes culminant pendant la canicule des deux premières semaines d'août. Cette situation climatique exceptionnelle a fait l'objet de nombreuses études, à la fois du point de vue des impacts sur la santé humaine et du bilan humain catastrophique de la canicule (près de 15000 morts), et du point de vue de la pollution photochimique associée à cet épisode (Vautard et al., 2005b). Au niveau de la pollution particulaire, une première étude (Legrand et al., 2005) a permis de montrer la forte croissance des concentrations d'aérosols dès le printemps 2003 et leur extrêum en août 2003, à partir des mesures de sulfates et d'acides organiques particulières sur quatre sites d'altitudes européens dont le Pic du Midi. Cette étude, sur des sites non soumis à une pollution directe, met d'abord en évidence le transport longue distance des aérosols. L'analyse des fortes concentrations en sulfates et acides organiques par Legrand et al. amène à formuler deux hypothèses :

- une photochimie plus intense est à l'origine des concentrations exceptionnelles de ces deux types d'aérosols d'origine secondaire (sulfates et acides organiques) durant la période printemps-été 2003 ;
- les émissions des COV biogéniques précurseurs des acides organiques ont également été plus importantes du fait de températures très élevées.

L'étude présentée permet d'évaluer la première de ces hypothèses. La seconde hypothèse n'est pas testée, car les émissions de COV biogéniques introduites dans les simulations sont les mêmes pour les années 2002 et 2003. Pour tester la première hypothèse, on dispose :

- de mesures de BC et OC réalisées au Pic du Midi de Bigorre (Hautes-Pyrénées) par le Laboratoire d'Aérologie. Le Pic du Midi, de par sa position géographique avancée à l'Ouest de l'Europe, est une station sentinelle pour l'Europe et les masses d'air qui l'abondent ;
- de résultats de simulation pour la période d'intérêt, réalisées avec ORISAM-TM4GP qui permet de simuler en détail les concentrations de BC et OC avec formation de SOA (cf. chapitre 3) en utilisant les nouvelles émissions européennes de BC et OCp (cf. chapitre 2). Il est important de noter que seules les émissions établies au chapitre 2 seront utilisées. Les émissions des feux de biomasse intenses qui ont eu lieu durant cette période au Portugal auraient, en toute rigueur, dû être ajoutées à la modélisation mais un test préliminaire a exclu un impact significatif de la part de ces sources

additionnelles sur les concentrations alors au Pic du Midi. En effet, l'exploration systématique 6 heures par 6 heures menée sur les rétro-trajectoires arrivant au Pic du Midi pendant la durée de la canicule (période du 04/08/2003 au 12/08/2003) (cf. trajectoire typique en *figure 4.11*), à l'aide du logiciel HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov>), a montré que :

- les trajectoires arrivant au Pic du Midi suivent en fait presque systématiquement une circulation anticyclonique autour de l'anticyclone centré sur la France, et passent ainsi successivement au-dessus de la Grande-Bretagne des Pays-Bas, puis de l'Allemagne, de la Pologne, et arrivent sur le Pic ensuite et la plupart du temps par l'Italie, éventuellement par l'Ouest de l'Espagne ;
- les rares trajectoires provenant des zones de feux portugais et atteignant le Pic mettent entre 10 et 12 jours pour y parvenir, ce qui compte tenu du temps de vie de ces aérosols exclut toute contribution directe des feux intenses du Portugal sur les concentrations de BC et OCp au Pic.

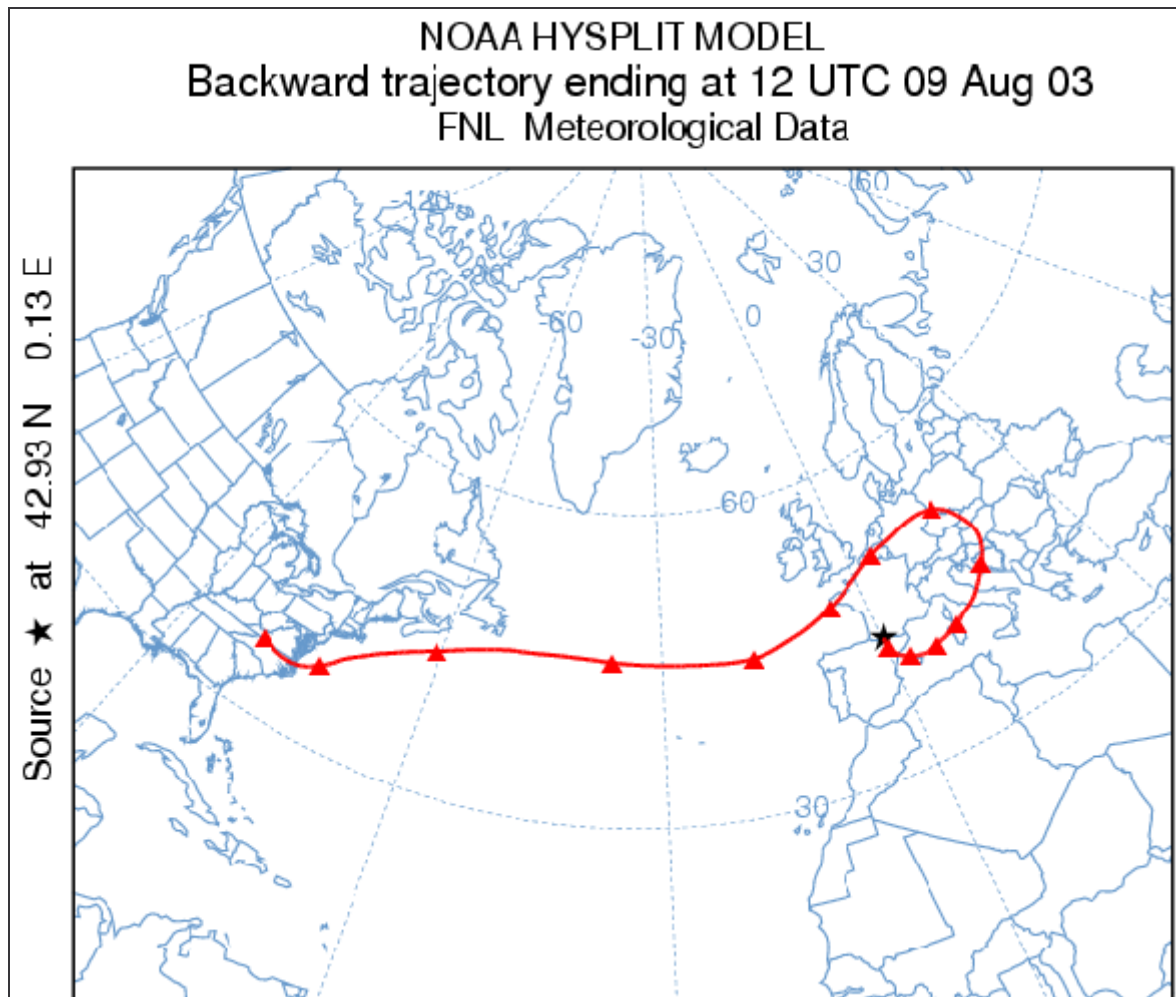


Figure 4.11 Rétrotrajectoire typique depuis le Pic du Midi durant la canicule du 04/08/2006 au 12/08/2006

Le photomontage des filtres de carbone échantillonnés sur la période d'août 2002 à décembre 2003 est présenté en figure 1 de l'article n°3. Sur cette photo, ressortent clairement les deux semaines de canicule d'août 2003 au cours desquelles les concentrations mesurées sont

sensiblement plus fortes qu'en août 2002. L'autre aspect frappant est la présence, dès mars 2003, de concentrations déjà presque aussi élevées qu'en août 2002.

La comparaison des concentrations du BC et OC mesurées et simulées (figure 2 de l'article n°3) est particulièrement frappante et satisfaisante. Le transport synoptique des émissions liées aux combustions de fuels fossiles et la maille grossière du modèle suffisent à reproduire les variations saisonnières de concentrations en BC et OC, ainsi que les concentrations élevées du printemps-été 2003 et les concentrations observées pendant la canicule.

Dès la mi-juin 2003, les concentrations de SOA sont de 40% supérieures à celles de la période juin-août 2002, cet écart se creusant encore (60%) durant la canicule. J'ai ainsi pu montrer que le modèle valide l'hypothèse de Legrand et al. (2004), à savoir que la photochimie de plus grande intensité du printemps et de l'été 2003, et a fortiori pendant la canicule, est effectivement responsable de l'augmentation des concentrations particulières observées au Pic du Midi, par production accrue de SOA.

On notera que la proportion entre SOAA et SOAB dans les concentrations simulées au Pic du Midi, liée au schéma chimique employé (précurseurs anthropiques toluène, xylène, précurseurs biogéniques terpènes) (*figure 4.12*) confirme la prédominance des SOAB par rapport aux SOAA. Enfin, dans l'article n°3, sont également présentées les comparaisons « satisfaisantes » obtenues pour cette période en deux autres sites d'altitude, le Puy de Dôme (France) et le Sonnblick (Autriche), entre données simulées et mesures de la campagne CARBOSOL (Legrand, pers. comm.).

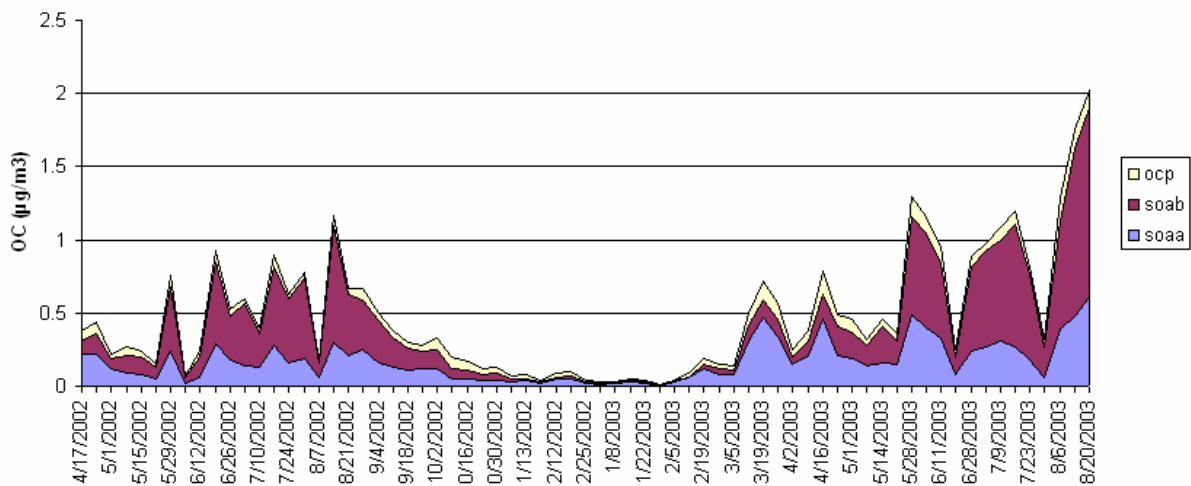


Figure 4.12 Détail des concentrations simulées de OC au Pic du Midi pendant la période d'étude 2002-2003

4.2.2 Article n°3

Ci-après se trouve l'article n° 3 de mon document de thèse, décrivant mon étude sur les concentrations de BC et OC relevées au Pic du Midi entre le printemps 2002 et l'été 2003, étude qui a été décrite dans le paragraphe précédent (4.2.1). Cet article a été soumis à la revue internationale Geophysical Research Letters et s'intitule :

“Modelling abnormally high carbonaceous aerosol concentrations observed at Pic du Midi during Spring-Summer 2003 (submitted to GRL)”

Modeling the exceptional high concentrations of carbonaceous aerosols observed at Pic du Midi during Spring-Summer 2003

B. Guillaume, C. Lioussé, C. Galy-Lacaux, R. Rosset, E. Gardrat
Laboratoire d'Aérodynamique, 14 avenue E. Belin, 31400 TOULOUSE, France

H. Cachier
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement - GIF-SUR-YVETTE, France

M. Legrand
Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement- GRENOBLE, France

B. Bessagnet
INERIS - VERNEUIL-EN-HALATTE, France

N. Poisson
ADEME – rue Louis Vicat – PARIS, France

[1] Carbonaceous aerosols have been sampled weekly during the years 2002 and 2003 at Pic du Midi, an isolated high-altitude Pyrenean station. High concentrations of both black carbon BC and total organic carbon OC have thus been measured during the exceptional prolonged warm dry spell affecting western Europe in spring-summer 2003, culminating during the first two weeks in August. The aerosol ORISAM-TM4 model (Guillaume et al., 2006) together with new updated European emission inventories, has proven apt to simulate in detail aerosol BC and OC components and quantify the impact of enhanced photochemistry during the whole 2002-2003 period.

1. Introduction

[2] An exceptional prolonged warm and dry spell has struck western Europe in spring-summer 2003, beginning in March and ending in mid-August. It was associated with a persistent upper-ridge centered over Europe and high surface pressures. The extreme persistence of this ridge was related to a prolonged positive phase of the East Atlantic teleconnection pattern (Bell et al., 2005). The region between southern Spain and central France experienced a 20 days period in June-August 2003 with daily maximum temperatures exceeding 34°C, well above climatological means. Two periods of exceptional heat occurred in summer 2003, one in June and the other during the first half of August. This latter was the most severe, adding high temperature positive variability (Schar et al., 2004) to the annual climatological peak in summer temperatures. In France, as many as 15,000 heat-related deaths were reported between late July and mid-August 2003 (Letertre et al., 2006). During spring-summer 2003, intense forest fires were detected in Europe and Siberia, resulting in smoke plumes largely spanning the northern hemisphere in successive transport events (Damoah et al., 2004) giving rise to significant increases in greenhouse gas concentrations (Simmonds et al., 2005). The exceptional year 2003 is considered as a manifestation of present climate change and what could be future European summers (Beniston, 2004). To further document this issue, there is an urgent need for dedicated long-term measurements: the high-altitude Pic du Midi observatory (PdMO) offers such a unique opportunity.

[3] Built in 1874, PdMO (43°04' N , 0°09' E , 2862 m a.s.l.) is a long-term established station for meteorological and ozone measurements. Close to the Neouvielle national park, on top of an isolated peak in central Pyrenees, PdMO is representative of free tropospheric air at temperate latitudes, mostly devoid of direct pollution effects. It is a valuable sentinel site for sampling westerly oceanic air masses approaching and circulating over the European continent. Climatological studies at PdMO (Bucher et al., 1991; Dessens et al., 1995), have displayed during the whole 20th century a mean temperature increase of 0.94°C/100yr, a significant increase in daily minimum temperatures (+2.4°C/100yr) associated with a decrease between day and night temperatures from 8.05°C in 1882 to 5.49°C in 1970. Concomitant 15 % increases in relative humidities and cloud cover have also been observed. Also, with ozone time series beginning in 1874, significant increases in high-altitude background average ozone concentrations (Marenco et al., 1994) have been measured, starting from about 10 ppb to present 50 ppb. Ozone measurements at other European high-altitude stations (Zugspitze, Hohenpeissenberg, Jungfraujoch) have largely confirmed these results at PdMO. Other observations related to and corroborating the climatic change implied by these results have been made close to PdMO, such as the dramatic area reduction of Pyrenean glaciers (35 km² in 1900 against present 5 km²) or increased trunk radial growths of mountain pines (*Pinus uncinata*) for more than 20 years. This pine species, confined to sub-alpine levels (1700 m to 2300 m) on the northern slopes of the Pyrenees, is highly sensitive to climate, especially to temperatures more than to precipitation (Rolland et al., 1998).

[4] In the past four years, PdMO has been instrumented for further chemical species, including carbonaceous aerosols, mineral aerosols and organic acids. Legrand et al. (2005) concluded that changes in organic acids concentrations in summer 2003 are attributable to the particular climatic conditions leading to warmer temperatures and higher higher oxidant levels resulting in enhanced emissions of biogenic precursors of diacids and aerosol secondary (SOA) formation. This study, focused on carbonaceous aerosols, will confirm Legrand's et al. assumption of enhanced photochemistry during the Atlantic air masses transit over Europe in summer 2003. Satisfactorily simulating both BC and OC at PdMO, the ORISAM-TM4 model (Guillaume et al., 2006) with its detailed sectional multi-component aerosol module will be shown to be a good indicator for quantifying the impact of enhanced photochemistry during this period.

2. Experimental procedures and modeling description

[5] Weekly collected frost protected filters have been analyzed for BC and OC aerosol components since March 2002. The sampling line for carbonaceous aerosols comprises a pump (KNF[®], 1 m³/hr), a gas meter and an on-line 47 mm diameter filter holder (NILU Products AS[®]). Aerosols are collected on quartz filters QMA[®] Whatman preheated during 24 hours at 450° so as to lower blank levels. Several procedures are available (Chow et al., 2001) for BC and OC measurements, with uncertainties still present in BC vs. OC split. The choice is made here of using a DRI analyzer and the IMPROVE thermal / optical (TOR) protocol (Chow et al., 2004). This procedure, under a carbonate-free assumption, results in optimal BC vs. OC split, improved through optical charring correction (Johnson et al., 1981).

[6] ORISAM -TM4 (Guillaume et al., 2006) is a global CTM (Chemistry/Transport Model) at 3°x 2° horizontal resolution, developed through coupling TM4 (Houweling et al., 1998) with ORISAM (ORganic and Inorganic Spectral Aerosol Model : Bessagnet et al., 2002; Liousse et al., 2005; Cousin et al., 2005). TM4 is updated every 6 hours using the European Center ERA-40 reanalyses (<http://www.ecmwf.int/research/era/>). ORISAM is a sectional (8 bins hereafter) multi-component aerosol model with internally-mixed inorganic and organic species, these latter comprising BC, OCp and secondary organics (SOA) formed through successive oxidation stages of anthropic and biogenic VOC (Volatile Organic compounds) precursors in a detailed gas phase scheme.

[7] Particular effort has been put on emission inventories which are key elements in BC and OCp modeling. Emission inventories of VOC precursors for SOA formation, both from anthropogenic (toluene, xylene) and biogenic origins (terpenes), are issued from the POET emission database (Olivier et al., 2003). European fossil fuel and biofuel combustion emission inventories (FF) for BC and OCp (including traffic, industry, domestic use) have been updated for the year 2000 (Guillaume and Liousse, 2006) and included within recent global ones (Junker and Liousse, 2006). Further to these inventories, severe forest fires have occurred in Portugal and western Spain at the beginning of August 2003 and have impacted biomass burning BC emissions locally, estimated here from national burnt area estimates (Barbosa et al., 2004) for Portugal, Spain, France and Italy (table 1). However, systematic HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov>) both trajectories (not shown here) ending at PdMO displays there no direct impact during this period of these biomass fires issued from the western Iberian peninsula. Indeed, these trajectories bypass Europe by the west, off the French Atlantic coast before anticyclonically turning successively over Ireland, England, the Netherlands, Germany, central Europe and Italy before lastly arriving only after several days at PdMO, out of direct reach. As an illustration, these intense fire plumes have been detected aloft (~ 5 km) along their way in August 2003 lidar observations at Cabauw, Netherlands (Hodzic et al., 2004).

Table 1. National BC emissions (in tons/month) from biomass burning (BB) during the summers 2002 and 2003, and as a reference, from fossil fuels (FF).

	Biomass burning BC emissions (tons /month)		Fossil fuel BC emissions (tons /month)
	Summer 2002	Summer 2003	Typical of the years 2000
Portugal	16800	59057	7073
Spain	14000	20891	49265
France	2800	10360	71187
Italy	5600	12852	56927

3. Results

[8] Figure 1 displays a photomontage of side by side weekly filters collected at PdMO from August 2002 to December 2003. Blackness degrees of these filters are significant qualitative indications of carbonaceous aerosol air contents at PdMO. Two major results emerge from this figure. First, and most prominently when considering the boxed filters for the first two weeks of August 2003, these latter appear by far the blackest of the whole set, thus denoting high carbonaceous pollution. The second point of emphasis, in relation with the prolonged warm and dry spell beginning in March 2003 over Europe is to be found in filter blackness appearing as soon as March 12 and lasting up to Mid-August 2003. These spring-summer high BC and OC pollution levels at PdMO clearly exceed those in spring-summer 2002, with values in spring 2003 even higher than in summer 2002, thus illustrating the exceptional high aerosol loads at PdMO in 2003. These variations have been confirmed by the BC and OC concentrations measured during this period (figure 2). In the following, to further interpret both these observations and analyse experimental measurements, ORISAM-TM4 has been run to simulate both BC and OC concentrations from April 2002 to September 2003.

[9] Figure 2 compares measured and modeled BC concentrations at PdMO from April 2002 to September 2003. What emerges from this figure 2 is a general close agreement between measured and modeled BC during this whole period, even with correct peak to peak timing and magnitudes, with average modeled and measured BC levels during this period differing by only 19%. The highest BC peak in August 2003 is reproduced (though underestimated by 35%), together with BC peaks appearing as soon as March 12, 2003, rather closely paralleling filter blackness degrees in figure 1 during spring-summer 2003. One can also denote similar BC levels in figure 2, either observed or modeled, in summer 2002 and spring-early summer 2003, as already quoted for figure 1. Very low BC levels during the winter 2002-2003 qualify PdMO as a background clean site.

[10] Now considering OC in figure 3, observed values reveal similar behaviour as for BC in figure 2, both in summer 2002 and spring-summer 2003, though with OC values higher by a factor of about 5 with respect to BC. Previous model tests were made without ORISAM, only using OC_p emissions multiplied by an empirical 1.5 constant factor assumed to roughly account for SOA formation (Solmon et al., 2005). In figure 3, the dotted line corresponding to these first values completely fails to capture the observed OC (though with rather correct timing), except in late fall 2002 and during the winter 2002-2003. This latter remark is in favor of a seasonal explanation for such a difference between spring-summer and winter. We have seen no direct influence of 2002-2003 summer biomass burning at PdMO, explaining the gap between modeled and measured OC.

[11] Then, using the same European FF inventories, the full ORISAM-TM4 model (Guillaume et al., 2006) has been run in a second series of tests. This version includes detailed temperature- and photochemistry-dependent SOA formation, with successive VOC gas phase oxidation stages in the presence of NO_x, O₃, NO₃ and OH radicals and introducing gas-particle partition yields. The improvement brought about by ORISAM for 2002 and 2003 is quite striking, as illustrated with the solid line "OC with ORISAM" in figure 3. In this figure 3, the magnitudes and timing of observed and modeled peaks quite correctly agree. This result in figure 3 emphasizes the prominent role of SOA formation during air mass transit over the anthropogenic and biogenic European sources in such a hot dry photochemically active atmosphere as during the exceptional spring-summer 2003. Same results also apply to the summer 2002, though with much less active photochemistry. Since these remarkable meteorological conditions have prevailed in spring-summer 2003 all over western Europe, further with- and without-ORISAM simulations have been compared to observations at other high-altitude stations. The results for Puy de Dome (French Massif Central, 1450 m a.s.l.) and Sonnblick (Austrian Alps, 3106 m a.s.l.) (CARBOSOL program, Legrand, pers. comm.) are displayed, respectively in figure 4-a and 4-b. At these stations also, ORISAM brings striking improvements, though they are sites not so far from local/regional pollution sources as PdMO.

4. Conclusions

[12] BC and total organic carbon OC (OC_p+SOA) concentrations are very sensitive complementary species allowing to analyze the various processes affecting carbonaceous aerosols from emissions to deposition, through their transport and physico-chemical transformations. PdMO, a high-altitude sentinel site for Western Europe, has provided unprecedented carbonaceous aerosol measurements during the two years 2002 and 2003, including the exceptional prolonged hot dry spell of spring-summer 2003. With new updated BC and OC_p emission inventories and the aerosol model ORISAM-TM4. Simulated BC concentrations fairly agree with observations, both in 2002 and 2003. Turning to OC, simulations without ORISAM (just applying a constant correction factor to mimic SOA formation) failed to capture the observed OC concentrations. Then and secondly, with ORISAM, quite significant improvements resulted in the comparison between observed and modelled OC. Same results were obtained for BC and OC at other west European high-altitude stations during the same period. These results and comparisons emphasize the prominent role of photochemistry in anthropogenic and biogenic SOA formation in spring and summer, particularly in such an extreme situation as in 2003 over Europe, in line with Legrand et al's (2005) analyze of the organic acid measurements at PdMO. This requires the development and use of

appropriate aerosol models such as ORISAM. Also, there is a concomitant need for appropriate emission inventories loading the air masses during their transit over the continent.

Acknowledgments

and V. Pont is highly acknowledged enlightening discussions and instrumental support.

Bibliographie

Barbosa, P., J. San-Miguel-Ajanz, A. Camia, M. Gimeno, G. Liberta and G. Schmuck (2004), Assessment of fire damages in the EU Mediterranean Countries during the 2003 Forest Fire Campaign, *Official Publication of the European Commission, S.P.I.04.64, Italy*.

Bell, G. and T. Eichler (2005), Special climate summary - Exceptional heat and dryness in Europe during April-August 2003, <http://www.ncep.noaa.gov>.

Beniston, M. (2004), The 2003 heat wave in Europe: A shape of things to come ? An analysis based on Swiss climatological data and model simulations, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L02202, doi: 10.1029/2003GL018857.

Bessagnet, B., A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honoré, C. Liousse and L. Rouil (2004), Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.*, *38*, 2803-2817.

Bucher, A. and J. Dessens (1991), Secular trend of surface temperature at an elevated Observatory in the Pyrenees. *Journal of Climate*, *4*, 859-868.

Chow, J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., Merrifield T.M. (2001), Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aerosol Sci. Technol.* *34*(1), 23-34.

Chow, J.C., J.G. Watson, L.W.A. Chen, W.P. Arnott, H. Moosmuller and K.Fung (2004), Equivalence of elemental carbon by the thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols, *Environ. Sci. Technol.*, *38*(16), 4414-4422.

Cousin, F., C. Liousse, H. Cachier, B. Bessagnet, B. Guillaume and R. Rosset (2005), Aerosol modeling and validation during Escompte 2001, *Atmos. Env.*, *39* (8), 1539-1550.

Damoah, R., N. Spichtinger, C. Forster, P. James, I. Mattis, V. Wandinger, S. Beirk, T. Wagner and A. Stohl (2004), Around the world in 17 days – hemispheric-scale transport of forest fire smoke from Russia in May 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 1311-1321.

Dessens, J. and A. Bucher (1995), Changes in minimum and maximum temperatures at the Pic du Midi in relation with humidity and cloudiness, 1882-1984, *Atmospheric Research*, *37*, 147-162.

Guillaume, B. and C. Liousse (2006), Development of carbonaceous aerosol emission inventories from fossil fuel over Europe at continental scale with focus on traffic at national and regional scales, *Submitted (in revision) to Journal of Geophysical Research (also: 8th conference on carbonaceous aerosol, Vienna, 2004)*.

Guillaume, B., C. Liousse, R. Rosset, H. Cachier, P. Van Velthoven, B. Bessagnet and N. Poisson (2006), ORISAM-TM4 : a new global sectional multi-component aerosol model including SOA formation - Focus on carbonaceous BC and OC aerosols, *Accepted Tellus B*.

Houweling, S., F. Dentener and J. Lelieveld (1998), The impact of non-methane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry, *Journal of Geophysical Research*, *103*, 10673-10696.

Johnson, R.L., Shah J.J., Cary R.A. and J.J. Huntzicker (1981), An automated thermal-optical method for the analysis of carbonaceous aerosol. In: *Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationships. E.S. Macias and P.K. Hopke, Eds. American Chemical Society, Washington DC*, 223-233.

Junker, C. and C. Liousse (2006), A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997, *ACPD*, *6*, 4897-4927.

Lavoue, D., C. Liousse, H. Cachier, B. J. Stocks and J.G. Goldammer (2000), Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wild-fires at northern latitudes, *Journal of Geophysical Research*, *105*, 26871-26890.

- Le Tertre, A., A. Lefranc, D. Eilstein, C. Declercq, S. Medina, M. Blanchard, B. Chardon, P. Fabre, L. Filleul, J.-F. Jusot, L. Pascal, H. Prouvost, S. Cassadou and M. Ledrans (2006), Impact of the 2003 heatwave on all-cause mortality in 9 French cities, *Epidemiology*, 17, 75-79.
- Legrand, M., S. Preunkert, C. Galy-Lacaux, C. Lioussé, and D. Wagenbach (2005), Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630m and 4360m elevation, *Journal of Geophysical Research*, 110, D13302, doi:10.1029/2004JD005515.
- Lioussé, C., C. Michel, B. Bessagnet, H. Cachier and R. Rosset (2005), 0D-Modeling of Carbonaceous Aerosols over Greater Paris focusing on the organic particle formation, *J. Atmos. Chem*, 51 (2), 207-221.
- Marengo, A., H. Gouget, P. Nedelec, J.P. Pages and F. Karcher (1994), Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series : Consequences : positive radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 99, 16617-16632.
- Olivier, J., Peters J., Granier C., Petron G., Müller J.-F., Wallens S. (2003), Present and future surface emissions of atmospheric compounds, *POET report #2, EU project EVK2-1999-00011*.
- Pun, B.K., S.-Y. Wu, C. Seigneur, J.H. Seinfeld, R.J. Griffin and S.N. Pandis (2003), Uncertainties in modeling secondary organic aerosols : three-dimensional modeling studies on Nashville/Tennessee, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3647-3661.
- Rolland, C., J. Florence-Schueller (1998), Dendroclimatological synthesis on mountain pine (*Pinus uncinata* Mil. ex Mirb.) in the Pyrenees and the Alps, *Ecologie*, 29(1-2), 417-421.
- Schar, C., P.L. Vidale, D. Luthi, C. Frei, C. Haberli, M.A. Liniger, C. Appenzeller (2004), The role of increasing temperature variability in European summer heatwaves, *Nature*, 427, 332-336.
- Simmonds, P.G., A.J. Manning, R.G. Derwent, P. Ciais, M. Ramonet, V. Kazov and D. Ryall (2005), A burning question. Can recent growth rate anomalies in the greenhouse gases be attributed to large-scale biomass burning events ? *Atmos. Environ.*, 39, 2513-2517.
- Solmon, F., F. Giorgi and C. Lioussé (2006), Development of a regional anthropogenic aerosol model for climate studies: Application and validation over a European/African domain, *Tellus B*, 58, pp. 51-72 (22).

Figures

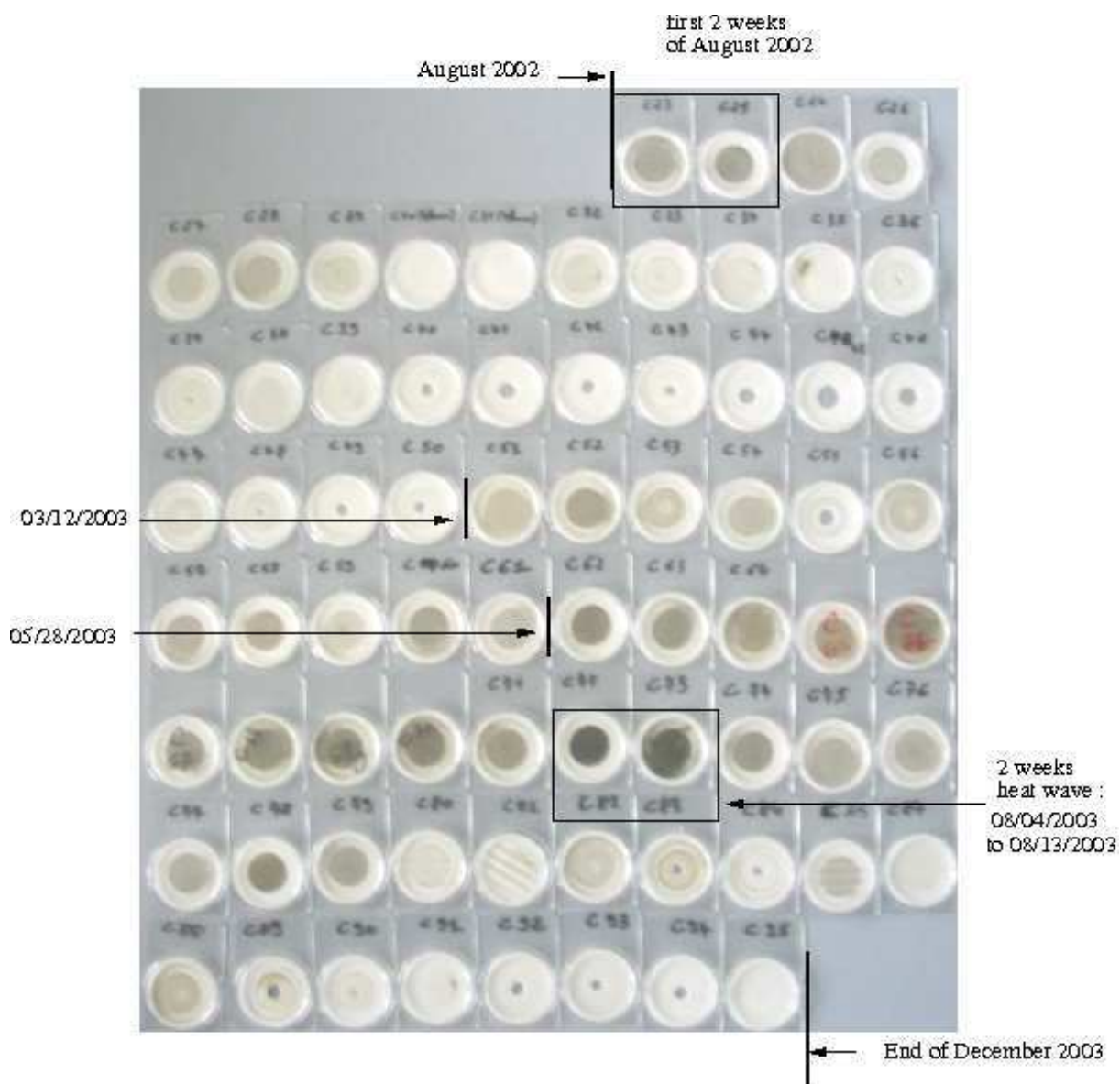


Figure 1. Weekly collected carbonaceous aerosol filters at PdMO for the period August 2002- December 2003 (boxed filters collected during the first 2 August weeks, respectively in 2002 and 2003).

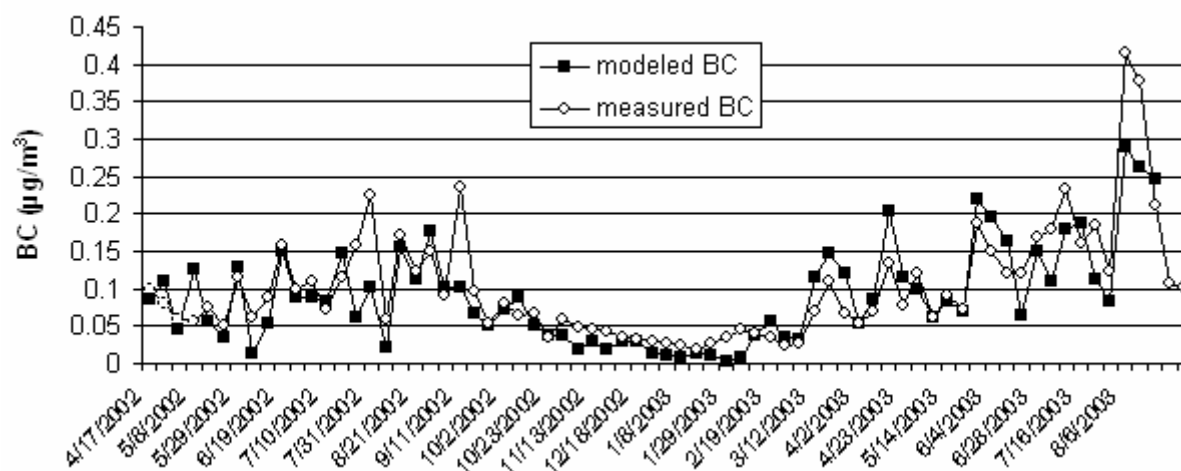


Figure 2. Measured vs. modeled BC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) at PdMO, from April 2002 to September 2003 (diamonds for measurements, black squares for simulations).

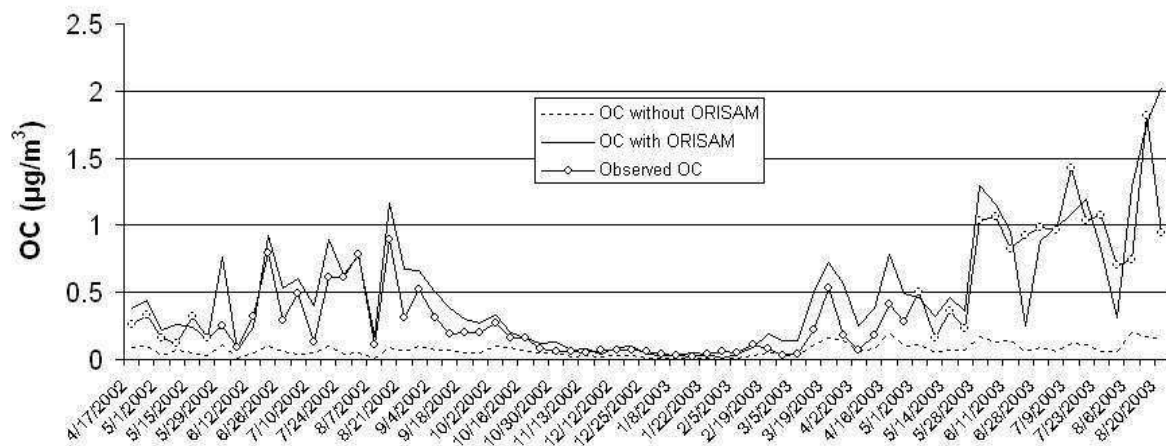


Figure 3. Measured vs. modeled OC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) at PdMO, for the same period as in figure 2 (solid line for modeled OC with the full ORISAM, dotted line for OC using the ORISAM tracer version).

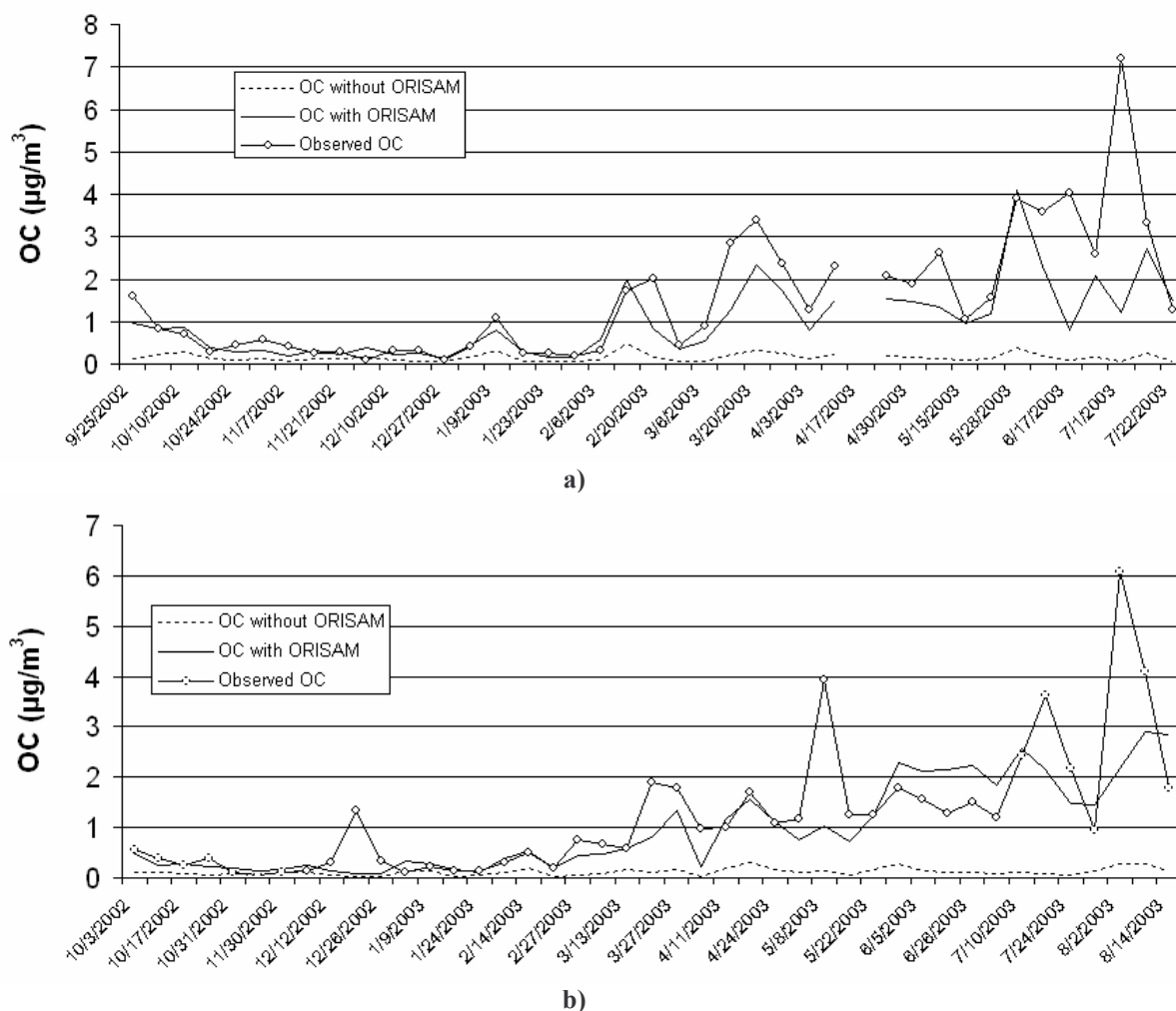


Figure 4. Measured vs. modeled OC concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) : a) at Puy de Dome ($45^{\circ}46\text{N}$, $2^{\circ}57\text{E}$, 1450m a.s.l.), b) at Sonnblick ($47^{\circ}03\text{N}$, $12^{\circ}57\text{E}$, 3106m a.s.l.) (same notations as in figure 3).

4.2.3 Transport longue distance Amérique du Nord / Europe

L'objectif de cette étude est d'analyser à l'aide du modèle ORISAM-TM4, les flux de particules entrant en Europe et provenant d'Amérique du Nord (flux d'Ouest), d'Afrique et de Méditerranée (flux de Sud), de Russie (flux d'Est) et des régions boréales (flux de Nord). Un zoom particulier porte sur le transport entre l'Amérique du Nord et l'Europe. Il est important de noter que seul l'impact des combustions de fuels fossiles est considéré, les émissions de feux des latitudes tempérées et boréales n'ayant pas été disponibles au moment de cette étude. Dans nos simulations globales, la « boîte Europe » est définie par une zone s'étendant de 35°N à 70°N en latitude et de 20°W à 40°E en longitude, avec des parois verticales Ouest, Est, Sud et Nord allant du sol jusqu'à 10 hPa (sommet du modèle).

La période d'étude a été choisie pour une situation météorologique d'été, favorable à la formation de SOA, avec un flux entrant par la façade Ouest de la boîte Europe.

La période retenue est la période du 01 au 05 Août 2003. Ce choix permet d'évaluer l'influence du transport sur les SOA, qui, on l'a vu, sont prédominants en été. On observe sur la figure 4.13 la rétro-trajectoire de la masse d'air en provenance d'Amérique du Nord le 4 août 2003. Cette masse d'air est confinée à la basse et moyenne troposphère.

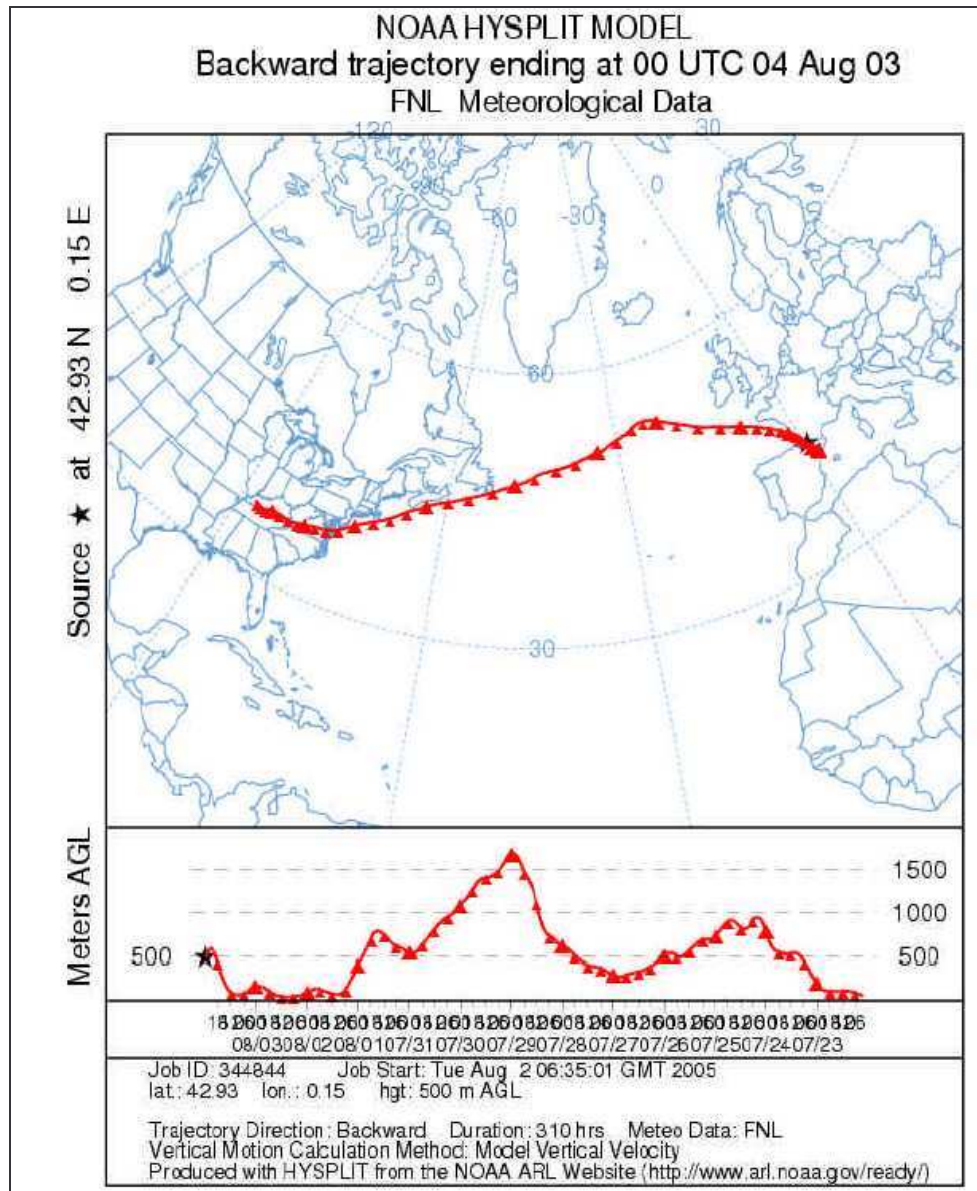


Figure 4.13 Flux d'Ouest sur l'Atlantique Nord le 01-05 Août 2003

Deux simulations ont été réalisées avec ORISAM-TM4:

- une simulation EM_ON de référence, semblable aux simulations globales du paragraphe 4.1,
- une simulation EM_OFF, dans laquelle on a éteint les émissions de BC et OCp liées aux combustions de fuels fossiles, ainsi que les émissions de COV biogéniques et anthropiques d'Amérique du Nord.

La simulation de référence fournit une quantification des flux entrants dans et sortants de la boîte Europe. Sur la figure 4.14, les flux entrants (positifs) et les flux sortants (négatifs) de la boîte Europe sont représentés pour BC. Ils montrent que le flux de BC entrant par l'Ouest correspond à environ 1/3 des émissions de BC, ce qui est une contribution importante. Durant l'été, le flux sortant par le Sud est particulièrement important (1,3 fois les émissions), notamment à cause du melten, un vent fort soufflant depuis la Grèce en direction des côtes d'Afrique du Nord (Egypte).

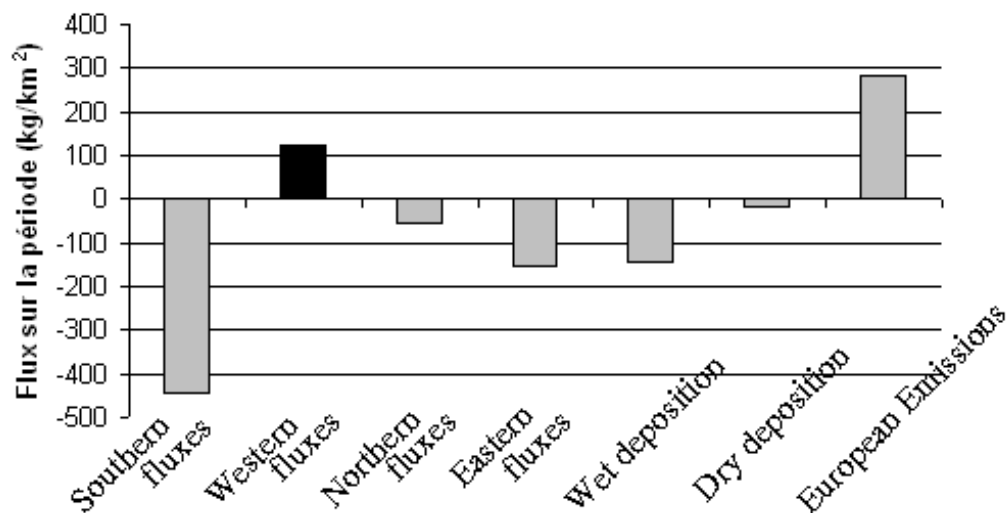


Figure 4.14 Bilans de flux de BC entrants (positifs) et sortants (négatifs) de la boîte Europe

Dans le flux entrant d'Ouest, j'ai évalué plus précisément l'importance relative des émissions anthropiques d'Amérique du Nord, en comparant les flux entrants dans la simulation de référence EM_ON et dans la simulation EM_OFF. J'ai ainsi obtenu par différence, la proportion due uniquement aux émissions anthropiques et biogéniques nord-américaines. Le **tableau 4.4** fournit cette proportion pour les différentes espèces carbonées de l'aérosol simulées par le modèle : BC, OCp, SOAA et SOAB. Ces proportions sont assez faibles (3-7%). En effet, la recirculation des masses d'air Européennes alimente pour l'essentiel les flux d'Ouest, ce qui s'applique au moins pour la période d'étude. La proportion d'origine nord-américaine dans le flux entrant Ouest est plus importante pour BC que pour OCp, du fait d'un dépôt plus important d'OCp, plus hydrophile dans le modèle. Concernant les SOAB, la plus forte proportion (7,12%) de flux Ouest d'origine nord-américaine est liée aux fortes émissions de COV biogéniques des Etats-Unis et du Canada.

Tableau 4.4 Contributions au flux entrant Ouest des polluants provenant d'Amérique du Nord

BC	3,22%
OCp	1,51%
SOAA	1,17%
SOAB	7,12%

4.3 Estimation des propriétés optiques de l'aérosol dans ORISAM-TM4-RAD

On a vu au chapitre 3 qu'un module d'optique RAD a été développé, qui permet de calculer les propriétés optiques des aérosols à partir des « sorties » du modèle ORISAM-TM4. Ce module est un des premiers du genre car :

- il considère un mélange interne d'aérosols à structure concentrique en trois couches : un noyau solide (black carbon), une seconde couche (carbone organique primaire) et une troisième couche (contenant inorganiques, SOA et eau) ;
- il calcule les propriétés optiques en tenant compte notamment de la teneur en eau de l'aérosol calculée par ORISAM (Mallet et al., 2005).

Ce module RAD que j'ai implémenté dans ORISAM-TM4 peut ainsi fournir une estimation des propriétés radiatives de l'aérosol dans un mélange interne tri-couche à l'échelle globale.

Dans ce paragraphe, quelques résultats sont présentés, centrés sur la détermination de l'albédo de simple diffusion (SSA) et de l'épaisseur optique des aérosols (AOD) dans la colonne atmosphérique. Je ne présente pas ici de comparaisons aux stations car je n'ai pas inclus dans cette étude les poussières désertiques, responsables d'au moins 50% des valeurs d'AOD et de SSA. Par contre, il m'a semblé utile de m'intéresser à la fois à l'impact des SOA et du mélange interne sur l'AOD et la SSA.

A cet effet, j'ai couplé à ORISAM-TM4 un autre module RADEXT, permettant de traiter les aérosols en mélange externe (cf. chapitre 3) pour comparaison avec le mélange interne. Les résultats présentés ici sont relatifs à une longueur d'onde dans le visible ($\lambda = 550\text{nm}$).

4.3.1 Résultats préliminaires

Les distributions spatiales globales des AOD simulées avec ORISAM-TM4-RAD sont comparées en figure 4.15 (été) et figure 4.16 (hiver) aux distributions spatiales des AOD du mode fin obtenus avec le satellite MODIS, (<http://g0dup05u.ecs.nasa.gov/Giovanni/>), respectivement pour août 2002 et janvier 2003.

De manière générale, on observe tout d'abord que les AOD simulées ont un ordre de grandeur très comparable aux AOD de MODIS, avec toutefois une légère sous-estimation générale, particulièrement sur les océans (0,2 de différence) et en régions boréales (différence de 0,5) durant l'été, les feux boréaux étant non inclus dans ces simulations.

La comparaison entre AOD simulées et MODIS pour les zones de feux africains, est particulièrement satisfaisante, avec également une bonne reproduction du transport des polluants de combustion à l'Ouest des côtes africaines. On note par contre que les AOD simulées en août sur l'Amazonie sont trop importantes (d'un facteur 100%), du fait de sources d'émissions de feux de biomasse probablement surestimées à cet endroit.

La comparaison entre AOD simulées et MODIS dans les régions à fortes émissions de combustions de fuels fossiles présente une légère surestimation des données simulées aux Etats-Unis et en Europe, avec une différence de 0,1-0,2 en général. C'est également le cas en Chine, où les zones à fortes densités d'AOD sont mal situées : une mise à jour des inventaires d'émissions sur ce pays avec une meilleure spatialisation/régionalisation s'avère

particulièrement nécessaire, du fait de l'évolution rapide de l'urbanisation et des grandes villes.

Il est intéressant de noter que les différences entre AOD simulées et AOD MODIS sont maximales sur les zones de poussières. En effet, on voit clairement émerger des AOD importantes sur le Takla-Makan (Mongolie), le désert du Thar au Rajasthan (Inde) et dans sa continuité le désert du Cholistan (Panjab Pakistanais), le Gobi desert (Mongolia), les Arabian deserts (Saudi Arabia) et le Sahara (Afrique).

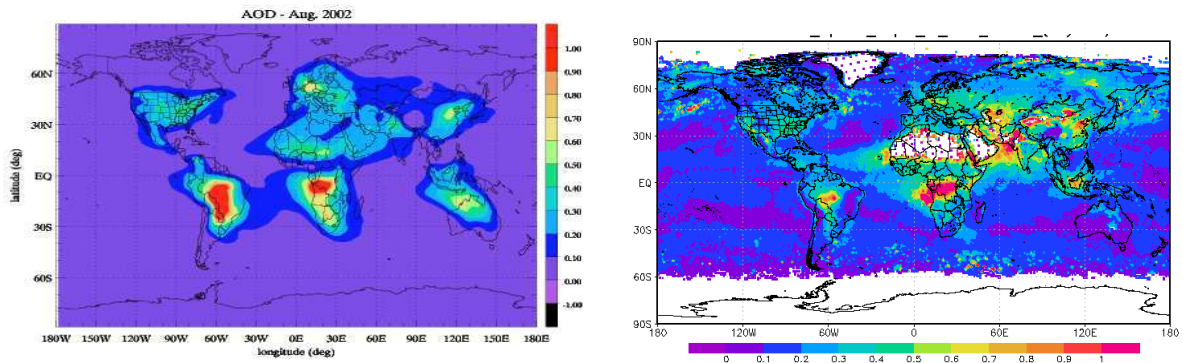


Figure 4.15– Comparaison) pour août 2002 entre AOD simulées par ORISAM-TM4-RAD (gauche) et AOD issues du satellite MODIS (droite)

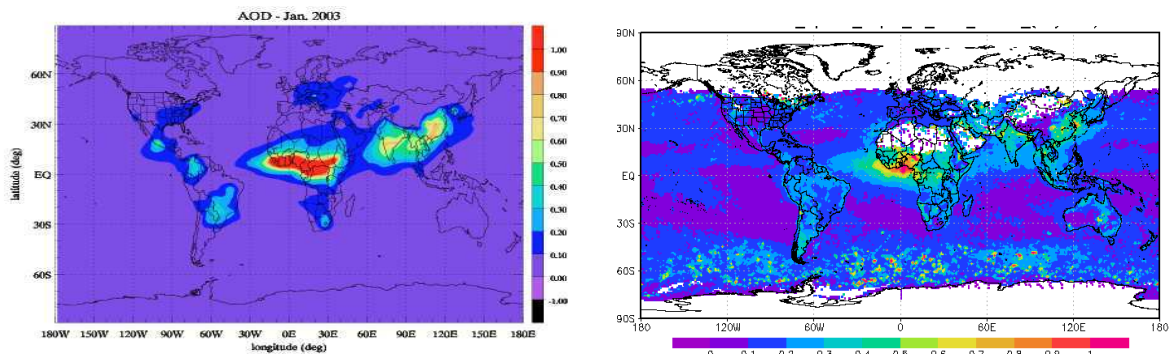


Figure 4.16– Comparaison pour janvier 2003 entre AOD simulées par ORISAM-TM4-RAD (gauche) et AOD issues du satellite MODIS (droite)

Si l'on regarde plus particulièrement la zone Europe (figure 4.17) pour août 2002, on note que la comparaison des AOD simulées et observées est particulièrement satisfaisante en Europe Méditerranéenne, où les écarts entre simulations et observations sont inférieurs à 0,1. Par contre, on note une surestimation des AOD de près de 50% sur l'Allemagne, la Belgique et les Pays-Bas, avec de meilleures estimations sur la Pologne. Ceci est principalement dû à la surestimation d'émissions de BC et OCp liées aux fuels fossiles déjà discutée dans l'article n°2. On notera également une sous-estimation des émissions dans la région d'Ankara (Turquie), pays situé en dehors de la zone du nouvel inventaire Européen, décrit au chapitre 2 et dans l'article n°1, et pour lequel les estimations d'émissions devront être revues.

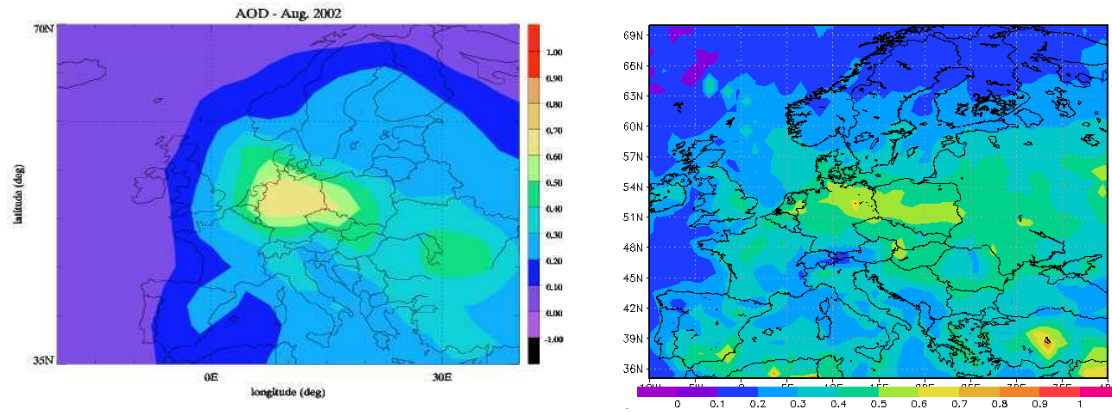


Figure 4.17– Comparaison pour août 2002 entre AOD simulées sur l'Europe par ORISAM-TM4-RAD (gauche) et AOD issues du satellite MODIS (droite)

4.3.2 Tests de sensibilité sur les AOD et les SSA

J'ai tout d'abord voulu tester la nécessité qu'il y a de considérer l'organique et sa formation complexe au travers d'ORISAM-TM4GP, au lieu de considérer l'organique comme simple traceur dans les calculs optiques, comme fait jusqu'ici dans les modèles. J'ai pour cela calculé d'une part les AOD avec ORISAM-TM4-RAD et d'autre part les AOD avec ORISAM-TM4-RAD mais en remplaçant toutefois les OCTot du module par des OCp multipliés par le facteur constant 1,25 (figure 4.18). En comparant les figure 4.18 et figure 4.15, on observe que les AOD sont sensiblement plus élevées (Afrique centrale, Indonésie, et surtout Amazonie) en tenant compte de la formation de SOA, du fait de l'apport des SOAB.

Les plus grandes différences sont sur les régions d'émissions de combustions de fuels fossiles. On relève notamment de fortes différences sur l'Amérique du Nord et l'Europe (figure 4.19), avec des AOD simulées souvent comprises entre 0,1 et 0,2 sans formation de SOA alors qu'elles sont plutôt comprises entre 0,3 et 0,6 sur les simulations avec la formation des SOA. Il est important de souligner la nette amélioration apportée par la prise en compte des SOA dans la comparaison des AOD dans ces zones.

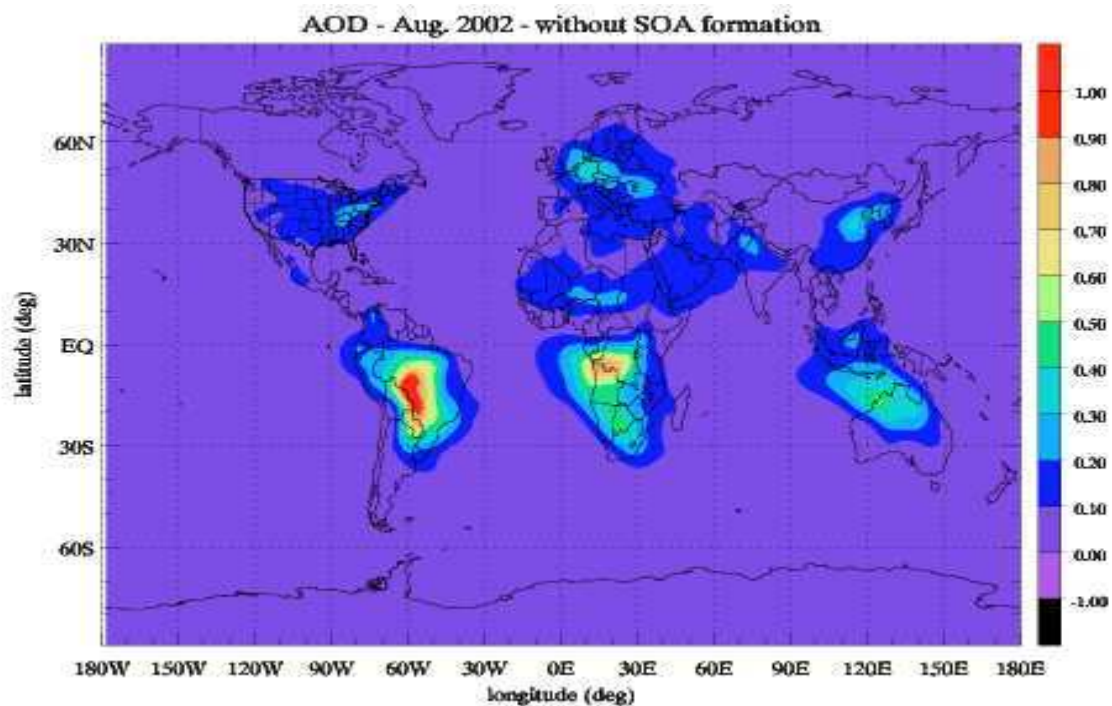


Figure 4.18—AOD simulées par ORISAM-TM4-RAD pour août 2002 avec OC traceur (sans formation de SOA - $OC=1.25*OC_p$)

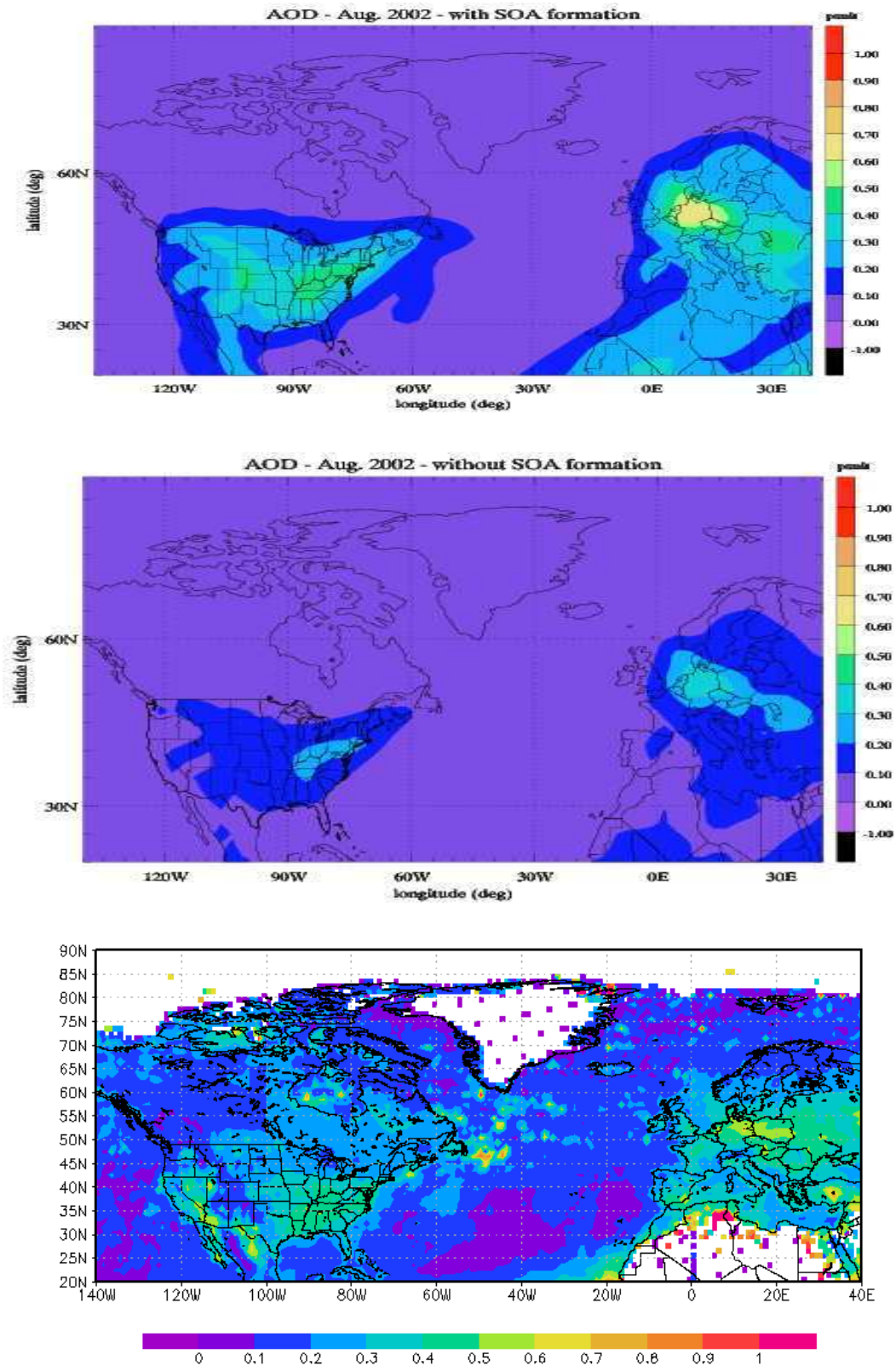


Figure 4.19—AOD sur l'Amérique du Nord, l'Atlantique Nord, l'Europe et l'Afrique du Nord en août 2002 : simulées avec ORISAM-TM4-RAD (en haut), simulées avec ORISAM-TM4-RAD avec OC traceur (au centre) et observés avec MODIS (en bas)

J'ai ensuite testé l'impact de la prise en compte des aérosols en mélange interne dans le calcul de leurs propriétés optiques. J'ai pour cela comparé les résultats d'ORISAM-TM4-RAD et d'ORISAM-TM4-RADEXT. Comme prévisible (Seinfeld and Pandis, 1998), les AOD sont sensiblement les mêmes. La différence fondamentale porte sur l'albédo de simple diffusion (SSA) (qui traduit la diffusivité de l'aérosol, proche de 1 pour un corps diffusant, et tendant vers 0 pour un absorbant parfait).

La comparaison entre SSA simulés avec RADEXT et RAD fait apparaître un écart important, avec une absorption nettement plus importante (SSA plus faible) pour les SSA simulées avec RAD. Ces différences sensibles sur les SSA entre mélanges interne et externe s'expliquent par le fait que l'aérosol est plus absorbant en mélange interne du fait de la présence systématique d'un cœur solide absorbant au centre de couronnes très diffusantes (avec eau, inorganiques et SOA). L'importance relative de l'absorption dans le mélange interne est confirmée par le calcul des efficacités de diffusion et d'absorption simulées par ORISAM-RAD et ORISAM-RADEXT en fonction du paramètre de taille x (figure 4.21) (rappelons que x est le rapport du diamètre de la particule à la longueur d'onde). En effet, les particules de diamètre de l'ordre de la longueur d'onde ont un coefficient de diffusion qui intervient pour 90% dans l'extinction avec RADEXT contre 65% avec RAD. Notons, comme prévisible, qu'il n'y a pas de différence pour des particules soit très petites, soit très grandes.

Les distributions spatiales de SSA simulés par ORISAM-TM4-RAD et ORISAM-TM4-RADEXT sont représentées sur la *figure 4.20*. Pour information, celles de Liousse et al. (1996) qui portaient sur des mélanges externes de carbone et de sulfates y figurent également. Il est intéressant de noter que la valeur de SSA obtenue sur la région de Marseille avec ORISAM-TM4-RAD est du même ordre de grandeur que celle de Mallet et al. (2005) au niveau de Marseille avec ORISAM-RAD couplé au modèle régional MESONH-C. La comparaison des SSA issus d'ORISAM-TM4-RADEXT avec les SSA de Liousse et al. (1996) montre que les SSA RADEXT sont inférieurs à ceux de Liousse et al., en particulier en janvier. Ceci est dû à des concentrations d'espèces diffusantes très différentes entre les deux modèles. En effet, les variations saisonnières des inorganiques et des organiques par photochimie sont très marquées pour les SSA RADEXT.

Les valeurs de SSA obtenues dans ce contexte semblent particulièrement faibles compte tenu des valeurs expérimentales disponibles. Il s'agit ici d'une estimation préliminaire, plusieurs pistes seraient à explorer par la suite :

- il n'y a pas de poussières désertiques, qui entraîneraient une absorption plus élevée ;
- le rôle des sulfates aqueux, importants diffusants, n'est pas pris en compte ;
- pourrait-il s'agir de prendre en compte plutôt qu'un mélange interne ou bien un mélange externe, un mélange interne/externe, étant donné qu'on sait que les particules sont plutôt en mélange externe près des sources et en mélange interne à distance des sources ;
- les propriétés optiques sont ici considérées comme constantes, quel que soit le type de sources d'émissions, or ces propriétés sont susceptibles de varier, notamment pour BC et OC, par exemple selon que les sources sont des feux de biomasse ou des combustions de fuels fossiles.

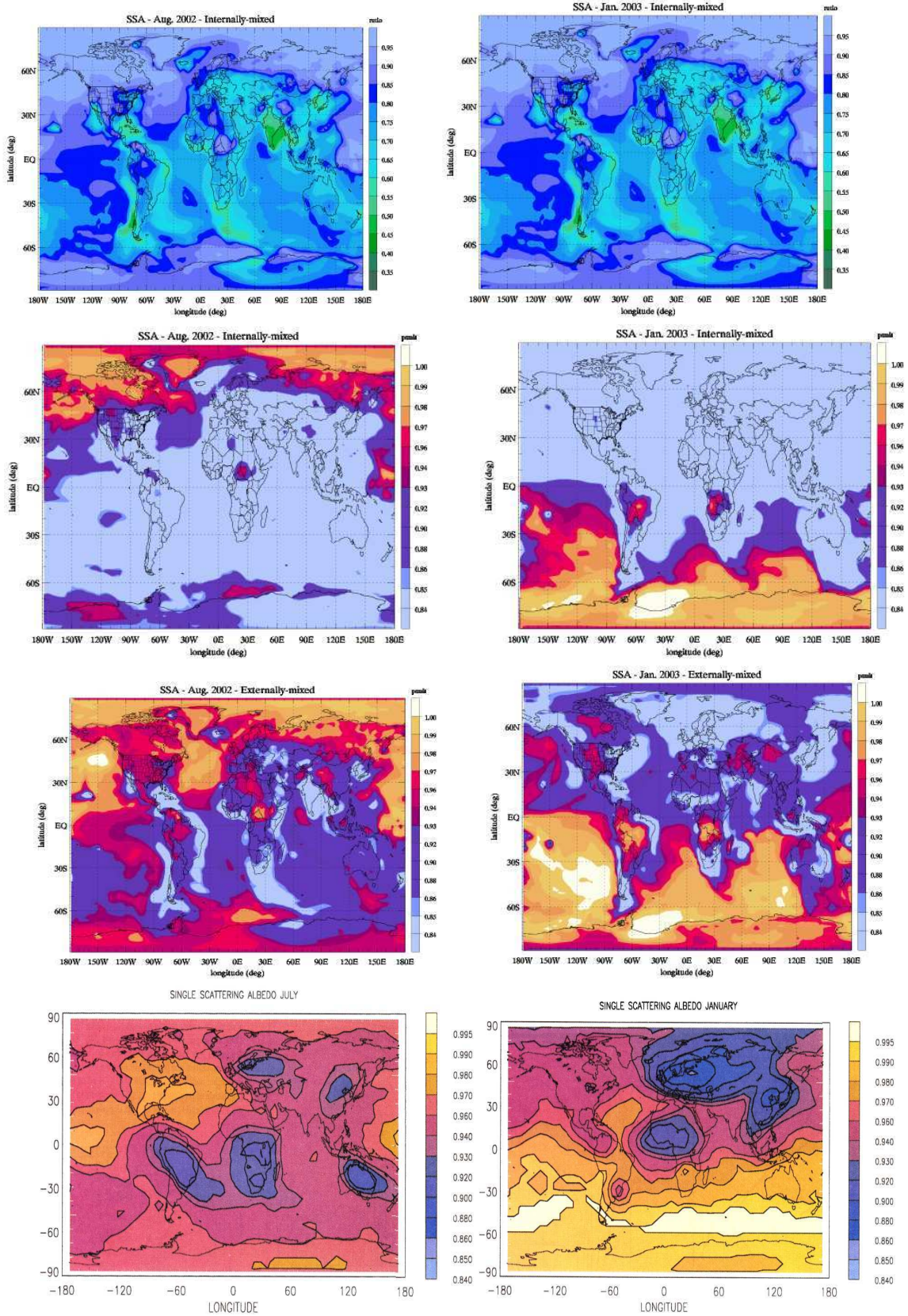


Figure 4.20 – De haut en bas et en ligne : albédos de simple diffusion simulés en surface en mélange interne sur une échelle de 0,35 à 1, puis en mélange interne (échelle de 0.84 à 1), puis en mélange externe et enfin, en mélange externe selon Liousse et al. (1996)

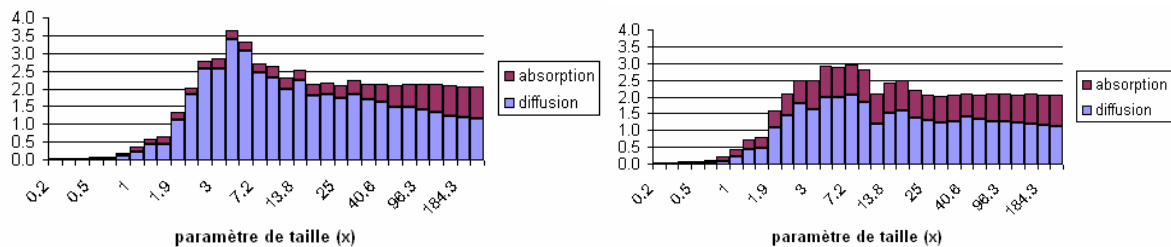


Figure 4.21– Distribution type des efficacités de diffusion et d’absorption dans le cas des mélanges externe (gauche) et interne (droite)

4.4 Conclusions

Le nouveau modèle d'aérosols ORISAM-TM4 a donc pu être évalué à l'échelle globale et en zoom sur l'Europe pour la période du printemps 2002 à la fin de l'été 2003 (avec les champs météorologiques ECMWF disponibles lors de l'étude). Tout d'abord, les masses totales atmosphériques en moyenne annuelle des aérosols primaires BC et OCp obtenues avec ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP sont comparables à celles de la littérature. Les termes de production des SOA sont dans la gamme supérieure des estimations de la littérature, avec une différence notable entre ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP, ce dernier fournissant une fraction particulaire relative plus faible (i.e. une plus grande évaporation). La paramétrisation en fonction de la température employée pour le Kp s'est révélée être un paramètre de grande sensibilité entre les modèles existants et nos deux versions d'ORISAM-TM4, mais ceci n'explique pas la totalité de ces différences, également liées à la granulométrie des aérosols, notre étude étant la seule à la prendre en compte. Ensuite, les concentrations modélisées par ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP ont été comparées aux mesures d'un certain nombre de sites ruraux et de sites de fond et cette confrontation modèle/mesures s'est révélée satisfaisante pour BC. Pour OC, la modélisation explicite des SOA dans ORISAM-TM4 améliore nettement ces comparaisons, par rapport à une modélisation souvent employée où OC est un simple traceur (fonction constante de OCp). Sur l'Europe, le modèle a permis d'évaluer la part du transport intercontinental des aérosols carbonés sur l'Atlantique Nord, avec une contribution très importante des aérosols secondaires dans le mélange. Cette part se situe dans la fourchette haute des estimations car on s'est limité à un épisode en conditions favorables (forte photochimie et flux d'Ouest établi sur l'Europe). Sur les sites d'altitude Européens étudiés (Pic du Midi notamment), distants de sources directes de pollution, le modèle a permis d'établir l'importance du transport intercontinental des aérosols et également de vérifier l'hypothèse de Legrand et al. (2004) d'un renforcement des SOA lors de la période de forte chaleur du printemps-été 2003 en reproduisant de manière satisfaisante le point culminant de la canicule de début août 2003, du fait d'une photochimie plus intense. En effet, de manière assez surprenante, le modèle reproduit les concentrations observées par les mesures, à la fois pour BC et pour OC. Enfin, le couplage d'ORISAM-TM4 avec le module radiatif RAD a permis de calculer pour la première fois à notre connaissance les propriétés optiques des aérosols en mélange interne à trois couches (en tenant compte de BC, d'OCp, des SOA, des inorganiques et de l'eau des aérosols). Avec ces nouvelles paramétrisations, la comparaison des épaisseurs optiques (AOD) avec les AOD du satellite MODIS s'est révélée plutôt satisfaisante au niveau de l'Europe. Les AOD sont très différents avec/sans prise en compte des SOA dans le modèle, les SOA augmentant de quelques dixièmes d'unité l'AOD de manière générale. Le calcul des albédos de simple diffusion (SSA) a montré une plus grande absorption pour le mélange interne que pour le mélange externe d'aérosols, ce qui jouera un rôle important dans le calcul futur sur l'impact radiatif des aérosols. La prise en compte future des sulfates aqueux et des poussières désertiques dans le modèle permettra d'améliorer les estimations d'AOD et de SSA pour de meilleures comparaisons avec les mesures.

CHAPITRE 5

ANALYSES DE SENSIBILITE AVEC ORISAM-TM4GP

5.1 PRISE EN COMPTE DES ALCANES DANS LA FORMATION DES SOA	227
5.1.1 CADRE DE L'ETUDE.....	227
5.1.2 PRINCIPAUX RESULTATS DE L'ETUDE DES PRECURSEURS ALCANES	229
5.2 HYGROSCOPICITE ET FORMATION DES SOA	233
5.2.1 NOUVEAUX DEVELOPPEMENTS DANS ORISAM.....	233
5.2.2 PRINCIPAUX RESULTATS DE L'ANALYSE DE SENSIBILITE SUR L'HYGROSCOPICITE DES SOA....	239
5.3 CONCLUSIONS SUR LES ANALYSES DE SENSIBILITE AVEC ORISAM-TM4GP	243

Dans ce chapitre, sont présentées les analyses de sensibilité réalisées sur la formation des aérosols organiques secondaires (SOA) avec le modèle ORISAM-TM4GP.

La paramétrisation des SOA d'origine anthropogénique (SOAA) dans ORISAM-TM4GP est encore à un stade préliminaire, car deux précurseurs COV anthropogéniques seulement sont considérés (toluène et xylène) dans tous les modèles globaux. La capacité à former des SOA d'une classe additionnelle de précurseurs, composée de certains alcanes, a été établie en laboratoire (Lim and Ziemann., 2005). L'importance de ces composés dans la formation de SOA, à échelle régionale, a pu être établie par Pandis et al. (1992), Cousin et al. (2005). Toutefois jusqu'ici, aucune étude n'a fourni à échelle globale d'estimation des SOA formés par oxidation de cette classe de précurseurs et c'est l'objet du premier test présenté ici.

De plus, toujours à l'échelle globale, l'hygroscopicité des SOA n'est traitée dans les modèles que d'une manière très simplifiée, consistant à les supposer hydrophiles à 100%. Dans le deuxième test présenté ici, on propose de tenir compte de l'hygroscopicité des SOA de manière plus détaillée, en introduisant un module détaillé déjà appliqué au niveau régional (Pun et al., 2003 ; 2006) qui permet d'obtenir les proportions hydrophile et hydrophobe des SOA.

5.1 Prise en compte des alcanes dans la formation des SOA

5.1.1 Cadre de l'étude

Les alcanes à longue chaîne carbonée ($C > 7$) sont des précurseurs COV peu étudiés dans la formation des aérosols organiques secondaires (SOA) jusqu'à présent. En effet, quelques études à échelle régionale ont déjà montré la capacité de ces précurseurs à former des SOA : Los Angeles (Pandis et al., 1992), Escompte (Cousin et al., 2005) sans qu'aucune évaluation n'existe quant à leur impact sur la formation des SOA d'origine anthropogénique (SOAA) à échelle globale.

Dans ORISAM-TM4GP, tous les alcanes sont regroupés dans la classe PAR (paraffines) comprenant l'éthane, le propane, les butanes et des alcanes de plus longue chaîne (pentanes, hexanes, etc.). La sous-classe de PAR contenant les alcanes qui conduisent à la formation de SOA, autrement dit qui ont un rendement d'aérosols (aerosol yield) non nul, a d'abord dû être isolée de la classe PAR : c'est la classe ALKP. Dans ce contexte, j'ai conservé le même schéma réactionnel qu'auparavant ainsi que les mêmes propriétés physico-chimiques (masse molaire, dépôt sec, etc.) pour les alcanes précurseurs ALKP comme pour les non-précurseurs PAR-ALKP, en calculant toutefois un rendement d'aérosol propre à la classe ALKP.

Le problème a été tout d'abord d'estimer les émissions associées et le rendement d'aérosol pour la nouvelle classe ALKP, sachant que très peu de données existent quant à la spéciation des COV.

Entre autres, il n'existe pas de distributions spatiales d'émissions par types de molécules de COV. J'ai fait à une spéciation (non spatialisée), parmi les plus récentes, qui est donnée pour le Royaume-Uni par l'UK National Atmospheric Emission Inventory (<http://www.aeat.co.uk/netcen/airqual/naei/annreport/annrep98/intro.html>). Il s'agit d'une spéciation par types de molécules pour toutes les espèces incluses dans la classe PAR, détaillée suivant les catégories d'activités d'émissions de la nomenclature Européenne SNAP (UN/ECE, 1996) (cf. chapitre 1). Le tableau 5.1 présente les proportions de chaque catégorie SNAP pour chaque type de molécules dans la classe PAR en termes d'émissions, les rendements d'aérosols pour chaque type de molécules étant ceux de Pandis et al. (1992). Les émissions de ALKP (en pourcentage de la classe PAR) et le rendement aérosol associé à ALKP que j'en ai déduit sont également exposés dans ce tableau.

Sur les 72 Tg/an d'émissions de PAR, j'ai donc estimé que 12,6% sont des émissions d'ALKP, soit environ 9 Tg/an, ce qui représente un peu moins que les émissions de COV anthropogéniques déjà pris en compte dans le modèle (17 Tg/an de toluène et 13 Tg/an de xylène).

J'ai ensuite développé le schéma réactionnel de formation des SOA pour y ajouter les ALKP et j'ai déduit un rendement d'aérosol de la classe ALKP à partir des rendements d'aérosols des molécules incluses dans cette classe ALKP, pondérés par les émissions associées. Le rendement résultant figure également dans le tableau 5.1. Il est de $146 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{ppm}$, ce qui équivaut à 0.24 molec/molec, rendement incorporé ensuite au nouveau schéma réactionnel de formation des SOA (valeur a_3 dans le tableau 5.2).

Il est clair que l'hypothèse faite ici a un impact sur les résultats. Dans les données de spéciation du Royaume-Uni, on note une très forte composante industrielle (snap 4 et snap 5) et de trafic (snap 7) : il s'ensuit que ces proportions utilisées ici à échelle globale peuvent surestimer la proportion trafic et industrie des émissions et donc entraîner une surestimation des SOA formés à partir des ALKP. Ne disposant pas d'autres données et face à l'importance d'autres incertitudes, notamment sur les émissions totales de COV (e.g. impact des biofuels et

des feux de biomasse– cf. Rapport IPCC Granier, Lioussé et al., 2006), je détermine donc ici une limite a priori supérieure de la contribution des ALKP à la formation des SOA.

	snap1	snap2	snap3	snap4	snap5	snap6	snap7	snap8	snap9	Aerosol yields (µg/m3/ppm) per species	Properties of class ALKP
butane	0.08%	0.69%	0.12%	2.14%	14.65%	3.94%	6.70%	0.21%	0.01%		
2-methylbutane	0.02%	0.64%	0.04%	0.46%	2.96%	0.00%	8.87%	0.26%	0.01%		
pentane	0.04%	1.20%	0.13%	1.21%	4.97%	0.00%	4.51%	0.13%	0.01%		
hexane	0.03%	0.24%	0.02%	1.21%	2.43%	1.47%	4.22%	0.07%	0.03%		
2-methylpropane	0.01%	0.25%	0.00%	0.53%	3.57%	0.19%	3.09%	0.10%	0.00%		
heptane	0.00%	0.26%	0.00%	0.32%	2.53%	0.36%	0.77%	0.02%	0.00%	7	146
octane	0.00%	0.00%	0.00%	0.21%	2.24%	0.06%	0.32%	0.02%	0.00%	98	
decane	0.00%	0.00%	0.00%	0.23%	0.00%	1.57%	0.28%	0.01%	0.00%	348	
nonane	0.00%	0.00%	0.00%	0.16%	0.01%	0.90%	0.07%	0.00%	0.00%	236	
2-methylpentane	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%	0.41%	0.39%	0.00%	0.12%	0.02%		
2-methylhexane	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%	0.02%	0.29%	0.65%	0.04%	0.00%		
undecane	0.00%	0.00%	0.00%	0.08%	0.00%	0.82%	0.00%	0.02%	0.00%	479	
3-methylhexane	0.00%	0.00%	0.00%	0.02%	0.02%	0.29%	0.47%	0.03%	0.00%		
cyclohexane	0.00%	0.36%	0.01%	0.06%	0.02%	0.35%	0.00%	0.00%	0.01%	17	
propane	0.04%	0.41%	0.04%	1.25%	3.77%	0.59%	0.41%	0.05%	0.91%		
ethane	0.03%	0.50%	0.02%	0.42%	2.04%	0.00%	0.63%	0.05%	0.61%		
total mass per snap	0.25%	4.54%	0.38%	8.46%	39.64%	11.23%	30.97%	1.11%	1.59%		
percentage of mass in snap categ with aerosol yield > 0	0.01%	0.62%	0.01%	1.06%	4.80%	4.06%	1.43%	0.06%	0.01%		12.28%

Tableau 5.1- Emissions par types de molécules de la classe PAR, par classe de SNAP (en noir) ; rendements en aérosol des molécules de la classe ALKP (sous-classe de PAR à rendement non nul) (en noir également) ; pourcentage massique des émissions de ALKP dans les PAR (en rouge) ; rendement en aérosol de la classe ALKP (en bleu)

Tableau 5.2– Schéma réactionnel « augmenté » de la classe des alcanes pour la formation des SOA

Anthropogenic and biogenic reactions with new products *	Rate constants (in cm ³ /molec/s) *	Aerosol yields (molec/molec)**
TOL + OH -> a1 * SOAA + ...	$1.81 \cdot 10^{-12} \exp(-355./T)$	$a1=0.08$
XYL+OH -> a2 * SOAA + ...	$7.3 \cdot 10^{-12} \exp(-355./T)$	$a2=0.08$
TERP + OH -> b1 * SOAB + ...	$1.21 \cdot 10^{-11} \exp(-444./T)$	$b1=0.34$
ALKP + OH -> a3*SOAA + ...	$8.1 \cdot 10^{-13}$	$a3=0.24$

* Hertel et al (1997), ** Tsigaridis and Kanakidou (2003)

5.1.2 Principaux résultats de l'étude des précurseurs alcanes

Les budgets des SOA sont bien sûr affectés par l'ajout de la classe des alcanes parmi les précurseurs (tableau 5.3) : les SOAA produits sont augmentées d'un facteur supérieur à 3 par rapport aux résultats d'ORISAM-TM4GP. La charge totale en SOAA devient maintenant 5 fois inférieure à celle des SOAB, au lieu de 30 fois pour ORISAM-TM4GP. Une légère augmentation est relevée pour les SOAB, du fait de l'augmentation du mélange préexistant (sur lequel les SOA condensent). Ces effets importants sont liés au fait que, comme on vient de le voir, non seulement les émissions d'ALKP sont importantes, mais également le rendement en aérosol associé.

L'ajout des précurseurs ALKP a également un impact sur les distributions spatiales en surface des SOAA. Ces distributions spatiales (figure 5.1 (a) et (b)), comparées aux distributions spatiales d'ORISAM-TM4GP (figure 5.6) montrent une nette augmentation des SOAA principalement au niveau des zones de feux de biomasse, et dans une moindre mesure, au niveau des combustions de fuels fossiles, l'Europe étant de fait relativement peu affectée par cette augmentation.

L'augmentation importante des SOAA a un effet limité sur le rapport OCp/OCtot en surface, pour lequel les distributions spatiales (figure 5.2) sont les mêmes que celles obtenues avec ORISAM-TM4GP (figure 5.7). Le rapport OCp/OCtot passe de 0,6 en été (ORISAM-TM4GP) à 0,58 (ici) et de 0,73 à 0,7 en hiver. Ceci s'explique par le fait que les SOAB restent largement prédominants et déterminent en grande partie le rapport OCp/OCtot. Par contre, l'ajout des ALKP comme précurseurs a également un impact important sur la distribution verticale des SOAA: on peut voir notamment sur les coupes verticales des concentrations de SOAA moyennées sur l'ensemble des longitudes (figure 5.3) que l'hiver, le transport de la pollution en provenance des régions tempérées de l'hémisphère Nord vers l'Arctique est renforcé, particulièrement en altitude (400hPa). L'été, l'impact est également augmenté, à la fois au niveau de la zone de feux des latitudes tropicales et au niveau des zones tempérées (combustions de fuels fossiles).

Tableau 5.3– Productions annuelles de SOAA, SOAB et OCp en (Tg/an) et charges totales (en Tg) avec ORISAM-TM4GP « augmenté » des alcanes

	Production (Tg/an)	Charge (Tg)
OCp	27.7	0.5
SOAA	8.6	0.1
SOAB	44	0.48

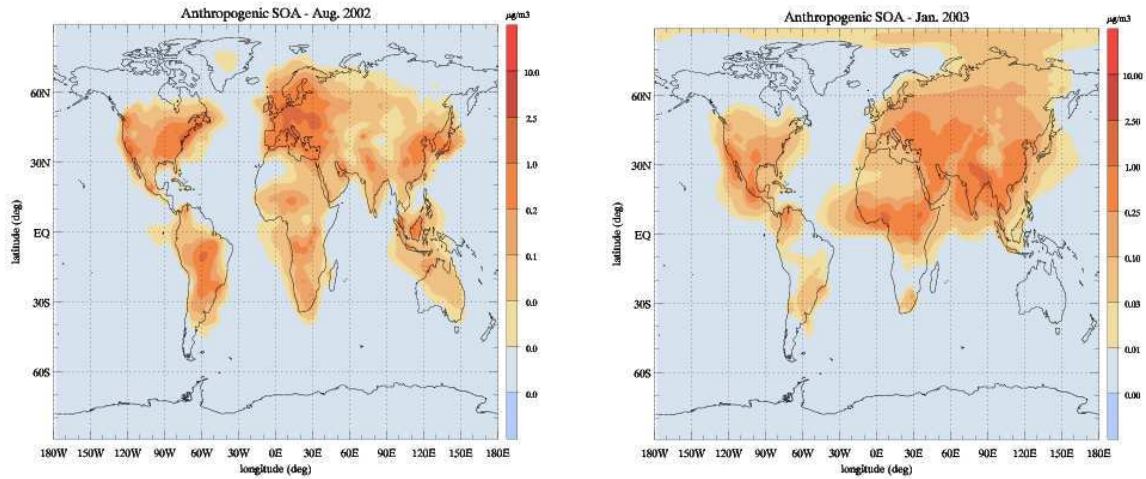


Figure 5.1 – Distributions spatiales en surface des SOAA obtenues avec prise en compte des alcanes a) en août 2002, b) en janvier 2003

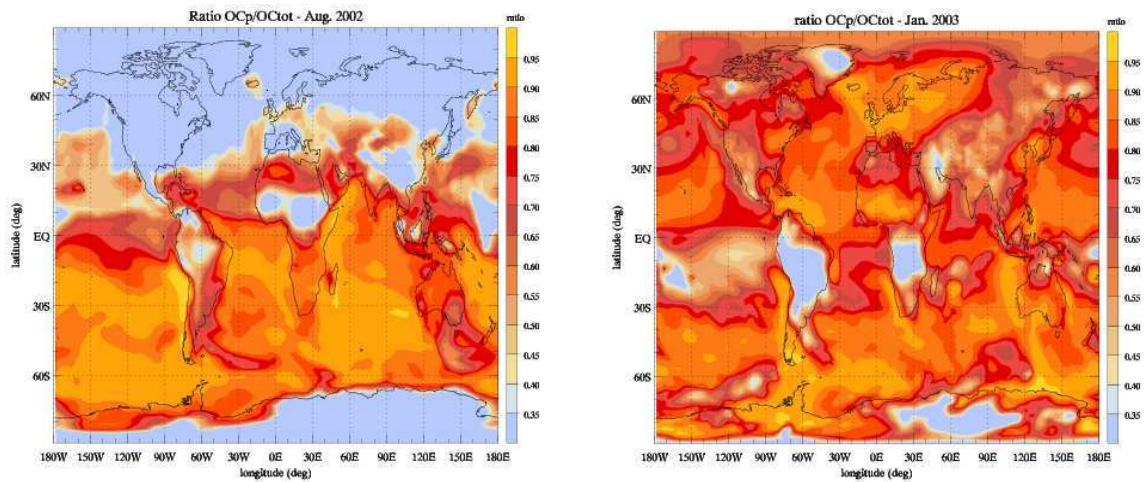


Figure 5.2– Distributions spatiales en surface du rapport OCp/OCtot obtenu en incluant les alcanes

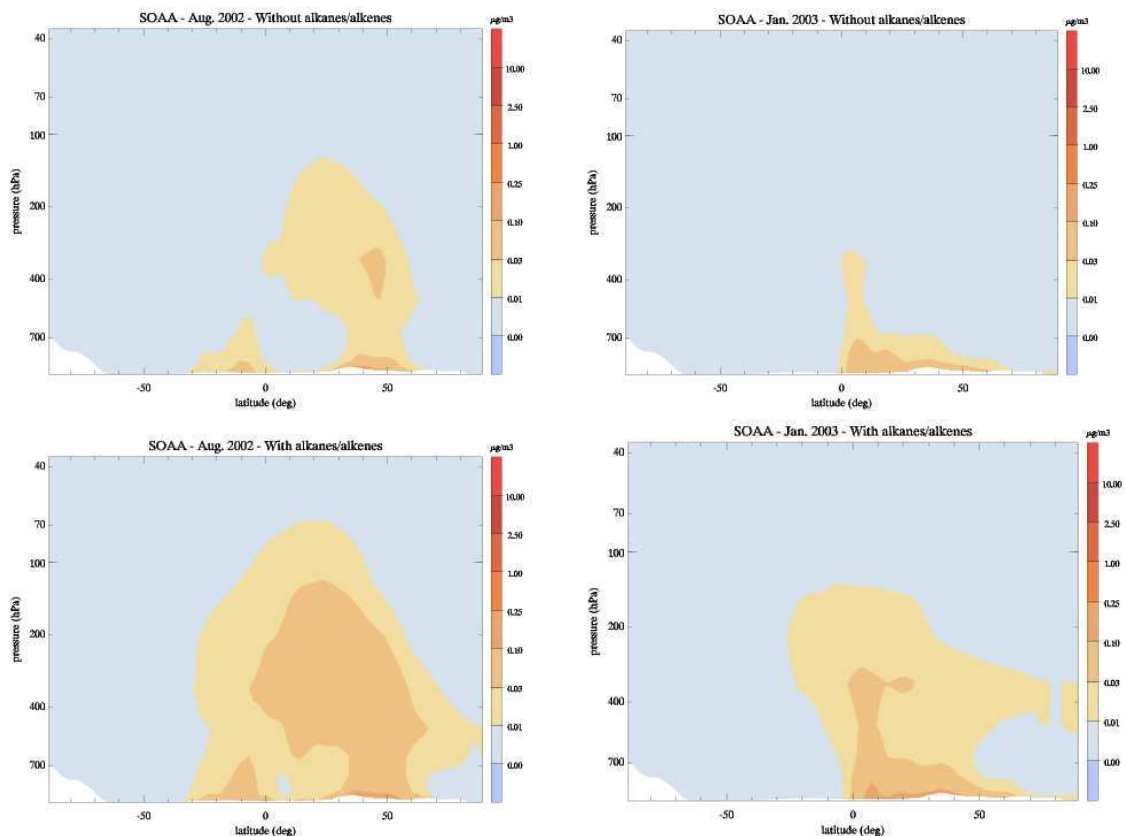


Figure 5.3 – Coupe verticale moyennée en longitude avec (haut) et sans (bas) la prise en compte des alcanes, pour août 2002 (gauche) et janvier 2003 (droite)

Enfin, les résultats de simulations de BC et OM, obtenus avec ou sans la classe des ALKP ont été confrontés aux mesures de Putaud et al. (2004) (rappelons que $OM=1.3*OC_{tot}$). Ces valeurs sont des moyennes annuelles à plusieurs sites Européens. Les résultats de simulation aux stations européennes sont peu sensibles à l'ajout des alcanes et alcènes lourds, du fait de la large proportion de SOAB déjà mentionnée plus haut.

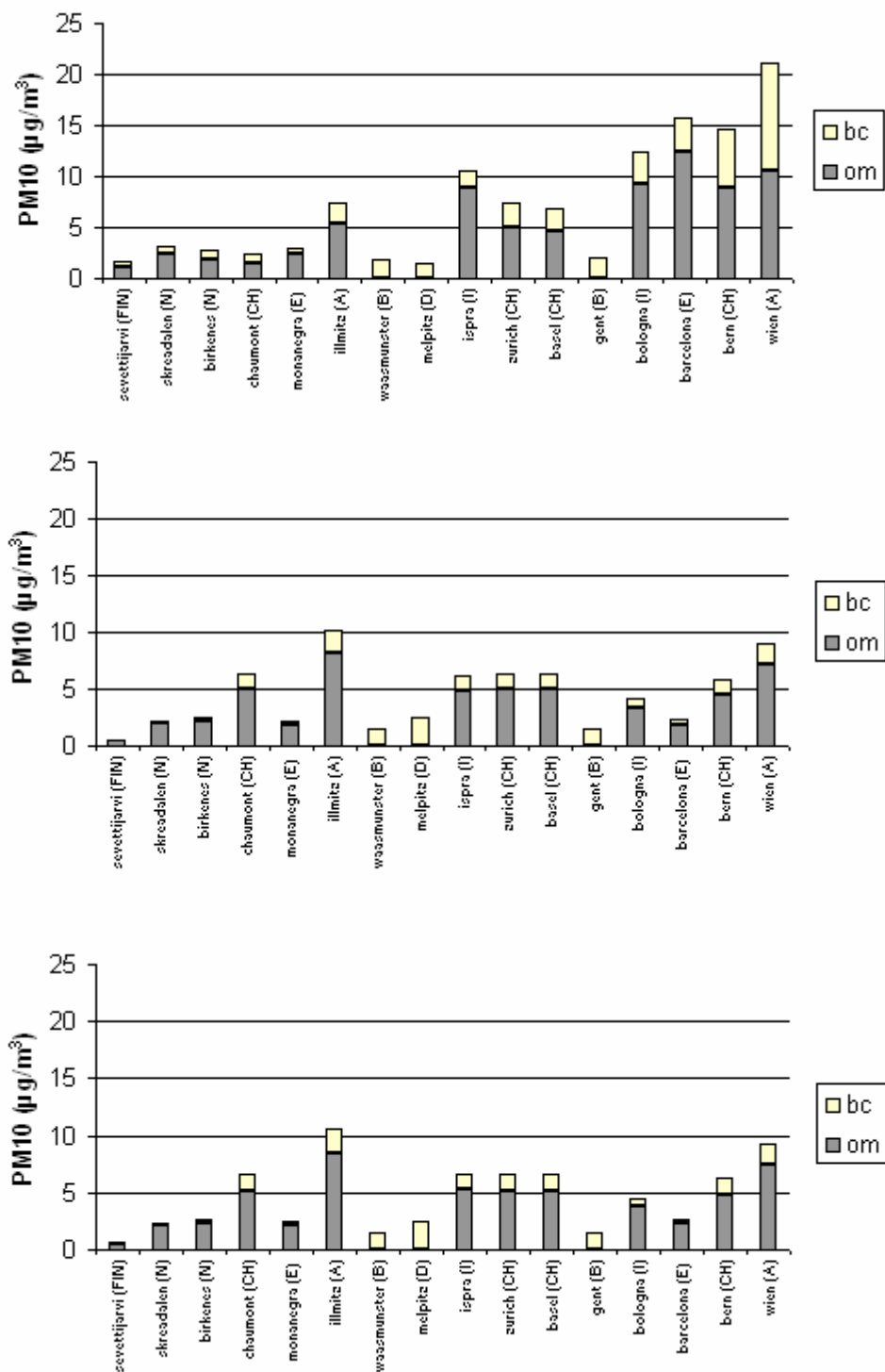


Figure 5.4 – Comparaison des composantes carbonées des PM10, entre les mesures aux stations EMEP de Putaud et al. (2004) (en haut), la simulation avec ORISAM-TM4GP sans les alcanes (au milieu) et avec les alcanes (bas)

5.2 Hygroscopicité et formation des SOA

Les interactions organiques/inorganiques dans les aérosols restent un domaine scientifique encore peu étudié, mais qui influe fortement sur l'hygroscopicité des aérosols. Un premier pas vers un traitement explicite de ces interactions dans les modèles d'aérosols a récemment été franchi, avec le développement du module d'aérosol MADRID 2 (Pun et al., 2003 ; Zhang et al., 2004) implémenté dans le modèle CMAQ (Pun et al., 2003). Par ailleurs, le traitement de ces interactions a récemment fait l'objet d'améliorations avec le développement du module SOA_AEC (Pun et al., 2004; Pun et al., 2006).

Afin de tester la sensibilité des résultats de notre modèle à la prise en compte de ces interactions organiques/inorganiques à échelle globale (une première à ma connaissance), j'ai incorporé ce module SOA_AEC dans ORISAM-TM4GP afin d'établir une première cartographie des aérosols organiques secondaires (SOA) hydrophiles et hydrophobes à échelle globale. Cette nouvelle version de modèle sera dénommée ORISAM-TM4AEC.

5.2.1 Nouveaux développements dans ORISAM

La prise en compte des interactions organiques/inorganiques telle que traitée dans le module SOA_AEC, permet de discriminer entre composés SOA hydrophiles et hydrophobes. Jusqu'ici, dans ORISAM-TM4GP, chaque COV précurseur est associé à un seul condensable SOA supposé, ce dernier étant supposé hydrophile à 100%. L'incorporation de SOA_AEC a donc nécessité une adaptation d'ORISAM-TM4 à la liste des SOA considérés. De plus, comme le schéma réactionnel de SOA_AEC imposait également de considérer une liste de COV différente de celle dans ORISAM-TM4GP, j'ai également incorporé dans ORISAM-TM4 la liste des COV précurseurs de Pun et al. (2004).

Nouveaux COV, SOA et nouveau schéma chimique de la phase gaz

Tout d'abord et pour des raisons de simplification, les COV anthropogéniques ont été regroupés en une seule classe, la classe TOL2 (toluène et xylènes). Le triméthylbenzène, précurseur anthropogénique émis à échelle globale à hauteur de 0.8 Tg/an et considéré par Pun et al. (2004) a été négligé ici, car les émissions spatialisées à échelle globale n'étaient pas disponibles pour cette étude.

Par contre, la classe des COV biogéniques d'ORISAM-TM4GP TERP (terpènes) a été scindée en 5 sous-classes distinctes conformément à Pun et al. (2004) : la classe API (α-pinène et sabinène), la classe BPI (β-pinène et d-carène), la classe TPE (terpinène), la classe LIM (limonène) et la classe TPO (terpinolène, linalool et terpinéol) (tableau 5.4). Par souci de cohérence entre les simulations avec ORISAM-TM4GP et ORISAM-TM4AEC, les sequiterpènes ont été retirés de la liste de Pun et al. (2004) car ils appartiennent à la catégorie des ORVOC biogéniques et non des BVOC (cf. chapitre 1). Pour les 5 classes de précurseurs biogéniques, le problème crucial de leurs émissions s'est posé. Mon premier travail a consisté à adapter les émissions de terpènes disponibles dans ORISAM-TM4GP à ces 5 classes de biogéniques. Pour ce faire, j'ai employé une des seules spéciations existantes pour les COV biogéniques, celle de Griffin et al. (1999a) (tableau 5.4).

Tableau 5.4– Hypothèses quant à la répartition des émissions de COV biogéniques
(Griffin et al., 1999a)

Compound	% of terpene emissions
API (α -Pinene + Sabinene)	40%
BPI (β -Pinene+ Δ^3 -Carene)	27%
TPE (Terpinene)	1%
LIM (Limonene)	23%
TPO (Terpinolene+ Ocimene + Myrcene)	9%

Comme indiqué plus haut, les nouvelles espèces SOA du module SOA_AEC ont été prises en compte à la place des deux classes SOAA et SOAB d'ORISAM-TM4. Les SOA du module SOA_AEC comportent trois classes d'espèces hydrophiles et trois classes d'espèces hydrophobes anthropogéniques, soit:

- la classe An0D des SOAA hydrophiles sans dissociation acide,
- la classe AnA1D des SOAA hydrophiles à un seul degré de dissociation acide,
- la classe AnA2D des SOAA hydrophiles qui se dissocient 2 fois,
- la classe AnBIP des SOAA hydrophobes à faible tension de vapeur saturante,
- la classe AnBmP des SOAA hydrophobes à tension de vapeur saturante modérée,

ainsi que trois classes d'espèces hydrophiles et deux classes d'espèces hydrophobes biogéniques, soit:

- la classe Bi0D des SOAB hydrophiles sans dissociation acide,
- la classe BiA1D des SOAB hydrophiles à un seul degré de dissociation acide,
- la classe BiA2D des SOAB hydrophiles qui se dissocient 2 fois,
- la classe BiBIP des SOAB hydrophobes à faible tension de vapeur saturante,
- la classe BiBmP des SOAB hydrophobes à tension de vapeur saturante modérée,
- la classe BiBhP des SOAB hydrophobes à tension de vapeur saturante élevée.

Il est intéressant de noter que dans Pun et al. (2004), ces onze classes ont été obtenues par regroupement à partir d'un grand nombre de molécules de SOA, sur la base de deux paramètres : l'affinité avec l'eau (degré de dissociation acide) donnée par le coefficient octanol/air (Kow) et la tension de vapeur saturante (VP). La figure 5.5 tirée de Pun et al. (2004) illustre l'élaboration des classes de SOA anthropogéniques à partir des précurseurs anthropogéniques.

J'ai incorporé les nouvelles classes de précurseurs et de SOA dans l'ensemble des processus d'émissions, transport, chimie et dépôts à l'aide des préprocesseurs d'émissions et de schéma chimiques ORISAM-TM4-KPP (émissions) et ORISAM-TM4KPP (schéma chimique), décrits en annexe 2. Le schéma chimique que j'ai introduit dans ORISAM-TM4GP est celui de Pun et al. (2004), présenté ici dans le *tableau 5.5*.

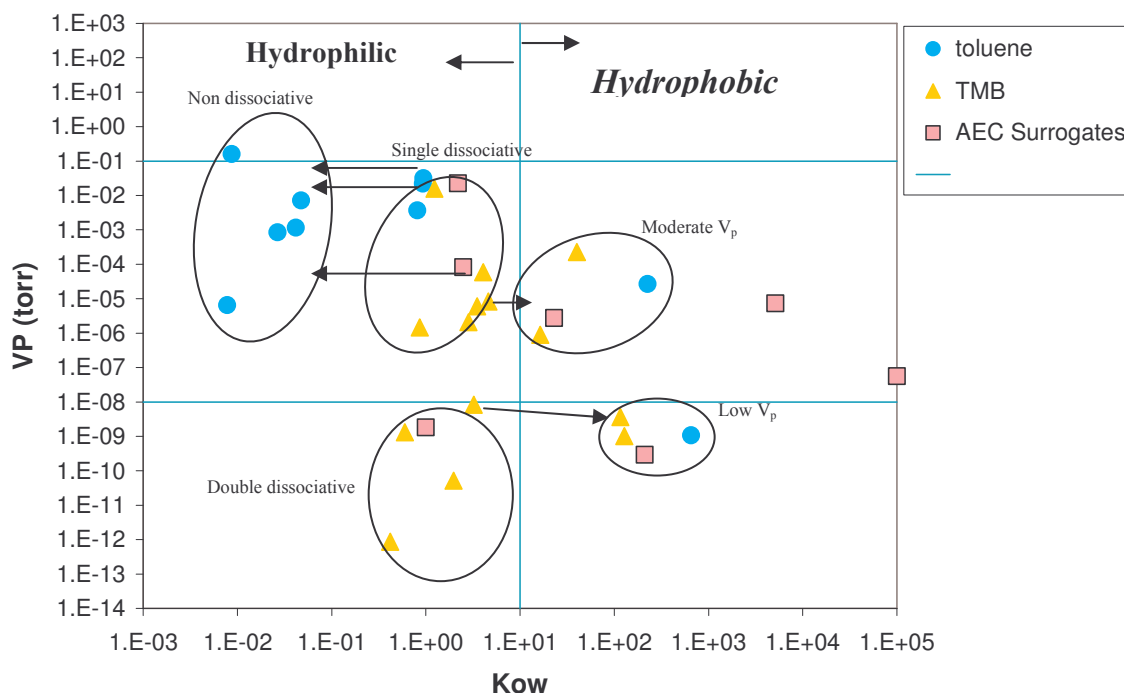


Figure 5.5 - Groupements en classes de SOA en fonction du coefficient de partition octanol/eau (K_{ow}) et de la tension de vapeur saturante (VP). TMB = triméthylbenzène, non considéré ici ; « AEC surrogates » = classes représentatives de MADRID2 (Pun et al., 2003) ajoutées pour comparaison

Tableau 5.5-Schéma réactionnel de formation des SOA dans ORISAM-TM4AEC

Reaction	Kinetics ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^a
TOL2 + OH \Rightarrow OH + 0.004 AnA0D + 0.001 AnA1D + 0.084 AnBmP + 0.039 AnBIP	$1.81 \times 10^{-12} \times \exp(355/T)$
API + OH \Rightarrow OH + 0.30 BiA0D + 0.17 BiA1D + 0.10 BiA2D	$1.21 \times 10^{-11} \times \exp(444/T)$
API + O ₃ \Rightarrow O ₃ + 0.18 BiA0D + 0.16 BiA1D + 0.05 BiA2D	$1.01 \times 10^{-15} \times \exp(-732/T)$
API + NO ₃ \Rightarrow NO ₃ + 0.6 BiBmP	$1.19 \times 10^{-12} \times \exp(490/T)$
BPI + OH \Rightarrow OH + 0.07 BiA0D + 0.08 BiA1D + 0.06 BiA2D + 0.19 BiBhP	$2.38 \times 10^{-11} \times \exp(357/T)$
BPI + O ₃ \Rightarrow O ₃ + 0.09 BiA0D + 0.13 BiA1D + 0.04 BiA2D + 0.21 BiBhP	1.5×10^{-17}
BPI + NO ₃ \Rightarrow NO ₃ + 0.6 BiBmP	2.51×10^{-12}
LIM + OH \Rightarrow OH + 0.20 BiA0D + 0.05 BiA1D + 0.001 BiA2D	1.71×10^{-10}
LIM + O ₃ \Rightarrow O ₃ + 0.09 BiA0D + 0.02 BiA1D	2×10^{-16}
TPE + OH \Rightarrow OH + α_{TPE} BiA0D + (1 - α_{TPE}) BiBmP	$5.3 \times 10^{-8} / T$
TPE + O ₃ \Rightarrow O ₃ + 0.055 BiA0D + 0.15 BiA1D	$4.2 \times 10^{-14} / T$
TPE + NO ₃ \Rightarrow NO ₃ + 1.0 BiA0D	$8.7 \times 10^{-9} / T$
TPO + OH \Rightarrow OH + α_{TPO} BiA0D + 0.25 x (1 - α_{TPO}) BiA1D	$5.1 \times 10^{-8} / T$
TPO + O ₃ \Rightarrow O ₃ + 0.5 BiA0D + 0.055 BiA1D	$7.5 \times 10^{-14} / T$
TPO + NO ₃ \Rightarrow NO ₃ + 1.0 BiA0D	$4.3 \times 10^{-9} / T$

Nouvel équilibre thermodynamique

Le travail le plus conséquent de ce test a consisté à substituer au module d'équilibre thermodynamique des organiques et inorganiques (cf. chapitre 3) d'ORISAM-TM4, le nouveau module d'équilibre thermodynamique de SOA_AEC, plus complexe, ceci, afin de modéliser conjointement l'équilibre gaz-particules des inorganiques, ainsi que des organiques hydrophiles et hydrophobes. Le détail de ce module thermodynamique se trouve dans Pun et al. (2004). J'en présente ici une description brève.

Pour les SOA hydrophobes, les concentrations sont déterminées selon l'approche par K_p . La différence majeure avec l'approche K_p d'ORISAM-TM4 est la dépendance du K_p au coefficient d'activité du SOA dans le mélange organique. C'est cet élément important qui introduit véritablement la prise en compte des interactions entre SOA organiques. Les coefficients d'activité des SOA organiques hydrophobes sont déterminés à l'aide d'UNIFAC (Saxena and Hildemann, 1997).

Les concentrations en SOA hydrophiles et en espèces inorganiques sont déterminées dans deux sous-modules d'équilibre distincts, reliés entre eux par l'intermédiaire de la masse totale d'anions organiques (anions organiques issus des dissociations acides), de la teneur en eau (« LWC ») et du pH du mélange inorganique/organique dans l'aérosol (figure 5.6), ceci constituant une première approche (indirecte) des interactions organiques/inorganiques.

Le sous-module calculant les concentrations des inorganiques est ISORROPIA, modifié de manière à tenir compte de la masse organique dissoute dans le calcul du pH. Quant au sous-module calculant les concentrations des organiques hydrophiles, il est complexe et détaillé de manière schématique dans la figure 5.7.

Dans ce sous-module et pour chaque SOA hydrophile, une première séparation s'effectue suivant que le SOA est sec (« no aqueous-phase ») ou bien humide (« existing aqueous-phase »). Un SOA sec est traité de manière identique à un SOA hydrophobe, par approche K_p . Un SOA humide peut :

- soit précipiter à l'état solide à une humidité relative supérieure à l'humidité relative de déliquescence (Deliquescence Relative Humidity) ($RH > DRH$), auquel cas il est traité comme aérosol sec ;
- soit être dissous en solution : dans ce cas, on considère l'ensemble de ses solutés (moléculaire et anioniques, « molecular solutes ») dont le nombre augmente avec le degré de dissociation (e.g. AnA1D est présent en solution sous forme de molécule et sous forme d'un seul anion). Pour ces solutés, l'équilibre thermodynamique aqueux (« aqueous equilibrium ») est déterminé par itérations successives à partir d'un calcul considérant les coefficients d'activités des solutés donnés par UNIFAC et les concentrations des solutés (« ions and molecules concentrations »).

Une dernière étape détermine par la méthode Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) (ou bien de manière optionnelle, avec UNIFAC) l'activité de l'eau dans le mélange organique hydrophile. Pour des raisons de simplicité numérique, j'ai employé la méthode ZSR. Ce sous-module fournit finalement la teneur en eau ($LWC + \Delta LWC$) et les concentrations en SOA hydrophiles.

Le couplage de ce module complexe au modèle ORISAM-TM4 a montré qu'un travail de simplification du nouvel équilibre thermodynamique dans ORISAM-TM4AEC était nécessaire, compte tenu de temps de calcul trop importants requis lors de la mise à l'équilibre des SOA dissous en solution.

Figure 5.6 - Module d'équilibre thermodynamique des SOA hydrophiles et des inorganiques

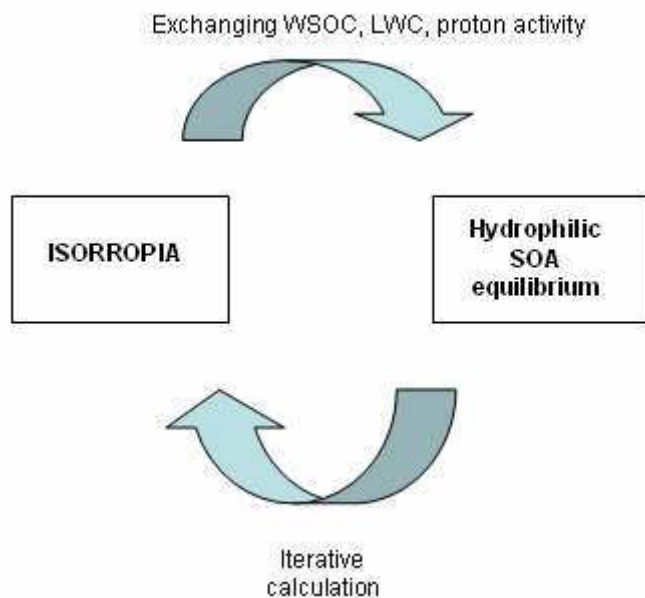
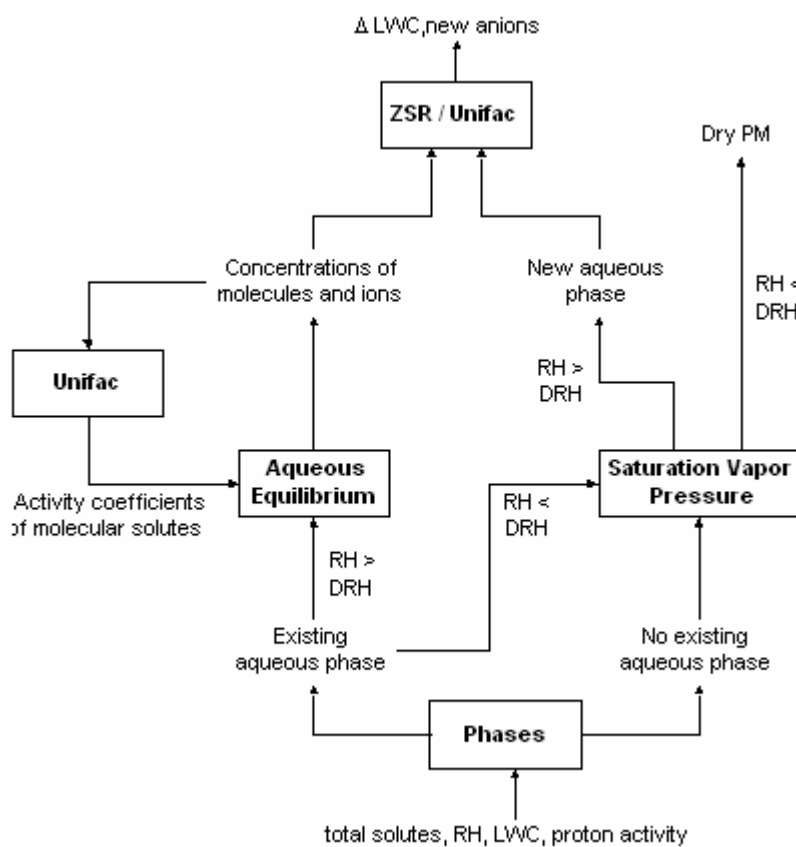


Figure 5.7- Zoom sur l'équilibre thermodynamique des SOA hydrophiles



Le travail a d'abord consisté à utiliser un schéma chimique réduit. Pun et al. (2004) propose un schéma réduit, qui tient compte de deux SOA hydrophiles (AnA1D et BiA1D) et de deux SOA hydrophobes (AnBmP et BiBmP) au lieu des 6 SOA hydrophiles et des 5 SOA hydrophobes initiaux. Comme le problème provenait des SOA hydrophiles, ce sont ces espèces uniquement qu'il était souhaitable de reconsidérer dans ORISAM-TM4AEC. J'ai donc élaboré un schéma réduit à deux SOA hydrophiles (AnA1D et BiA1D) tout en gardant les 5 SOA hydrophobes initiaux. Le schéma réduit ainsi obtenu est présenté dans le *tableau 5.6*.

Dans un deuxième temps, et par simplification de l'équilibre aqueux (« aqueous equilibrium » de la figure 5.7), j'ai alors pu reconsidérer l'équilibre des SOA hydrophiles en solution en le remplaçant par une table de valeurs précalculées ayant pour entrées :

- la teneur en eau des aérosols;
- les concentrations totales (gaz et aérosol) des 2 principaux SOA hydrophiles (AnA1D et BiA1D) ;
- le pH ;
- la masse totale d'anions organiques ;
- l'humidité relative ;
- la température.

Cette table fournit en sortie les concentrations des SOA particulières pour les espèces AnA1D et BiA1D, ainsi que la masse totale d'anions organiques dissous.

Tableau 5.6- Schéma réactionnel réduit pour la formation des SOA dans ORISAM-TM4AEC

Reaction	Kinetics (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^a
TOL2 + OH => OH + 0.001 AnA1D + 0.084 AnBmP + 0.039 AnBIP	1.81 x 10 ⁻¹² x exp (355/T)
API + OH => OH + 0.17 BiA1D	1.21 x 10 ⁻¹¹ x exp (444/T)
API + O ₃ => O ₃ + 0.18 BiA0D + 0.16 BiA1D	1.01 x 10 ⁻¹⁵ x exp (-732/T)
API + NO ₃ => NO ₃ + 0.6 BiBmP	1.19 x 10 ⁻¹² x exp (490/T)
BPI + OH => OH + 0.08 BiA1D + 0.19 BiBhP	2.38 x 10 ⁻¹¹ x exp (357/T)
BPI + O ₃ => O ₃ + 0.13 BiA1D + 0.21 BiBhP	1.5 x 10 ⁻¹⁷
BPI + NO ₃ => NO ₃ + 0.6 BiBmP	2.51 x 10 ⁻¹²
LIM + OH => OH + 0.05 BiA1D	1.71 x 10 ⁻¹⁰
LIM + O ₃ => O ₃ + 0.02 BiA1D	2 x 10 ⁻¹⁶
TPE + OH => OH + (1 - α _{TPE}) BiBmP	5.3 x 10 ⁻⁸ / T
TPE + O ₃ => O ₃ + 0.15 BiA1D	4.2 x 10 ⁻¹⁴ / T
TPE + NO ₃ => NO ₃	8.7 x 10 ⁻⁹ / T
TPO + OH => OH + 0.25 x (1 - α _{TPO}) BiA1D	5.1 x 10 ⁻⁸ / T
TPO + O ₃ => O ₃ + 0.055 BiA1D	7.5 x 10 ⁻¹⁴ / T
TPO + NO ₃ => NO ₃	4.3 x 10 ⁻⁹ / T

Processus de dépôts et de vieillissement

Les nouvelles espèces COV précurseurs considérées ici (cf. tableau 5.4) ont été soumises au dépôt sec, avec la même paramétrisation que dans ORISAM-TM4GP (cf. chapitre 1).

Concernant leur dépôt humide, elles ont été considérées comme peu solubles, comme c'est le cas dans ORISAM-TM4GP pour le toluène, le xylène et les terpènes.

Le dépôt sec des nouvelles espèces SOA suit la paramétrisation du dépôt sec des aérosols d'ORISAM-TM4GP. Le dépôt humide des SOA hydrophiles gazeux et particulaires a été réalisé avec une constante de Henry de valeur 10^3 , comme dans ORISAM-TM4GP (cf. paragraphe 3.3.2.5). Par contre, la paramétrisation du dépôt humide des SOA hydrophobes a posé un véritable problème, en lien avec le vieillissement de ces espèces. En effet, ces espèces sont hydrophobes, donc peu solubles et nous ne disposons pas d'information sur leur vieillissement et leur capacité à devenir hydrophile : il est à noter que ces espèces n'ont donc pas de puits efficace (le dépôt sec n'étant pas suffisant). Par simplicité au niveau du code numérique, j'ai donc arbitrairement supposé une conversion instantanée des SOA hydrophobes en SOA hydrophiles. Cette méthode est plus simple numériquement que celle qui aurait consisté à introduire un temps de conversion d'1 jour (Cooke et al., 1999) des SOA hydrophobes en SOA hydrophiles : ceci aurait nécessité l'ajout au code numérique d'autant de SOA hydrophiles supplémentaires qu'il y a de SOA hydrophobes (et par bin bien sûr !). Or, cette hypothèse de 1 jour de temps de conversion n'était pas plus justifiable. Le dépôt humide a été ainsi appliqué à ces espèces (gaz et particules) avec une constante de Henry de valeur 10^3 .

Cette hypothèse simplificatrice de conversion instantanée des SOA hydrophobes en hydrophiles sera à améliorer par la suite car comme déjà décrit pour les aérosols primaires (cf. paragraphe 4.1.2), le temps de conversion hydrophobe/hydrophile est un paramètre de sensibilité important pour les concentrations de OC et le rapport OCp/OCtot.

5.2.2 Principaux résultats de l'analyse de sensibilité sur l'hygroscopicité des SOA

Le tableau 5.7 présente les nouveaux bilans des espèces SOAA et SOAB, avec distinction entre hydrophiles et hydrophobes. On constate tout d'abord que les productions de SOAA et SOAB ont augmenté passant respectivement de 1,2 Tg/an à 2,1 Tg/an et de 43,2 Tg/an à 58 Tg/an respectivement entre ORISAM-TM4GP et ORISAM-TM4AEC. Les SOAA produits s'avèrent être presque exclusivement hydrophobes (tableau 5.7), tandis que les SOAB le sont à plus de 90%.

L'augmentation des SOAA et SOAB par rapport à ORISAM-TM4GP est essentiellement due à l'approche en K_p , différente pour les SOA d'ORISAM-TM4GP de celle des SOA hydrophobes d'ORISAM-TM4AEC (cf. paragraphe 5.2.1). On observe sur la figure 5.8 que la fraction particulaire est prédominante pour les SOA hydrophobes, contrairement aux résultats donnés par ORISAM-TM4GP (cf chapitre 4) : on passe de 20% à 60% pour les SOAA et de 40% à 70% en fractions particulaires pour les SOAB, respectivement entre ORISAM-TM4GP et ORISAM-TM4AEC. Entre ORISAM-TM4GP et ORISAM-TM4AEC, la différence majeure réside dans la prise en compte plus complète dans SOA_AEC des interactions entre les espèces organiques au travers du calcul des coefficients d'activité des organiques, non pris en compte dans ORISAM-TM4GP.

Les distributions spatiales des sept différentes classes de SOA modélisées sont présentées dans la figure 5.9 (même échelle de couleur que les figures de SOA précédentes). Elles font apparaître la nette prépondérance des biogéniques hydrophobes, que ce soit pour les SOA hydrophobes pour la classe à faible tension de pression saturante (BiBIP) ou pour la classe à tension de vapeur saturante modérée (BiBmP).

Tableau 5.7– Productions annuelles de SOAA, SOAB et OCp (en Tg/an) et charges totales (en Tg) avec ORISAM-TM4_AEC

	Production moyenne annuelle (Tg/an)
SOAA	2.1
SOAA hl	0.02
SOAA hb	2.18
SOAB	58
SOAB hl	6
SOAB hb	52

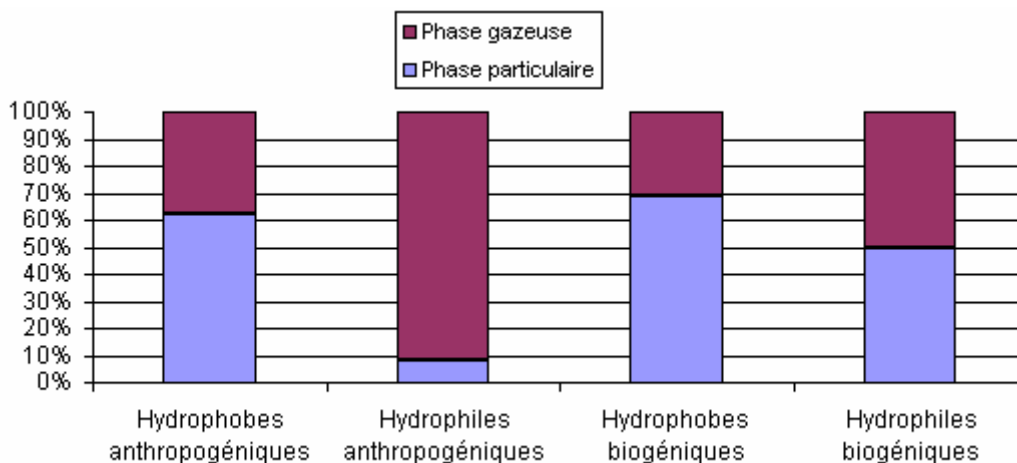


Figure 5.8– Pourcentages moyens annuels des productions de SOA gazeux et particulaires

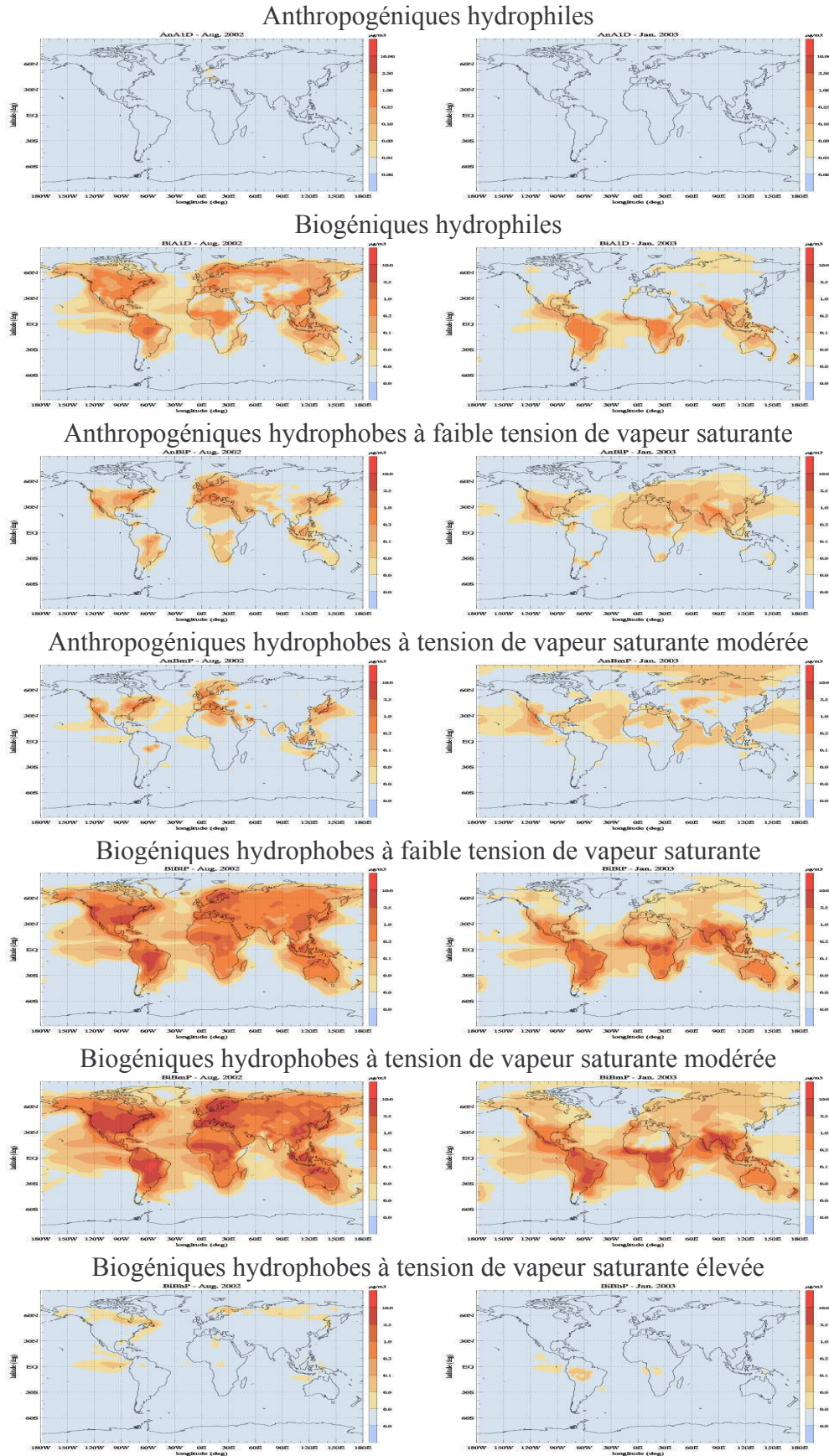


Figure 5.9 - Distributions spatiales par classes de SOA : (colonne de gauche) pour août 2002 et (colonne de droite) pour janvier 2003

Un élément particulièrement important de l'incorporation de SOA_AEC dans un modèle d'aérosols tel qu'ORISAM consiste à pouvoir établir une cartographie globale des fractions hydrophile et hydrophobe des SOA ; ceci est un premier élément fondamental vers une meilleure modélisation affinée du dépôt humide des organiques.

Pour la fraction hydrophile (Figure 5.10) à échelle globale, elle varie entre 0% et 29% l'été et entre 0% et 39% l'hiver. Elle est généralement inférieure à 10% sur les continents, sauf dans certaines régions : en région tropicale au niveau des zones à fortes émissions biogéniques (jusqu'à 20% en Guyane et 15% en Afrique de l'Ouest durant l'été de l'hémisphère Nord), au niveau des zones à forte humidité (jusqu'à 20% durant la mousson Indienne) et également au niveau des régions boréales de l'hémisphère Nord, où elle atteint 15%. Cette proportion de moins de 10% sur les zones continentales correspond de manière satisfaisante aux résultats obtenus sur le continent américain par Pun et al. (2006), sur plusieurs villes américaines.

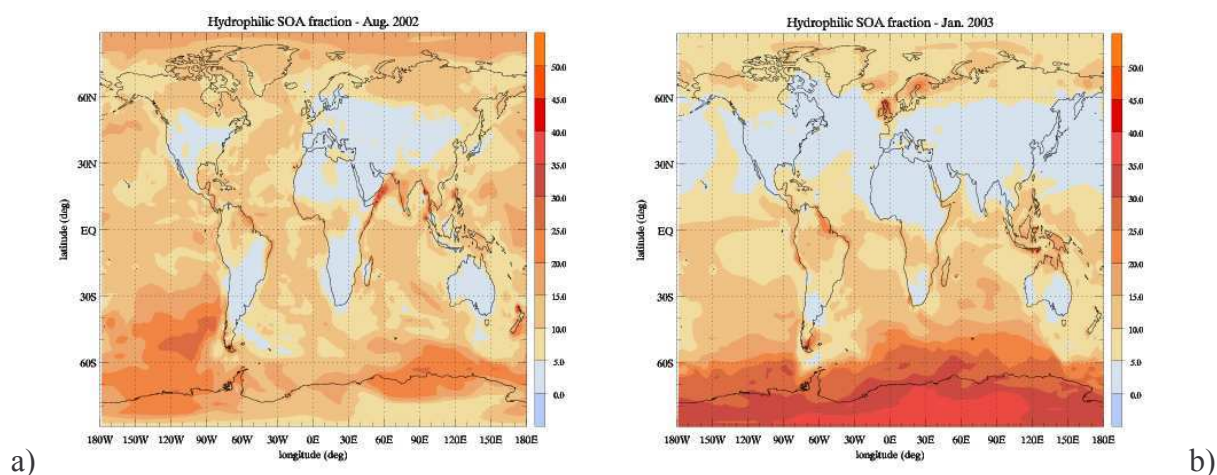


Figure 5.10 – Fraction hydrophile des SOA (%) : a) en août 2002, b) en janvier 2003

5.3 Conclusions sur les analyses de sensibilité avec ORISAM-TM4GP

Ces deux tests ont pu montrer la sensibilité de la formation de SOA à des paramètres encore très peu explorés. Tout d'abord, le test mené sur l'incorporation des alcanes à longue chaîne carbonée ($C > 7$) comme précurseurs de SOA (classe ALKP dans le modèle) est à considérer comme pionnier à l'échelle globale. J'ai pu montrer que les ALKP ont un impact important sur la formation de SOA anthropogéniques dans toute l'atmosphère, leur contribution étant particulièrement sensible en surface et sur le profil vertical des SOAA. La prise en compte des ALKP ne modifie cependant que peu le rapport OC_p/OC_{tot} , car les SOAA restent 5 fois inférieurs à SOAB dans notre schéma chimique.

Le test sur l'hygroscopicité des SOA qui a nécessité d'incorporer le module SOA_AEC à ORISAM-TM4 apporte de nouvelles informations, mais aussi de nouvelles interrogations. D'une part, elle permet d'obtenir une première formulation explicite du caractère hydrophile/hydrophobe des SOA. D'autre part, en l'état actuel et avec les hypothèses formulées, les SOA formés apparaissent comme largement hydrophobes. La formation de SOA hydrophiles est importante principalement sur les océans et en régions continentales où règne une forte humidité. Or, ce résultat n'est pas complètement satisfaisant car on sait que dans les zones de feux, les aérosols sont plus de nature hydrophiles que dans les zones sources où ont lieu des combustions de fuels fossiles (Pham-Van-Dinh, 1994) : il conviendra donc de poursuivre ces travaux de modélisation à la fois sur l'hygroscopicité des SOA et sur le vieillissement du OC_p afin d'améliorer la modélisation du caractère hydrophile/hydrophobe des particules organiques.

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse a permis d'étudier le cycle atmosphérique des aérosols carbonés Carbone Suie (BC) et Carbone Organique (OC) depuis leurs émissions, à travers leur transport et leur réactivité atmosphérique (chimique, optique) jusqu'à leurs dépôts. Je me suis intéressé tout particulièrement au cours de cette étude aux BC et OC primaires (OCp) et aux SOA (fraction secondaire du OC), polluants que j'ai étudié par modélisation.

Le premier travail sur les émissions d'aérosols carbonés, a permis d'améliorer les inventaires d'émissions existants (Cooke et al., 1999) sur la région Europe en les développant pour la décennie 1990-2000, également pour 2005 et 2010, période qui correspond à la mise en place de nombreuses normes anti-pollution, essentiellement sur le trafic routier. Ce travail met en évidence l'impact de ces normes, avec des différences de près de 30% aux émissions selon que l'on considère ou non les contrôles d'émissions associés aux normes. Il met aussi l'accent sur la grande disparité d'application de ces normes, avec un secteur domestique qui devient prépondérant du fait d'une application peu effective des normes. Les deux zooms régionaux d'inventaires d'émissions également élaborés, un sur la France à résolution de 10kmx10km et un sur la région de Marseille à résolution de 1kmx1km, améliorent nettement la spatialisation des émissions. Ce dernier zoom améliorant les émissions du trafic, se révèle être moins optimiste sur l'impact effectif des normes, du fait d'émissions non contrôlées plus importantes que prévues par les inventaires Français et Européen. Ce travail sur les émissions Européennes de BC et OCp montre également l'importance du choix du facteur d'émissions (EF) dans les inventaires d'émissions de BC et OCp. A l'échelle globale, les inventaires de BC et OCp de Junker and Lioussé (2006) présentent de grandes différences avec l'inventaire global Bond et al. (2004), lequel se base sur des facteurs d'émission généralement plus bas. Ces mêmes différences se retrouvent entre l'inventaire Européen et l'inventaire Schaap et al. (2004), basés sur les mêmes choix de facteurs d'émission que Junker and Lioussé (2006) et Bond et al. (2004) respectivement. Ces différences proviennent surtout des fuels solides (charbon, lignite) dans les secteurs domestique et industriel. En incorporant les émissions Européennes de cette étude, ainsi que les émissions de Schaap et al. (2004) dans le modèle global TM4-traceur, j'ai pu corroborer les conclusions de Schaap et al. (2004) sur les comparaisons des concentrations modèle/mesures de BC, à savoir une plus grande sous-estimation des concentrations de BC avec les émissions Schaap et al. (2004). Les résultats d'une prochaine campagne de mesures (Lannemezan, 2006) de facteurs d'émission du charbon et du lignite permettront d'affiner les estimations d'émissions de BC et OCp liées à ces deux fuels majeurs.

Dans la seconde partie du travail, j'ai élaboré un nouveau modèle d'aérosols ORISAM-TM4, premier modèle du genre à l'échelle globale, permettant de tenir compte à la fois de la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) et de la granulométrie des aérosols primaires et secondaires (modèle sectionnel, par classes de tailles). A cette fin, j'ai couplé le module d'aérosols ORISAM au modèle de chimie-transport d'échelle globale TM4. Les charges atmosphériques obtenues pour BC, OCp et SOA montrent l'importance des SOA dans le carbone organique OC, avec environ 50% de OCp et 50% de SOA. Sous les hypothèses actuelles de ce modèle, j'ai obtenu une part des SOA d'origine biogénique nettement plus importante (d'environ 20 fois) que celle des SOA anthropiques à l'échelle globale. Les sorties de ce nouveau modèle ont pu être confrontées à un certain nombre de mesures de BC et OC en sites ruraux et en sites de fond. A l'échelle Européenne et avec le nouvel inventaire d'émissions européennes, la confrontation entre les concentrations de BC modélisées et les mesures a fait ressortir l'importance d'utiliser un nouvel inventaire pour de bonnes comparaisons. On notera cependant que les mesures d'aérosols carbonés ne sont pas encore

assez nombreuses sur l'Europe pour étudier de plus près les très fortes incertitudes qui entachent encore les émissions de certains pays d'Europe centrale (Pologne, Allemagne de l'Est,...). Sur l'ensemble des stations étudiées à l'échelle globale, la modélisation s'est révélée particulièrement satisfaisante sur BC et une nette amélioration a pu être constatée sur le OC, par comparaison à des modélisations du type « OC-traceur » (où la concentration de OC est une fonction constante de la concentration de OCp). OCp reste prépondérant dans les cas de faible photochimie (e.g. hiver de l'hémisphère Nord) et ceci renforce la nécessité de mieux caractériser les émissions de OCp. L'étude de l'impact du transport intercontinental lié au flux d'Ouest entrant sur l'Europe a également pu être réalisée sur BC, OCp et SOA. Il a été ainsi établi que la composante entrante Ouest est plus importante pour les aérosols secondaires (SOA) que pour les aérosols primaires (BC et OCp). Enfin, l'impact de la photochimie sur les variations interannuelles des concentrations de OC s'est révélé particulièrement marqué au niveau des sites d'altitude du Pic du Midi et de deux autres sites du programme CARBOSOL (Sonnblick et Puy-de-Dôme) : ORISAM-TM4 a permis de confirmer l'hypothèse de Legrand et al. (2004) sur l'impact notable de la photochimie lors de la canicule d'août 2003 sur les mesures expérimentales de OC. Les propriétés optiques des aérosols modélisés par ORISAM-TM4 ont été ensuite déterminées à l'aide du module RAD (Mallet et al., 2005). L'épaisseur optique des aérosols (AOD) ainsi déterminée s'est révélée sensible à la présence des SOA par rapport à l'approche « OC-traceur », avec l'albédo de simple diffusion (SSA) très fortement influencé par la paramétrisation en mélange interne inhérent à RAD, par comparaison à une modélisation des aérosols du type mélange externe. La comparaison des AOD modélisés et mesurés s'est révélée également satisfaisante sur l'Europe, du fait de la prise en compte des nombreuses espèces aérosols, inorganiques et organiques, et également de la prise en compte de l'eau des aérosols.

Enfin, les tests menés avec ORISAM-TM4GP, version améliorée d'ORISAM-TM4, ont permis de montrer la sensibilité de la paramétrisation des SOA à la prise en compte de leurs précurseurs anthropogéniques (ajout des alcanes) et à leur hygroscopicité.

La prise en compte des alcanes joue un rôle essentiel pour une meilleure caractérisation des SOA d'origine anthropique (SOAA). L'adjonction des alcanes précurseurs dans ORISAM-TM4GP augmente de manière significative la production de SOAA (multipliée par 4), du fait d'émissions fortes et d'un fort rendement d'aérosols. Notons que ce bilan est dans la gamme haute des estimations, du fait du peu d'informations actuellement disponibles sur la spéciation des émissions de VOC anthropogéniques à l'échelle globale. Si la tendance actuelle est à des études plus précises sur les SOAB (Griffin et al., 1999b ; Pun et al., 2003 ; 2004 ; 2006), avec notamment la contribution de l'isoprène, l'étude présentée ici sur les alcanes montre que la paramétrisation des SOAA et les émissions de leurs précurseurs seraient également à étudier, notamment en zones urbaines dans les mégacités émergentes (Afrique, Chine).

La première étude de prise en compte de l'hygroscopicité des SOA à l'échelle globale a pu être réalisée en remplaçant dans ORISAM-TM4GP le module d'équilibre thermodynamique interne de la particule par un module plus complexe, le module SOA_AEC (Pun et al., 2006). Une amélioration du caractère hydrophile/hydrophobe de ces SOA devra être menée par la suite en lien avec le caractère hydrophile/hydrophobe des OCp, notamment dans les zones de feux de biomasse où on sait que les particules sont généralement plus hydrophiles.

Ce travail a donc permis de mettre en évidence un certain nombre de résultats intéressants, certains inédits, sur la compréhension des incertitudes persistantes dans les inventaires d'émissions de BC et OC, en montrant l'importance de la régionalisation des inventaires. Il a également permis de montrer le rôle du transport longue distance dans les concentrations atmosphériques de BC et OC, notamment au niveau de sites distants des sources tel que le Pic

du Midi, ainsi que l'importance de la photochimie pour les variations saisonnières de la formation d'aérosols secondaires organiques (SOA). Cette étude met également à disposition possible les variations interannuelles, saisonnières et spatiales du rapport OCp/OC, information susceptible d'être employée dans un modèle climatique global qui ne modélise pas la fraction SOA du OC de manière explicite, par exemple pour des raisons de coût de calcul. Cette étude a permis également d'obtenir des résultats encourageants sur le lien chimie/granulométrie des aérosols, pour lequel encore peu d'observations sont disponibles, notamment sur les aérosols carbonés.

Notons de plus qu'au cours de cette thèse, d'importants développements techniques ont également été requis :

- la mise en place d'un système de base de données d'émissions, CAPEDB, qui permet une grande flexibilité des inventaires et permet un accès efficace aux émissions, avec un niveau de détail important ;
- le développement des préprocesseurs chimie (ORISAM-TM4-KPP) et émissions (ORISAM-TM4-MPP) pour le modèle d'aérosols ORISAM-TM4, qui permet d'incorporer dans ce modèle de divers cycles chimiques gaz et aérosols de manière très flexible ;
- l'élaboration d'un transfert gaz-particules amélioré dans la paramétrisation de la formation des SOA, tout particulièrement conçu pour résister aux instabilités engendrées par les longs pas de temps dans les modèles à longues durées d'intégration. Cette solution, contrairement à celle employée pour le transfert des inorganiques, a lieu séparément pour chaque bin, et laisse ainsi plus de liberté à l'évolution de la distribution en taille des aérosols ;
- l'externalisation du module ORISAM-0D, facilitant son couplage avec d'autres modèles (tels que le modèle climatique régional RegCM3).

Les développements réalisés et les résultats obtenus durant cette thèse ont à la fois donné lieu à plusieurs développements (travaux actuellement en cours) et ont permis de mettre en évidence un certain nombre de paramètres sensibles de la modélisation du cycle des aérosols carbonés, des émissions aux concentrations atmosphériques et aux dépôts qu'il conviendra d'étudier dans un futur proche.

Les développements en cours portent notamment sur :

- l'évaluation du forçage radiatif des aérosols en mélange interne, à partir des propriétés optiques des aérosols tels que fournies par ORISAM-TM4 en couplage avec RAD ;
- l'amélioration de la distribution verticale des aérosols à l'aide d'images satellitaires prochainement disponibles (Aqua Train, 2007) ;
- la prise en compte d'espèces importantes pour le calcul de l'impact radiatif en mélange interne des aérosols : les poussières désertiques, les sels marins, le nitrate en mode grossier, ainsi que les sulfates aqueux et également la chimie hétérogène des nitrates et des poussières désertiques. Cette incorporation d'espèces plutôt de nature supermicronique, amenées à coexister dans les particules avec les éléments plus fins déjà inclus (BC, OCp, SOA, sulfates fins, nitrates fins, ammonium), va nécessiter de reconsidérer le transfert gaz-particules des inorganiques et nous obliger à considérer un équilibre bin-par-bin, comme déjà incorporé pour les organiques. Ce développement pourra être réalisé par exemple à partir de Jacobson et al. (2005) et nécessiterait la substitution à ISORROPIA du module thermodynamique EQUISOLV2 ;

- l'incorporation de l'inventaire cohérent gaz-particules disponible pour la période 1860-2030 (Rapport Granier, Lioussé et al., 2006) pour améliorer les concentrations de BC, de OCp, et de précurseurs (anthropiques) des SOA dans le modèle.

Quant aux paramètres sensibles mis en évidence, qui feront l'objet d'études plus particulières, citons les points suivants sans prétendre à l'exhaustivité :

- l'amélioration de la méthode CO/CO₂ visant à obtenir les facteurs de BC et OC en fonction du paramètre de qualité de combustion qu'est le rapport CO/CO₂, à l'aide de mesures conjointes du paramètre CO/CO₂ et des facteurs EF(BC) et OCp/BC ;
- l'amélioration du choix des facteurs d'émission de certains fuels responsables en grande partie des incertitudes sur les inventaires d'émissions de BC et OCp, le charbon et le lignite notamment ;
- la régionalisation des inventaires d'émissions de BC et OCp sur plusieurs autres régions du monde (Chine, Afrique notamment) afin de prendre en compte pleinement les spécificités de l'usage des technologies dans ces régions ;
- l'amélioration de la prise en compte et du rôle des SOA d'origine anthropique tels que l'isoprène et le benzène, notamment avec des inventaires d'émissions avec une meilleure spéciation COV à l'échelle globale, ainsi qu'une modélisation plus détaillée de la chimie aqueuse (e.g. SOA formés dans les gouttes de nuages à partir du précurseur isoprène) ;
- le forçage de modèles régionaux : CHIMERE (continental Europe) et RegCM3 (Afrique, Europe, Méditerranée), qui nécessitera la prise en compte des poussières désertiques, sels marins et sulfates aqueux non encore pleinement testés dans ORISAM-TM4 ;
- l'amélioration de l'hygroscopicité des aérosols avec une première modélisation du lien entre le coating organique de la particule et son hygroscopicité. Cette étape est particulièrement importante en vue d'étapes prochaines de modélisation explicite de la formation des CCN et des gouttes de nuages avec toute la chimie et la granulométrie des CCN.

REFERENCES

- Abdul-Razzak H., Ghan S. J. (2000) A parameterization of aerosol activation. Part 2: Multiple aerosol types, *J. Geophys. Res.*, **105**, 6837-6844.
- Abdul-Razzak H., Ghan S. J. (2002) A parameterization of aerosol activation. 3. Sectional representation, *J. Geophys. Res.*, **107**, D3, 10.1029/2001JD000483.
- Ackerman, A. S., Toon O. S., Stevens D. E., Heymsfield A. J., Ramanathan V., and Welton E. J. (2000) Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*, **288**, 1042-1047.
- Adams P.J., Seinfeld J.H. (2002) Predicting global aerosol size distributions in general circulation models. *J. Geophys. Res.* **107**(D19); 4370., doi: 10.1029/2001JD001010.
- Alpert P., Kischka P., Kaufman Y.J. and Schwarzbard R. 2005. Global dimming or local dimming?: Effect of urbanization on sunlight availability. *GRL*, **32**, L17802, doi :10.1029/2005GL023320.
- Andersson-Skold, Y., Simpson D. (2001) Secondary organic aerosol formation in northern Europe: A model study. *J. Geophys. Res.*, **106**(D7), 7357 – 7374.
- Andreae M. O. (1995) Climatic effects of changing atmospheric aerosols level. World Survey of Climatology, A. Henderson-Sellers, Ed., Vol. 16, *Future Climates of the World*, Elsevier, 341-392..
- Andreae, M.O., Crutzen P.J. (1997) Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, **276**, 1052-1058.
- Andreae, M. O. and P. Merlet. 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, **15**, 955-966
- Atkins P.W. (1990) Physical chemistry, 4th ed., *Oxford University Press, Oxford*, 143.
- Balkanski Y.J., Jacob D.J., Gardner G.M., Graustein W.C., Turekian K.K. (1993) Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of ²¹⁰Pb, *J. Geophys. Res.*, **98**, 20573-20586.
- Barbosa P.M., Grégoire J-M., Pereira J.M.C. (1999) An Algorithm for Extracting Burned Areas from Time Series of AVHRR GAC Data Applied at a Continental Scale, *Remote Sensing of Environment*, **69**(3), 253-263.
- Baumgardner D., Raga G.B. and Brasseur G. 2005. New Directions : Are We prepared for a wet MIRAGE ? *Atmos. Environ.* **39**, 7447-7448 doi : 10.1016/j.atmos.env.2005.09.061
- Baumgardner et al. 2004 . *GRL* **31**, doi : 10.1029/2003GL018883
- Beljaars A., Viterbo P. (1998) The role of the boundary layer in a numerical weather prediction model.”, in A.A.M. Holtslag and P.G. Duynkerke (ed.), *Clear and Cloudy Boundary Layers*, *Royal Netherlands Academy of Arts and Science, Amsterdam*, 297-304.
- Bessagnet B. (2000) Modelisation de L'aerosol Carbone- Cas Particulier Des Particules Fractales de Combustion. *Thèse soutenue le 23 octobre 2000 a l'Universite Paul Sabatier, Toulouse*.
- Bessagnet B., Rosset R. (2001) Fractal modelling of carbonaceous aerosols – application to car exhaust plume. *Atmos. Environ.* **35**, 4751-4762.
- Bessagnet B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honoré C., Liousse C., Rouil L. (2004) Aerosol modelling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale, *Atmos. Environ.* **38**, 2803-2817.
- Blanchard D.C. (1985) The oceanic production of atmospheric sea salt. *J. Geophys. Res.*, **90**,961-963.

- Bonan G.B., Lewis S., Kergoat L., Oleson K.W. (2002) Landscape as patches of plant functional types : an integrating concept for climate and ecosystem models. *Global biogeochemical cycles*. **16**(2), 1021, doi : 10.1029/2000GB001360
- Bond T. C., Streets D.G., Yarber K. F., Nelson S. M., Woo J.-H., Klimont Z. (2004) A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J.Geophys.Res.*, **109**, D14203.
- Bott A. (1989) A positive-definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes, *Mon. Wea. Rev.*, **117**, 1006-1015.
- Boucher O., Lohmann U. (1995) The sulphate-CCN-cloud albedo effect: A sensitivity study with two general circulation models. *Tellus* **47B**. 281-300.
- Bowman F.M., Karamalegos A.M. (2002) Estimated effects of composition on secondary organic aerosol mass concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2701-2707.
- Brimblecombe P. (1987) *The Big Smoke*. Methuen, London (1987/88) pp 185.
- Bush B. C., Valero F. P. J. (2002) Spectral aerosol radiative forcing at the surface during the Indian Ocean Experiment (INDOEX). *J. Geophys. Res.*, **107**(D19), 8003, doi:10.1029/2000JD000020.
- Bush B. C., Valero F. P. J. (2003) Surface aerosol radiative forcing at Gosan during the ACE-Asia campaign. *J. Geophys. Res.*, **108**(D23), 8660, doi:10.1029/2002JD003233.
- Cachier H., Brémond M. P., Buat-Ménard P. (1990) Organic and black carbon aerosols over marine regions of the Northern Hemisphere. In: *Proceedings of the International Conference on Global and Regional Environmental Atmospheric Chemistry* (eds. L. Newman et al.), pp. 249-261, Dept. of Energy, Brookhaven Natl. Lab., Upton, NY.
- Cachier H. (1998) Carbonaceous Combustion Aerosols. *Atmospheric Particles*, ed: R. M. Harisson and R. Van Greiken, 296-348.
- Cachier H., J. Sciare, B. Guinot, R. Sarda-Estève, K. Oikonomou, C. Liousse, C. Galy-Lacaux, E. Gardrat, (2004) Thermo-optical separation of the aerosol Black and Organic carbon fractions: is a consensus possible? 8th International conference on carbonaceous particles in the atmosphere, Vienna (Austria).
- Cachier H., Aulagnier F., Sarda R., Gautier F., Masclat P., Besombes J. L., Marchand N., Despiiau S., Croci D., Mallet M., Laj P., Marinoni A., Deveau P. A., Roger J. C., Putaud J. P., Van Dingenen R., Dell'Acqua A., Viidanoja J., Martins-Dos Santos S., Liousse C., Cousin F., Rosset R., Gardrat E., Galy-Lacaux C. (2005) Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmospheric Research*, **74**(1-4), 547-563.
- Cahoon D.R., Stocks B.J., Levine J.S., Cofer W.R., O'Neill K.P. (1992) Seasonal distribution of African savanna fires. *Nature*, **359**, 812-815.
- Calabri G., Cisela W.M. (1992) Global wildland fire statistics. FO Misc/92/4, FAO, Rome, 48 pp.
- Calvo A.I., Pont V., Liousse C., Dupré B., Mariscal A., Zouiten C., Gardrat E., Castera P., Lacaux C., Castro A., Fraile R. (2006) Intra-Annual and monthly trends of the chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France (CAPITOUL-Canopy and Aerosol Particles Interaction in TOulouse Urban Layer-experiment). *Meteorology and Atmospheric Physics* (submitted)
- Capaldo K., Pilinis C., Pandis S. N. (2000) A computationally efficient hybrid approach for the simulation of dynamic gas/aerosol transfer in air quality models, *Atmos. Environ.*, **34**, 3617-3627.
- Carter W. P. L. (2000) Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment Final Report to California Air Resources Board Contract No. 92-329, and 95-308.
- Chameides W.L., Yu H., Liu S.C., Bergin M., Zhou X., Mearns L., Wang G., Kiang C.S., Saylor R.D., Luo C., Huang Y., Steiner A., Giorgi. F. (1999) Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on

agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls ? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **26**, 13626-13633.

Chazette P., Liousse C. (2001) A case study of optical and chemical apportionment for urban aerosols in the PBL. *Atmos. Environ.*, **35**, 2497-2506.

Chin M., Ginoux P., Kinne S., Torres O., Holben B., Duncan B., Martin R., Logan J., Hiragushi A., Nakajima T. (2002) Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sunphotometer measurements, *J. Atmos. Sci.*, **59**, 461–483.

Chow J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., Merrifield T.M. (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **34**(1), 23-34.

Chow J.C., Watson J.G., Chen L.W.A., Arnott W.P., Moosmuller H., Fung K. (2004) Equivalence of elemental carbon by the thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(16), 4414-4422.

Chuang C.C., Penner J.E. (1995) Effects of anthropogenic sulphate on cloud drop nucleation and optical properties. *Tellus B*, **47**, 566-577.

Chuang C. C., Penner J. E., Prospero J. M., Grant K. E., Rau G. H., Kawamoto K. (2002) Cloud susceptibility and the first aerosol indirect forcing: Sensitivity to black carbon and aerosol concentrations, *J. Geophys. Res.*, **107**(D21), 4564, doi:10.1029/2000JD000215.

Chung S.H., Seinfeld J. H. (2002) Global Distribution and Climate Forcing of Carbonaceous Aerosols, *J. Geophys. Res.*, **107** (D19), 4407, doi:10.1029/2001JD001397.

Collins W. D., Rasch P. J., Eaton B. E., Khattatov B. V., Lamarque J.-F., Zender C. S. (2001) Simulating aerosols using a chemical transport model with assimilation of satellite aerosol retrievals: Methodology for INDOEX, *J. Geophys. Res.*, **106**, 7313–7336.

Cooke W.F., Koffi B. and Grégoire J.-M. 1996. Seasonality of biomass burning in Africa from remote sensing data and application to a global chemistry model. *J. Geophys. Res.* **101**(15), 21051-21065.

Cooke W. F., Liousse C., Cachier H., Feichter J. (1999) Construction of a 1°x1° fossil-fuel emission dataset for carbonaceous aerosol and implementation in the ECHAM4 model, *J. Geophys. Res.*, **104**, 22137-22162.

Cotham W.A., Bidleman T.F. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and rural site near Lake Michigan. *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 2782-2789.

Cousin F., Liousse C., Cachier H., Bessagnet B., Guillaume B. and Rosset R. (2005) Aerosol modelling and validation during Escompte 2001, *Atmos. Env.* **39** (8), 1539-1550.

Covert, D.S., Heintzenberg J. (1993) Size distribution and chemical properties of aerosols at Ny Alesund, Svalbard. *Atmos. Environ.*, **27A**, 2989-2997.

Crahan K.K, Hegg D.A., Covert D.S., Santarpia J.L., Jonsson H., Buzorius G., Collins D. (2006) Organics in the northeastern Pacific and their impacts on aerosol hygroscopicity in the subsaturated and supersaturated regimes. *ACPD*. **6**, 4213-4249.

Crutzen P.J. 2004. New Directions : the growing urban heat and pollution « island » effect – impact on chemistry and climate. *Atmos. Environ.* **38**, 3539-3540.

Dana M.T., Hales J.M. (1976) Statistical aspects of the washout of polydispers aerosols, *Atmos. Environ.*, **10**, 45-50.

Dentener F.J., Crutzen P.J. (1994) A global 3D model of the ammonia cycle. *J. Atmos. Chem.* **19**, 331-369.

Derwent R. G., Collins W. J., Jenkin M. E., Johnson C. E., Stevenson D. S. (2003) The global distribution of secondary particulate matter in a 3-D Lagrangian Chemistry Transport Model. *J. Atmos. Chem.* **44**, 57-95.

- Dhaniyala S., Wexler A. (1996) Numerical schemes to model condensation and evaporation of aerosols. *Atmos. Environ.*, **30**, 919-928.
- Dockery D.W., Pope C.A.III, Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G.Jr, Speizer F.E. (1993) An association between air pollution and mortality in six US cities. *N. Engl. J. Med.*, **329**, 1753--1759.
- Donaldson K., Li X.Y., Macnee W. (1998) Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *J. Aerosol Sci.*, **29**, No 5/6 553--560.
- Duce R. (1995) Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. *Aerosol Forcing of Climate*, R. J. Charlson and J. Heintzonborg, Eds., Wiley, 43-72.
- Easter R.C., Ghan S.J., Zhang Y., Saylor R.D., Chapman E.G., Laulainen N.S., Abdul-Rhazzak H., Leung L.R., Bian X., Zaveri R.A. (2004) MIRAGE: Model description and evaluation of aerosols and trace gases. *J. Geophys. Res.* **109**, D20210, doi: 10.1029/2004JD004571.
- Edney E.O., Driscoll D.J., Weathers W.S., Kleindienst T.E., Conner T.S., McIver C.D., Li W. (2001) Formation of polyketones in irradiated toluene/propylene/NOx/air mixtures. *Aerosol Sci. Technol.*, **35**, 998-1008.
- Ellison G.B., Tuck A.F., Vaida V. (1999) Atmospheric processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **104**(D9), 11633-11641.
- Emde K. (1991) Solving conservation laws with parabolic and cubic splines, *Mon. Wea. Rev.*, **120**, 482-492.
- Emmenegger C. (2006) Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Humic-Like Substances in the environment. *Swiss federal institute of technology Zürich. PhD thesis.*
- Erickson D. J., Duce R.A. (1988) On global flux of atmospheric sea salt. *J. Geophys. Res.*, **93**, 14079-14088.
- Ervens B., Feingold G., Frost G.J., Kreidenweis S.M. (2004) A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1/ Chemical pathways and speciated organic mass production. *J. Geophys. Res.* **109**, D15205.
- Facchini M.C., Mircea M., Fuzzi S., Charlson R.J. 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, **401**, 257-259.
- Fan J., Zhang R., Collins D., Li G. (2006) Contribution of secondary organics to new particle formation : A case study in Houston, Texas. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L15802, doi: 10.1029/2006GL026295.
- Fassi-Fihri A., Suhre K., Rosset R. (1997) Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation: impact on the optical and hygroscopic properties of the sulfate-soot system, *Atmos. Environ.*, **31** (10), 1393-1402.
- Firket M. (1931) The cause of the symptoms found in the Meuse Valley during the fog of December, 1930. *Bull Acad Roy Med Belg* **11**, 683-741.
- Forstner H.J.L., Seinfeld J.H., Flagan R.C. (1997) Secondary organic aerosol formation from the photooxydation of aromatic hydrocarbon. Molecular composition, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1345-1358.
- Fountoukis C., Nenes A. (2005) Continued Development of a Cloud Droplet Formation Parameterization for Global Climate Models, *J. Geophys. Res.* **110**, D11212, doi:10.1029/2004JD005591.
- Ganzeveld L., Lelieveld J., Roelofs G.-J. (1998) A dry deposition parameterization for sulfur oxides in a chemistry and general circulation model. *Journal of Geophysical Research*. **103**, 5679-5694.
- Gaydos T.M., Koo B., Pandis S.N., Chock D.P. (2003) Development and application of an efficient moving sectional approach for the solution of the atmospheric aerosol condensation/evaporation equations. *Atmos. Environ.* **37**, 3303-3316
- Gelbard F., Tambour Y. Seinfeld J.H. (1980) Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *J. Colloids and Interface*, **76**, 541-556.

- Gery M.W., Whitten G.Z., Killus J.P., Dodge M.C. (1989) A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modelling, *J. Geophys. Res.* **94**, 925-956.
- Ghan S., Leung L., Easter R., Abdul-Rhazzak H. (1997) Prediction of cloud droplet number in a general circulation model. *J. Geophys. Res.* **102**, 21777-21794.
- Gibson R., Kallberg P., Uppala S. (1997) The ECMWF re-analysis (ERA) project., *J. Geophys. Res.*, **73**, 7-17.
- Giorgi, F., X. Bi, and Y. Qian (2002), Direct radiative forcing and regional climatic effects of anthropogenic aerosols over East Asia: A regional coupled climate-chemistry/aerosol model study, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 4439, doi:10.1029/2001JD001066.
- Gong S. L., L. Barrie A., Blanchet J.-P. (1997) Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere. 1: Model development. *J. Geophys. Res.*, **102**, 3805-3818.
- Gong S. L., et al. (2003), Canadian Aerosol Module: A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models: 1. Model development, *J. Geophys. Res.*, **108**(D1), 4007, doi:10.1029/2001JD002002.
- Granier C., Liousse C., Mieville A., Junker C., Guillaume B. (2006) Développement d'un inventaire cohérent de la distribution des gaz à effet de serre et de leurs précurseurs sur la période 1900-2003 et application aux émissions futures. Rapport Service d'Aéronomie (Paris) / Laboratoire d'Aérodologie (Toulouse) dans le cadre du Programme GICC-2.
- Griffin R. J., Cocker D. R.III, Flagan R. C., Seinfeld J. H. (1999a) Organic aerosol formation from oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, **104**, 3555-3567.
- Griffin R. J., Cocker D. R. III, Seinfeld J. H., Dabdub D. (1999b) Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophys. Res. Lett.*, **26** 2721-2724.
- Griffin R.J., Dabdub D., Seinfeld J.H. (2002) Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *Journal of Geophysical Research*, **107** (D17), 4332, AAC 3-1, 3-26.
- Groblicki P.J., Wolff G.T., Countess R.J. (1981) Visibility-reducing species in the Denver 'brown cloud' I. Relationships between extinction and chemical composition. *Atmos. Environ.* **15**, 2473-2484.
- Guelle W., Balkanski Y., Dibb J., Schulz M., Dulac F. (1998) Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2, Influence of the scavenging scheme on 210Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition. *Journal of Geophysical Research*. **103**, 38875-28891.
- Hänel G. (1976) The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamical equilibrium with the surrounding moist air. *Adv. Geophys.*, **19**, 73-188.
- Hannigan M.P., Cass G.R., Penman B.W., Crespi C.L., Lafleur A.L., Busby W.F., Thily W.G. and Simoneit B.R.T. (1998) Bioassay direct chemical analysis of Los Angeles airborne particulate matter using a human cell mutagenicity assay. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3502--3514.
- Hansen, J., Sato M., Ruedy R. (1997) Radiative forcing and climate response. *J. Geophys. Res.*, **102**, 6831-6864.
- Hansen J., Sato Mki., Ruedy R., Lacis A., Oinas V. (2000) Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 9875-9880, doi:10.1073/pnas.170278997.
- Hansen J.E., Sato Mki. (2001) Trends of measured climate forcing agents. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98**, 14778-14783, doi:10.1073/pnas.261553698.
- Harner T., Bidleman T.F. (1998) Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environ. Sci. Tech.*, **32**, 1494-1502.

- Haywood J. M., Shine K. P. (1995) The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 603-606.
- He S., Carmichael G.R. (1999): Sensitivities of photolysis rates and ozone production in the troposphere to aerosol properties. *J. Geophys. Res.*, **103**, 26307-26324.
- Hegg D. Livingston A., J., Hobbs P. V., Novakov T., Russell P. (1997) Chemical Apportionment of Aerosol Column Optical Depth Off the Mid-Atlantic Coast of the United States. *J. Geophys. Res.*, **102**, 25293-25303, 1997.
- Heimann M. (1995). The global atmospheric tracer model TM2. *Technical report no.10. Deutsches Klimarechenzentrum (DKRZ), Hamburg, Germany.*
- Hertel O., Berkowicz R., Christensen J., Hov O. (1993) Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models. *Atmos. Environ.* **27A**, 2591-2611.
- Hignett, P., J. P. Taylor, P. N. Francis, and M. D. Glew (1999) Comparison of observed and modelled direct forcing during TARFOX. *J. Geophys. Res.*, **104**, 2279-2287.
- Hobbs P. V. (1999) An overview of the University of Washington airborne measurements and results from the Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment (TARFOX), *J. Geophys. Res.*, **104**, 2233-2238.
- Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fisher P., Van Den Brandt P.A. (2002) Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *The Lancet*, **360**, 1203--1209.
- Hoffmann T., Odum J.R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (1997) Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, **26**, 189-222.
- Holtslag A.A.M., Boville B. (1993) Local versus non local boundary-layer diffusion in a global climate model., *J. Climate*, **6**, 1825-1842.
- Houweling S., Dentener F., Lelieveld J. (1998) The impact of non-methane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research*. **103**, 10673-10696.
- Huebert B. J., Bates T., Russell P. B., Shi G., Kim Y. J., Kawamura K., Carmichael G., Nakajima T. (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts. *J. Geophys. Res.*, **108**(D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.
- INERIS (2005) Le transport intercontinental des polluants atmosphériques – influence des conditions aux limites sur un modèle régional. *Rapport d'étude n° 46113-94*, Préparé par B. Bessagnet.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001) *Climate Change*, ed: J. T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York.
- Iversen T., Seland O. (2002) A scheme for process-tagged SO₄ and BC aerosols in NCAR CCM3: Validation and sensitivity to cloud processes, *J. Geophys. Res.*, **107**(D24), 4751, doi:10.1029/2001JD000885.
- Jacob D. J. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* **34**, 2131-215.
- Jacobson M. Z., Tabazadeh A., Turco R. P. (1996) Simulating equilibrium within aerosols and non-equilibrium between gases and aerosols, *J. Geophys. Res.*, **101**, 9079-9091.
- Jacobson M.Z., Turco R.P., Jensen E.J., Toon O.B. (1994) Modeling coagulation among particles of different composition and size. *Atmos. Environ.* **28**(7), 1327-1338.
- Jacobson M.Z. (1997) Development and application of a new air pollution modeling system – II. Aerosol module structure and design. *Atmos. Environ.* **31**(2), 131-144

- Jacobson, M. Z. (1999) Studying The effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II, *Atmos. Environ.*, **33**, 3635-3649.
- Jacobson M.Z. (2001a) Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, **409**, 695–697.
- Jacobson M. Z. (2001b) GATOR-GCMM: A global- through urban-scale air pollution and weather forecast model: 1. Model design and treatment of subgrid soil, vegetation, roads, rooftops, water, sea ice, and snow, *J. Geophys. Res.*, **106**, 5385–5401.
- Jacobson M. Z. (2002a) Control of fossil-fuel particulate black carbon plus organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *J. Geophys. Res.*, **107**, (D19), 4410, doi:10.1029/ 2001JD001376.
- Jacobson M.Z. (2002b) Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions, *J. Geophys. Res.*, **107**(D19), 4266, doi:10.1029/2001JD002044.
- Jacobson M. Z. (2003) Development of mixed-phase clouds from multiple aerosol size distributions and the effect of the clouds on aerosol removal, *J. Geophys. Res.*, **108**(D8), 4245, doi:10.1029/2002JD002691.
- Jacobson M.Z. (2005) A solution to the problem of non-equilibrium acid/base gas-particle transfer at long time step. *Aerosol Sci. & Tech.* **39**, 92-103.
- Jaenicke R. (1988) Aerosol physics and chemistry, *Landolt-Boernstein Neue Serie 4b*, 391-457.
- Jaenicke R. (2005) Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. *BREVIA* 10.1126/science.1106335.
- Jaffrezo JL, Aymoz G, and Cozic J (2005c) Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine Valleys during summer and winter. *Submitted to Atmos. Chem. Phys.*, Special issue on 8th ICCP in Vienna.
- Jang M., Kamens R.M. (2001) Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulphuric acid aerosol catalyst. *Environmental Science and Technology*, **35**, 4758-4766.
- Jeannée N., Mosqueron L, Nedellec V., Elichegaray C., Bouallala S., Desqueyroux H., Guillaume B., Liousse C., Lagache R. (2006) Evaluation de l'exposition en zones urbaines à la pollution atmosphérique : méthodologies existantes et application aux PM10 en France métropolitaine, *Pollution Atmosphérique*, **190**, pp.197-209.
- Jeuken A., Veeffkind J. P., Dentener F., Metzger S., Gonzalez C. R. (2001) Simulation of the aerosol optical depth over Europe for August 1007 and a comparison with observations. *Journal of Geophysical Research*. **106**, 28295-28311.
- Jockel P., Sander R., Kerkweg A., Tost H., Lelieveld J. (2005) The Modular Earth Submodel System (MESSy) – a new approach towards Earth System Modelling. *Atmos. Chem. & Phys.* **5**, 433-444.
- Johnson R.L., Shah J.J., Cary R.A. and Huntzicker J.J. 1981. An automated thermal-optical method for the analysis of carbonaceous aerosol. In: *Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationships*. E.S. Macias and P.K. Hopke, Eds. American Chemical Society, Washington DC, 223-233.
- Jones A., Roberts D.L., Slingo A. (1994) A climate model study of indirect radiative forcing by anthropogenic aerosols. *Nature*. **370**, 450-453.
- Junker C., Liousse C (2006) A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *ACPD*.
- Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A. S. H., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi, Baltensperger U. (2004) Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols. *Science*. **303** (5664), pp. 1659 – 1662, doi: 10.1126/science.1092185.

- Kamens, R.M., Jaoui M. (2001) Modeling aerosol formation from alpha-pinene plus NO_x in the presence of natural sunlight using gas-phase kinetics and gas-particle partitioning theory. *Environ. Sci. Technol.*, **35**(7), 1394-1405.
- Kanakidou M., Tsigaridis K., Dentener F. J., Crutzen P. J. (2000) Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *J. Geophys. Res.* **105**, 9243-9254.
- Katrinak K.A., Rez P., Perkes P.R., Buseck P.R. (1993) Fractal geometry of carbonaceous aggregates from an urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 539-547.
- Kaupp H., Umlauf G. (1992) Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds : a comparison of sampling methods. *Atmos. Environ.*, **26A**, 2259-2267.
- Keene W.C., Sander R., Pszenny A.A.P., Vogt R., Crutzen P.J., Galloway J.N. (1998) Aerosol pH in the marine boundary layer: a review and model evaluation. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 339-356.
- Kim Y. P., Seinfeld J. H. (1990) Simulation of multicomponent aerosol condensation by the moving sectional method. *J. Coll. Int. Sci.*, **135**(1),185-199.
- Kim Y. P., Seinfeld J. H. Saxena, P. (1993) Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium: I Thermodynamic Model. *Aerosol Science Technol.*, **19**,157-181.
- King M. D., Kaufman Y. J., Tanré D., Nakajima T. (1999) Remote sensing of tropospheric aerosols from space: Past, present, and future. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **80**(11), 2222-2259.
- Klimont Z., Cofala J., Bertok I., Amann M., Heyes C., Gyrfas F. (2002) Estimating Costs for Controlling Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources in Europe. *IIASA Interim Report IR-02-76*.
- Knudsen M., Weber S. (1911) Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln, *Ann. Phys.*, **36**, 981-994.
- Koch D. (2001) The transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISS GCM, *J. Geophys. Res.*, **106**, 20311–20332.
- Koren I., Kaufman Y.J., Rosenfeld D., Remer L.A. Rudich Y. (2005) Aerosol invigoration and restructuring of Atlantic clouds. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L14828, doi : 10.1029/2005GL023187
- Kristjánsson J. E. (2002) Studies of the aerosol indirect effect from sulfate and black carbon aerosols, *J. Geophys. Res.*, **107**(D15), 4246, doi:10.1029/2001JD000887.
- Kuhlbush, et al. (1999) PM10 and PM2.5 mass concentration, chemical composition, and size distribution measurements at three different sites in the Ruht-area, Germany. *J. Aerosol Sci.*, **30**, S45-S46.
- Kulmala M., Pirjola L., Makela J.M. (2000) Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles.”, Proceedings of the 15th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Missouri-Rolla, Edited by B. Hale and M. Kulmala, 892-895.
- Kulmala M., Vehkamäki H., Petaja T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., McMurry P.H. (2004) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations, *J. Aerosol Sci.*, **35**(2), 143-176.
- Lavoue D., Lioussé C., Cachier H., Goldammer J. (2000) Carbonaceous aerosol source inventory for temperate and boreal fires, *J. Geophys. Res.*, **105**, 26871--26890.
- Leitch W.R., Isaac G.A., Strapp J.W., Banic C.M., Wiebe H.A. (1992) The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: observations and climatic implications. *J. Geophys. Res.* **97**, 2463-2474.

- Legrand M., Preunkert S., Galy-Lacaux C., Liousse C., Wagenbach D. (2005) Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630m and 4360m elevation, *Journal of Geophysical Research*, **110**, D13302, doi:10.1029/2004JD005515.
- Lelieveld et al. (2001) The Indian ocean experiment: widespread air pollution from South and Southeast Asia. *Science*. **291**, 1031-1036.
- Lelieveld J., et al. (2002) Global air pollution crossroad over the Mediterranean. *Science*, **298**, 794-799.
- Léon J.-F., Chazette P., Pelon J., Dulac F., Randriamiarisoa H. (2002) Aerosol direct radiative impact over the INDOEX area based on passive and active remote sensing. *J. Geophys. Res.*, **107**(D19), 8006, doi:10.1029/2000JD000116.
- Liao H., Adams P. J., Chung S. H., Seinfeld J. H., Mickley L. J., Jacob D. J. (2003) Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model, *J. Geophys. Res.*, **108**(D1), 4001, doi:10.1029/2001JD001260.
- Lim H.J., Carlton A.G., Turpin B.J. (2005) Isoprene forms Secondary Organic Aerosol through Cloud Processing: Model Simulations. *Environ. Sci. Technol.* **39**,4441-4446.
- Lim Y.B., Ziemann P.J. (2005) Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9229-9236.
- Liousse C., Penner J.E., Walton J.J., Eddleman H., Chuang C., Cachier H. (1996) A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.*, **101**, 19411-19432.
- Liousse C., Andreae M. O., Artaxo P., Barbosa P., Cachier H., Grégoire J. M., Hobbs P., Lavoué D., Mouillot F., Penner J.E., Scholes M. (2004) Deriving Global Quantitative Estimates for Spatial and Temporal Distributions of Biomass Burning Emissions, *In: Emissions of Atmospheric Trace Compounds*, ed: Granier C., Artaxo P. and Reeves C., 544, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Liousse C., Michel C., Bessagnet B., Cachier H., Rosset R. (2005) 0D-Modelling of Carbonaceous Aerosols over Greater Paris focusing on the organic particle formation. *J. Atmos. Chem.* **51** (2), 207-221.
- Liu X., J.E. Penner, Herzog M. (2005) Global modeling of aerosol dynamics: Model description, evaluation, and interactions between sulfate and nonsulfate aerosols. *J. Geophys. Res.* **110**, D18206, doi:10.1029/2004JD005674.
- Lohmann U., Feichter J., Chuang C. C., Penner J. E. (1999) Predicting the number of cloud droplets in the ECHAM GCM, *J. Geophys. Res.*, **104**, 9169–9198.
- Lohmann U., Feichter J., Penner J. E., Leaitch R. (2000) Indirect effect of sulfate and carbonaceous aerosols: A mechanistic treatment, *J. Geophys. Res.*, **105**, 12193–12206.
- Lurmann F.W., Wexler A.S., Pandis S.N., Musarra S., Kumar N., Seinfeld J.H. (1997) Modeling the Urban and Regional Aerosols - II. Application to the California's South Coast Air Basin, *Atmos Environ.*, **31**(17): 2695-2715.
- Mallet, M., Pont V., Liousse C. (2005) Modelling of strong heterogeneities in aerosol single scattering albedos over a polluted region, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L09807, doi:10.1029/2005GL022680.
- Markowicz K. M., Flatau P. J., Quinn P. K., Carrico C. M., Flatau M. K., Vogelmann A. M., Bates D., Liu M., and Rood M. J. (2003) Influence of relative humidity on aerosol radiative forcing: An ACE-Asia experiment perspective. *J. Geophys. Res.*, **108**(D23), 8662, doi:10.1029/2002JD003066.
- Martin G.M., Johnson D.W., Spice A. (1994) The measurements and parametrization of effective radius of droplets in warm stratocumulus clouds. *J. Atmos. Sci.* **51**, 1823-1842.
- Mayewski, P.A., Lyons, W.B., Spencer, M.J., Twickler, M.S., Koci, B. Dansgaard, Davidson, C. and Honrath, R. (1986) Sulfate and nitrate concentrations from a South Greenland ice core, *Science*, **232**, 975-977.

- Mayewski, P.A., Lyons, W.B., Spencer, M.J., Twickler, M.S., Buck, C.F. and Whitlow, S. (1990) An ice core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate, *Nature*, 346, 554-556.
- McCarthy M.C., Eisinger D.S., H.R. Hafner, L.R. Chinkin, P.T. Roberts, K.N. Black, N.N. Clark, P.H. McMurry, A.M. Winer. 2006. Particulate Matter: A Strategic Vision for Transportation-Related Research. *Environ. Sci. & Tech.*, 5593 – 5599.
- Meijer E.W., van Velthoven P.F.J., Wauben W.M.F., Beck J.P., Velders G.J.M.(1997) The Effect of the Conversion of Nitrogen Oxides in Aircraft Exhaust Plumes in global Models. *Geophys. Res. Lett.* **24**, 3013-3016.
- Meng Z., Dabdub D., Seinfeld J. H. (1998) Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics, *J. Geophys. Res.*, **103**, 3419-3435.
- Metzger S., Dentener F., Pandis S., Lelieveld J. (2002a) Gas/aerosol partitioning: 1. A computationally efficient model, *J. Geophys. Res.*, **107**(D16), 4312, doi:10.1029/2001JD001102.
- Metzger S., Dentener F., Krol M., Jeuken A., Lelieveld J. (2002b) Gas/aerosol partitioning: 2. Global modeling results, *J. Geophys. Res.*, **107**(D16), 4313, doi:10.1029/2001JD001103.
- Michel C., Liousse C., Grégoire J.-M., Tansey K., Carmichael G. R., Woo J.-H. (2005) Biomass burning emission inventory from burnt area data given by the SPOT-VEGETATION system in the frame of TRACE-P and ACE-Asia campaigns. *J. Geophys. Res.*, **110**, D09304, doi:10.1029/2004JD005461.
- Monahan, E. C. (1986) The Role of Sea-Air Exchange in Geochemical Cycling (ed. Buat-Menard, p) 129-163 (Reidel, Dordrecht, 1986).
- Moorthy K.K., Satheesh S.K., Suresh Babu S. and Saha Auromeet. 2005. Large latitudinal gradients and temporal heterogeneity in aerosol black carbon and its mass mixing ratio over southern and northern oceans observed during a trans-continental cruise experiment. *GRL* 32, L14818, doi: 10.1029/2005GL023267
- Moucheron and Milford. 1996. Development and testing of a process model for secondary organic aerosols, *Report of Air and Waste Management Association, Nashville*.
- Murphy D.M., Anderson J.R., Quinn P.K., McInnes L.M., Brechtel F.J., Kreidenweis S.M., Middlebrook A.M., Pósfai M., Thomson D.S., Buseck P.R. (1998) Influence of sea salt on aerosol radiative properties in the Southern Ocean marine boundary layer. *Nature*, **392**, 62-65.
- Nakajima T. et al. (2003) Significance of direct and indirect radiative forcings of aerosols in the East China Sea region. *J. Geophys. Res.*, **108**(D23), 8658, doi:10.1029/2002JD003261.
- Nemery B., Hoet P.H.M., Nenmar A. (2001) The Meuse valley fog of 1930: an air pollution disaster. *The Lancet*, **357**, 704-708.
- Nemery B. (2002) Ultrafine particles affect experimental thrombosis in an in vivo hamster model. *Am. J. Respir. Crit. Care Medicine*, **166**, 998-1004.
- Nenes A, Pandis S.N., Pilinis C. (1998) ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochem.* **4**, 123-152.
- Nenes A., Seinfeld J.H. (2003) Parametrization of cloud droplet formation in global climate models. *J. Geophys. Res.* **108**(D14), 4415, doi: 10.1029/2002JD002911.
- Nenmar A., Hoet P.H.M., Vanquickenborne B., Dinsdale D., Thomeer M., Hoylaerts M.F., Vanbilloen H., Mortelmans L. and Nemery B. (2002) Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*, **105**, 411-414.
- Nenmar A., Hoet P.H.M., Dinsdale D., Vermeylen J., Hoylaerts M.F., Nemery B. (2003) Diesel exhaust particles in lung acutely enhance experimental peripheral thrombosis. *Circulation*, **107**, 1202-1208.

- Nguyen K., Dabdub D. (2002) Semi-Lagrangian scheme for the solution of the aerosol condensation/evaporation equation. *Aero. Sci & Tech.* **36**, 407-418.
- O'Dowd C. D., Smith M. H., Consterdine I. E., Lowe J. A. (1997) Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review. *Atmos. Environ.*, **31**, 73-80.
- Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (1996) Gas/Particle partitioning and secondary aerosol yield. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2580-2585.
- Olivier J., Peters J., Granier C., Petron G., Müller J.-F., Wallens S. (2003) Present and future surface emissions of atmospheric compounds. *POET report #2, EU project EVK2-1999-00011*.
- Pakkanen et al. (1999) Nordic intercomparison for measurement of major atmospheric nitrogen compounds. *J. Aerosol Sci.*, **30**, 247-263.
- Pandis S.N. Harley R.A., Cass G.R., Seinfeld J.H. (1992) Secondary Organic Aerosol formation and transport, *Atmos. Environ.* **26A** (13), 2269-2282.
- Pankow J.F. (1994a) An absorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, **28**, 189-193.
- Pankow J.F. (1994b) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **28**, 185-188.
- Penner J. E., Eddleman H. and Novakov T. (1993). Towards the development of a global inventory of black carbon emissions. *Atmos. Environ.* **27A** 1277-1295.
- Penner, J.E. (1995) Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: black and organic carbon, in *Aerosol Forcing of Climate*, ed.: R.J. Charlson and J. Heintzenberg, John Wiley and Sons, Chichester, 91-108.
- Penner J. E., Chuang C. C., Grant K. (1998) Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols, *Clim. Dyn.*, **14**, 839-851.
- Pétron G., Granier C., Khattatov B., Yudin V., Lamarque J.-F., Emmons L., Gille J., and Edwards D. P. 2004. Monthly CO surface sources inventory based on the 2000-2001 MOPITT satellite data. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L21107, doi:10.1029/2004GL020560.
- Pham-Van-Dinh, Lacaux J.-P., Serpelay R. (1994) Cloud-active particles from African savanna combustion experiments. *Atmos. Res.*, **31**, 41-58.
- Pilinis C., Capaldo K., Nenes A. Pandis S. N. (2000) MADM – A new multicomponent aerosol dynamics model. *Aerosol Sci. Tech.* **32**, 482-502.
- Pitari G., Mancini E., Rizi V., Shindell D. (2002) Impact of future climates and emission changes on stratospheric aerosol and climate, *J. Atmos. Sci.*, **59**, 414-440.
- Pope C.A.III, Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speitzer F.E., Heath C.W.Jr (1995) Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **151**, 669-674.
- Pöschl U., Letzel T., Schauer C., Niessner R. (2001) Interaction of ozone and water vapour with spark discharge soot aerosol coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation and atmospheric implications. *J. Phys. Chem.A.* **105**, 4029-4041.
- Prausnitz J.M. (1969) Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 229-233, Amundson N.R. (ed.), *Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey*.
- Pruppacher H.R., Klett J.D. (1997) Microphysics of clouds and precipitation. 2nd ed., 954 pp., *Kluwer Academic Publishers*.

- Pszenny A.A.P., Keene W.C., Jacob D., Fan S., Maben J.R., Zetwo M.P., Springer-Young M., Galloway J.N. (1993) Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 699-702.
- Pun B.K., Wu S.-Y., Seigneur C., Seinfeld J.H., Griffin R.J., Pandis S.N. (2003) Uncertainties in modeling secondary organic aerosols: three-dimensional modeling studies in Nashville/Tennessee. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3647-3661.
- Pun B., Seigneur C., Lohman K. (2004) Development of a Model for Secondary Organic Aerosol Formation with Hydrophilic/Hydrophobic Partitioning based on Experimental and Theoretical Molecular Data, *Atmospheric & Environmental Research, Inc. Report CP198-01-05*.
- Pun et al (2006) Modeling Secondary Organic Aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data. *Environ. Sci. Tech.*, **40**, 4722-4731.
- Putaud J.-P., Baltensperger U., Brüggemann E., Facchini M. C., Fuzzi S. and co-authors. (2004) A European aerosol phenomenology. Physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Joint Research Centre, European Commission*, EUR 20411 EN.
- Quinn P. K., Coffman D. J., Bates T. S., Miller T. L., Johnson J. E., Voss K., Welton E. J., Neusüss C. (2001) Dominant aerosol chemical components and their contribution to extinction during the Aerosols99 cruise across the Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **106**, 20783-20810.
- Ramanathan V. et al. (2001) The Indian Experiment: An integrated assessment of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *J. Geophys. Res.*, **106**, 28371-28398.
- Reddy M.S., Boucher O., Balkanski Y., Schulz M. (2005) Aerosol optical depths and direct radiative perturbations by species and source types. *GRL*. 32, L12803, doi: 10.1029/2004GL021743
- Rhodes H. (2006) Deposition studies in Asia. Acidification less of a problem ? *Joint CACGP/IGCA/WMO Symposium, 17-22 Sept. 2006, Le Cap (Afrique du Sud)*.
- Roberts G., Wooster M.J., Perry G.L.W., Drake N., Rebelo L-M., Dipotso F. (2005) Retrieval of biomass combustion rates and totals from fire radiative power observations: Part 2 - application to southern Africa using geostationary SEVIRI Imagery, *Journal of Geophysical Research*, **110** (D21111), doi:10.1029/2005JD006018.
- Rodriguez et al. (2002) Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the western Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, **107(D24)**, art no: 4777.
- Rodriguez M.A., Dabdub D. (2004) IMAGE-SCAPE2: A modelling study of size- and chemically resolved aerosol thermodynamics in a global chemical transport model. *Journal of Geophysical Research*. **109**, D02203, doi:10.1029/2003JD003639.
- Roelofs G.J., Lelieveld J. (1995) Distribution and budget of ozone in the troposphere calculated with a chemistry-general circulation model, *J. Geophys. Res.*, **100**, 20983-20998.
- Roger J. C., Mallet M., Dubuisson P., Cachier H., Vermote E., Dubovik O., Despiiau S. (2006) A synergetic approach for estimating the local direct aerosol forcing: Application to an urban zone during the Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution et de Transport d'Emission (ESCOMPTE) experiment, *J. Geophys. Res.*, **111**, D13208, doi:10.1029/2005JD006361
- Russell G., Lerner J. (1981) A new finite-differencing scheme for the tracer transport equation., *J. Appl. Meteo.*, **20**, 1483-1498.
- Russell P. B., Hobbs P. V., Stowe L. L. (1999) Aerosol properties and radiative effects in the United States East Coast haze plume: An overview of the Tropospheric Aerosol Radiative Forcing Observational Experiment (TARFOX). *J. Geophys. Res.*, **104**, 2213-2222.

Sander R. (1999) Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3), <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.

Sander R. (2005) The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA. *Atmos. Chem. & Phys.* **5**, 445-450.

Satheesh S. K., Ramanathan V., Li-Jones X., Lobert J. M., Podgorny I. A., Prospero J. M., Holben B. N., Loeb N. G. (1999) A model for the natural and anthropogenic aerosols over the tropical Indian Ocean derived from Indian Ocean Experiment data. *J. Geophys. Res.*, **104**, 27421-27440.

Satheesh S. K., Ramanathan V. (2000) Large difference in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface, *Nature*, **405**, 60-63.

Saxena, P., Hildemann L., McCurry P.H., Seinfeld J.H. (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, **100**, 755-770.

Saxena P. and L.M. Hildemann (1997) Water absorption by organics:survey of laboratory evidence and evaluation of UNIFAC for estimating water activity. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3318- 3324.

Schaap M., Denier Van Der Gon H. A. C., Dentener F. J., Visschedijk A. J. H., Van Loon M., M. ten Brink H., Putaud J.-P., Guillaume B., Lioussé C., Builtjes P. J. H. (2004) Anthropogenic black carbon and fine aerosol distribution over Europe. *J. Geophys. Res.*, **109**, D18207. doi: 10.1029/2003JD004330.

Schell B., Ackermann I.J., Hass H., Binkowski F.S., Ebel A. (2001) Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *J. Geophys. Res.*, **106**, 28275-28293.

SEI, Stockholm Environment Institute (1998) Regional Air Pollution in Africa. <http://www.sei.sk>.

Seiler W., Crutzen P.J. (1980) Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Clim. Change*, **2**, 207-247.

Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics. Ed: John Wiley and Sons.

Seinfeld J.H., Erdakos G.B., Asher W.E., Pankow J.F. (2001) Modelling of the formation of secondary organic aerosol. 2. The predicted effects of humidity on aerosol formation in the alphaninene, betapinene, sabinene, d3carene and cyclohexene-ozone systems. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1806-1817.

Seinfeld J.H., Pankow J.F. (2003) Organic atmospheric particulate material. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 121-140.

Siegmann et al. (1997), ETH Zurich, *Europhysics News* **28**.

Singh, H.B. (1996) Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment. *J. Geophys. Res.*, **101**, 1907-1917.

Spracklen et al. (2005) A global off-line model of size-resolved aerosol microphysics : I. Model development and prediction of aerosol properties. *ACPD* **5**, 179-215

Steiner A.L., Chameides W.L. (2005) Aerosol-induced thermal effects increase modeled terrestrial photosynthesis and transpiration. *Tellus* **57B**. 404-411.

Stier P., Feichter J., Kinne S., Vignati E., Wilson J., Ganzeveld L., Tegen I., Balkanski Y., Schulz M., Boucher O. (2004) The aerosol-climate model ECHAM5-HAM.. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **4**, 5551-5623.

Stockwell W.R., Middleton R.P., Chang J.S., Tang X. (1990) The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modelling, *J. Geophys. Res.* **95**, 16343-16367.

Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S. (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling. *J. Geophys. Res.* **102(D22)**, 25847-25879.

- Strader R., Lurmann F., Pandis S. N. (1999) Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.* **33**, 4849-4863.
- Streets D. G., et al. (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, **108**(D21), 8809, doi:10.1029/2002JD003093.
- Suhre K., Mari C., Bates T.S., Johnson J.E., Rosset R., Wang Q., Bandy A.R., Blake D.R., Businger S., Eisels F.L., Huebert B.J., Kok G.L., Mauldin R.L., Prevot A.S.H., Schillawski R.D., Tanner D.J., Thornton D.C. (1998) Physico-chemical modeling of the First Aerosol Characterization Experiment (ACE I) Lagrangian B, 1. A moving approach. *J. Geophys. Res.*, **103**, 16433-16455.
- Sun Q., Wexler A.S. (1998) Modeling Urban and Regional Aerosols - Condensation and Evaporation Near Acid Neutrality. *Atmos Environ.*, **32**(20), 3527-3531.
- Svenningsson B., Hansson H.-C., Wiedensohler A., Ogren J., Noone K., Hallberg A. (1992) Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley. *Tellus*, **44B**, 556-569.
- Tabadazeh A. 2005. Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, **39**; 5472-5480.
- Takemura T., Okamoto H., Maruyama Y., Numaguti A., Hiragushi A., Nakajima T. (2000) Global three dimensional simulation of aerosol optical thickness distribution of various origins, *J. Geophys. Res.*, **105**, 17853–17873.
- Takemura T., Nakajima T., Dubovik O., Holben B., Kinne S. (2002) Single scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three-dimensional model, *J. Clim.*, **4**, 333–352.
- Tanré D., Remer L. A., Kaufman Y. J., Mattoo S., Hobbs P. V., Livingston J. M., Russell P. B., and Smirnov A. (1999) Retrieval of aerosol optical thickness and size distribution over ocean from the MODIS airborne simulator during TARFOX. *J. Geophys. Res.*, **104**, 2261-2278.
- Tansey K., Grégoire J.-M., Stroppiana D., Sousa A., Silva J.M.N., Pereira J.M.C., Boschetti L., Maggi M., Brivio P.A., Fraser R., Flasse S., Ershov D., Binaghi E., Graetz D., Peduzzi P. (2004) Vegetation burning in the year 2000: Global burned area estimates from SPOT VEGETATION data. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, **109**, D14S03, doi:10.1029/2003JD003598.
- Tegen I., Lacis A. A. (1996) Modelling the particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *Journal of Geophysical Research*. **101**, 19237-19244.
- Tegen I., Koch D., Lacis A. A., Sato M. (2000) Trends in tropospheric aerosol loads and corresponding impact on direct radiative forcing between 1950 and 1990: A model study, *J. Geophys. Res.*, **105**, 26971–26989.
- Tervahattu et al. (2005) Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *J. Geophys. Res.* **110**. D06207, doi : 10.1029/2004JD005400.
- Tie X., Brasseur G., Emmons L., Horowitz L., Kinnison D. (2001) Effects of aerosols on tropospheric oxidants: A global model study, *J. Geophys. Res.*, **106**, 22931–22964.
- Tiedtke M.A. (1989) A comprehensive mass-flux scheme for cumulus parameterization in large-scale models, *Mon. Weath. Rev.*, **117**, 1779-1800.
- Tsigaridis K., Kanakidou M. (2003) Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: A sensitivity analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1849-1869.
- Twomey S. (1977) *Atmospheric Aerosols*. 302 pp., Elsevier, New York.
- Tyson P., Odada E., Schultze R., Vogel C. (2002) Regional-change linkages: Southern Africa. In: *Global-Regional Linkages in the Earth System. IGBP Series*, 3-73.
- Tzivion S., Feingold G., Levin Z. (1987) An efficient numerical solution to the stochastic collection equation. *J. Atmos. Sci.*, **44**(21), 3139-3149.

Tzivion S., Feingold G., Levin Z. (1989) The evolution of raindrop spectra. Part II: Collisional collection/breakup and evaporation in a rainshaft. *J. Atmos. Sci.*, **46**(21), 3312-3327.

UN/ECE (1996): Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric emission inventory guidebook. Prepared by the Task Force on Emission Inventories. European Environment Agency, Kongens Nytorv 6, DK 1050 Copenhagen, Denmark. (<http://reports.eea.europa.eu/EMEP-CORINAIR4/en>)

Vautard R., Bessagnet B., Chin M., Menut L.(2005a) On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : testing hypotheses with a modelling approach. *Atmos. Environ.* **39**(18), 3291-3303. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.01.051

Vautard R., Honoré C., Beekmann M., Rouil L. (2005b) Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios. *Atmos. Environ.*, **39**, 2957-2967.

Venevsky S., Thonicke K., Sitch S. and Cramer W. 2002. Simulating fire regimes in human-dominated ecosystems: Iberian Peninsula case study. *Global Change Biology*. **8**, 984-998.

Vogelezang D.H.P., Holtslag A.A.M. (1996) Evaluation and model impacts of alternative boundary-layer height formulations, *Boundary Layer Meteorol.*, **81**, 245-269.

von Salzen K., Leighton H. G., Ariya P. A., Barrie L. A., Gong S. L., Blanchet J.-P., Spacek L., Lohmann U., Kleinman L. I. 2000. The sensitivity of sulphate aerosol size distributions and CCN concentrations over North America to SO_x emissions and H₂O₂ concentrations. *J. Geophys. Res.* **105** (D8), 9741-9766.

von Salzen K. (2005) Piecewise lognormal approximation of size-distributions for aerosol modelling. *ACPD*. **5**, 3959-3998

Walcek C.J., Aleksic N.M. (1998) A simple but accurate mass-conservative, peak-preserving, mixing ratio bounded advection algorithm with FORTRAN code. *Atmos. Environ.*, **32**, 3863-3880.

Warren D. R., Seinfeld J. H. (1985) Simulation of aerosol size distribution evolution in systems with simultaneous nucleation, condensation, and coagulation. *Aerosol Science and Technology* **4**(1),31-43.

Watson J.G., Chen L.W.A., Fung K. (2004) Factors affecting the quantification of elemental carbon, 8th International conference on carbonaceous particles in the atmosphere, Vienna (Austria).

Wesely M. L., Hicks B. B. (2000) A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmos. Environ.* **34**, 2261-2282.

Wexler A. S., Lurmann F. W., Seinfeld J. H. (1994) Modeling urban and regional aerosols, 1, Model development. *Atmos. Environ.* **28**, 531-546.

Whitby K.T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, **12**, 135-159.

Wilkins E.T. *Journal of the Royal Sanitary Institute*, 1954, 74, 1-21

Wilson J., Cuvelier C., Raes F. (2001) A modeling study of global mixed aerosol fields, *J. Geophys. Res.*, **106**, 34081-34108.

Wolf M., Hidy G. (1997) Aerosols and climate: Anthropogenic emissions and trends for 50 years. *Journal of Geophysical Research*, **102**(D10), 11111-11121.

Wooster M. J., Roberts G., Perry G. L. W., Kaufman Y. J. (2005) Retrieval of biomass combustion rates and totals from fire radiative power observations: FRP derivation and calibration relationships between biomass consumption and fire radiative energy release. *J. Geophys. Res.*, **110** (D24311), doi:10.1029/2005JD006318.

Wu Z. S., Wang Y. P. (1991) Electromagnetic Scattering for Multilayered Sphere: Recursive Algorithms, *Radio Sci.*, **26** (6), 1393-1401.

Xing L., Chameides W.L. (1990) Model studies of the impact of chemical inhomogeneity on SO₂ oxidation in warm stratiform clouds, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 13971-13979.

Zhang Y., Seigneur C., Seinfeld J.H., Jacobson M.Z., Binkowski F.S. (1999) Simulations of aerosol dynamics: a comparative review of algorithms used in air quality models. *Aero. Sci. & Tech.* **31**, 487-514.

Zhang Y., Pun B., Vijayaraghavan K., Wu S.-Y., Seigneur C., Pandis S., Jacobson M., Nenes A., Seinfeld J.H. (2004) Development and Application of the Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization and Dissolution (MADRID), *J. Geophys. Res.*, **109**, D01202, doi:10.1029/2003JD003501.

ANNEXE A

LE SYSTEME DE BASE DE DONNEES D'EMISSIONS « CAPEDB »

La détermination des inventaires d'émissions d'aérosols carbonés BC et OCp est fondée sur une liste de catégories de sources et un certain nombre d'améliorations sont apportées régulièrement à ces inventaires :

- augmentation du nombre de catégories émettrices considérées ;
- actualisation des facteurs d'émissions ;
- remplacement des clés de distribution spatiale simplifiées (ex. population) par des clés plus élaborées ;
- etc.

De plus, les émissions doivent pouvoir être consultées à un niveau de détail suffisamment important (ex. par type de sources, etc.).

J'ai conçu le système de base de données d'émissions « CAPEDB » (Carbonaceous Aerosol Particles DataBase) afin de répondre à ces besoins.

Il s'agit d'une base de données de type PostgreSQL®, contenant les différentes entrées de l'algorithme de calcul des émissions (données de consommations de fuels, facteurs d'émissions, clés de distribution spatiale).

La base de données et les relations transactionnelles entre les différentes données sont d'abord élaborées à l'aide du logiciel de conception de bases de données Power Designer® (figure A.1).

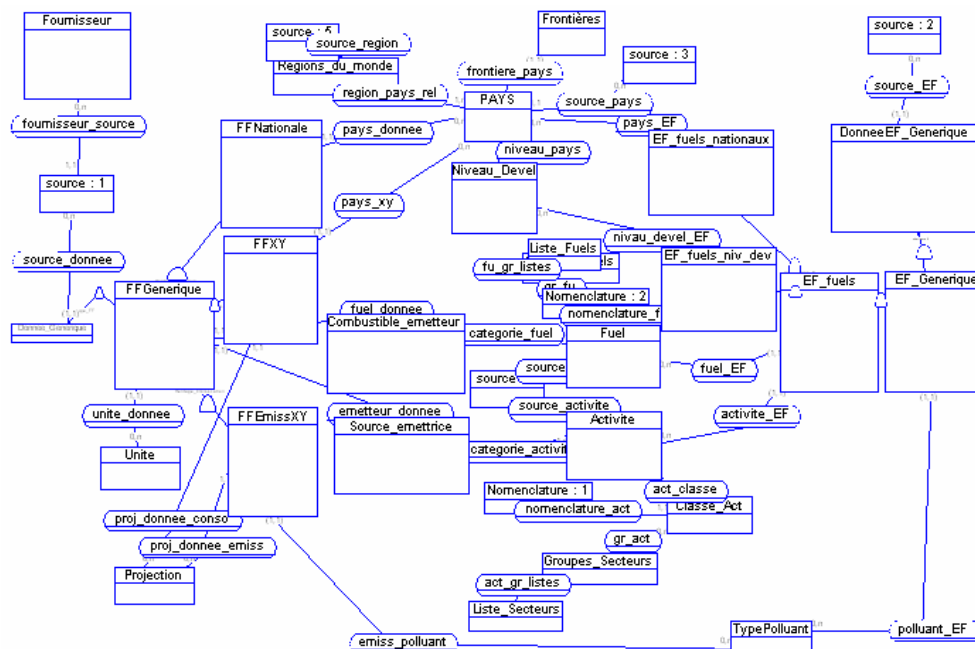


Figure A.1 – Schéma de définition de la base de données CAPEDB-Europe

Dans la base de données ainsi créée, les données sont transférées depuis les fichiers texte (ASCII) initiaux à l'aide de programmes écrits en langage PERL ®, particulièrement adapté à la gestion d'entrées/sorties. Les données de consommations de fuels sont préalablement converties en tonnes de fuel en dehors de la base (les données fournies par IIASA étant en péta Joules par exemple).

La base de données ainsi élaborée est accessible en ligne de commande à l'aide du gestionnaire de base de données psql ®. Tous les calculs d'émissions avec le niveau de détail souhaité peuvent être réalisés à l'aide de requêtes (« queries ») adressées en ligne de commande à la base de données. Ces requêtes sont passées en ligne de commande dans le logiciel psql ® et sont formulées en langage PostgreSQL ®. Sur l'un exemple simple suivant qui interroge la table des polluants sur son contenu, la requête « select * from typepolluant ; » reçoit comme réponse la liste des polluants présents dans la base, avec tous leurs champs (ici le nom et l'abréviation du polluant).

```
guib@aerosu2:/raid1/guib/capedb/Data/capedbworld/IGAC2006> psql CAPEDBW3
Bienvenue dans psql 8.0.1, l'interface interactive de PostgreSQL.
```

```
Tapez: \copyright pour les termes de distribution
       \h pour l'aide-mémoire sur les commandes SQL
       \? pour l'aide-mémoire sur les commandes internes
       \g ou terminez avec un point-virgule pour exécuter une requête
       \q pour quitter
```

```
CAPEDBW3=# select * from typepolluant ;
      nom_polluant      | code_polluant
-----+-----
Black Carbon           | BC
Organic Carbon         | OC
Carbon Monoxyde       | CO
Carbon Dioxyde        | CO2
Sulfur Dioxyde        | SO2
Nitrogen Oxydes       | NOx
Black Carbon Carsten values | BCold
Non-methan Volatil Organic Compounds | NMVOC
NMVOC Van Ardenne     | NMVOCZ
(9 lignes)
```

La requête suivante, plus complexe, demande les émissions par an, pour l'Allemagne, par type de fuel et par secteur d'activité :

Welcome to psql 8.0.3, the PostgreSQL interactive terminal.

```
Type: \copyright for distribution terms
      \h for help with SQL commands
      \? for help with psql commands
      \g or terminate with semicolon to execute query
      \q to quit
```

```
CAPEDB=> select fn.date as dat1, p.nom_pays as geo1, fn.code_fuel_utilise as fu1, ga.code_gr_sect as act1, sum(fn.valeur*ef.valeur_ef/1000) from
ffnationale fn , pays p, gr_act as ga, act_gr_listes agl, ef_fuels_niv_dev ef where((fn.code_source like 'IIASA') and (ef.code_source like 'LAZ
')) and (fn.date='1995-01-01' ) and p.code_pays=fn.code_pays and (p.nom_pays like 'GERMANY%' ) and ga.code_classe_act=fn.code_emetteur and ga.co
de_gr_sect=agl.code_gr_sect and agl.code_liste='UNLIST' and ef.code_niveau_devel=p.code_niveau_devel and ef.code_fuel=fn.code_fuel_utilise and e
f.code_activite=fn.code_emetteur and ef.code_polluant='BC' group by dat1, geo1, fu1, act1;
```

dat1	geo1	fu1	act1	sum
1995-01-01	GERMANY	GAS	D	2.989199128
1995-01-01	GERMANY	LFL	C	0
1995-01-01	GERMANY	BC2	I	548.626248095444
1995-01-01	GERMANY	OS1	I	23.8725
1995-01-01	GERMANY	HC2	I	474.78421656
1995-01-01	GERMANY	GSL	C	2708.63397
1995-01-01	GERMANY	GSL	D	0
1995-01-01	GERMANY	DC	D	9668.59764
1995-01-01	GERMANY	LPG	I	0
1995-01-01	GERMANY	OS2	I	0
1995-01-01	GERMANY	HF	D	9.504468
1995-01-01	GERMANY	MD	C	47925.548496626
1995-01-01	GERMANY	HF	I	381.110886
1995-01-01	GERMANY	LPG	D	0
1995-01-01	GERMANY	MD	I	735.681576
1995-01-01	GERMANY	MD	D	1712.47761
1995-01-01	GERMANY	LPG	C	0
1995-01-01	GERMANY	BC2	D	425.325564
1995-01-01	GERMANY	HC2	C	0
1995-01-01	GERMANY	GAS	I	2.506493248
1995-01-01	GERMANY	HC2	D	2261.800812
1995-01-01	GERMANY	OS1	D	5284.3228125
1995-01-01	GERMANY	DC	I	318.6571059

(23 rows)

Enfin, une interface graphique conviviale, sous forme de site Internet et à base de menus déroulants, génère automatiquement un certain nombre de requêtes types en fonction de critères de choix demandés par un utilisateur. La base de données adjointe à cette interface constitue le « système de base de données CAPEDB » (figure A.2). On peut voir sur la figure A.3 l'interface graphique pour la base de données CAPEDB-Europe par exemple.

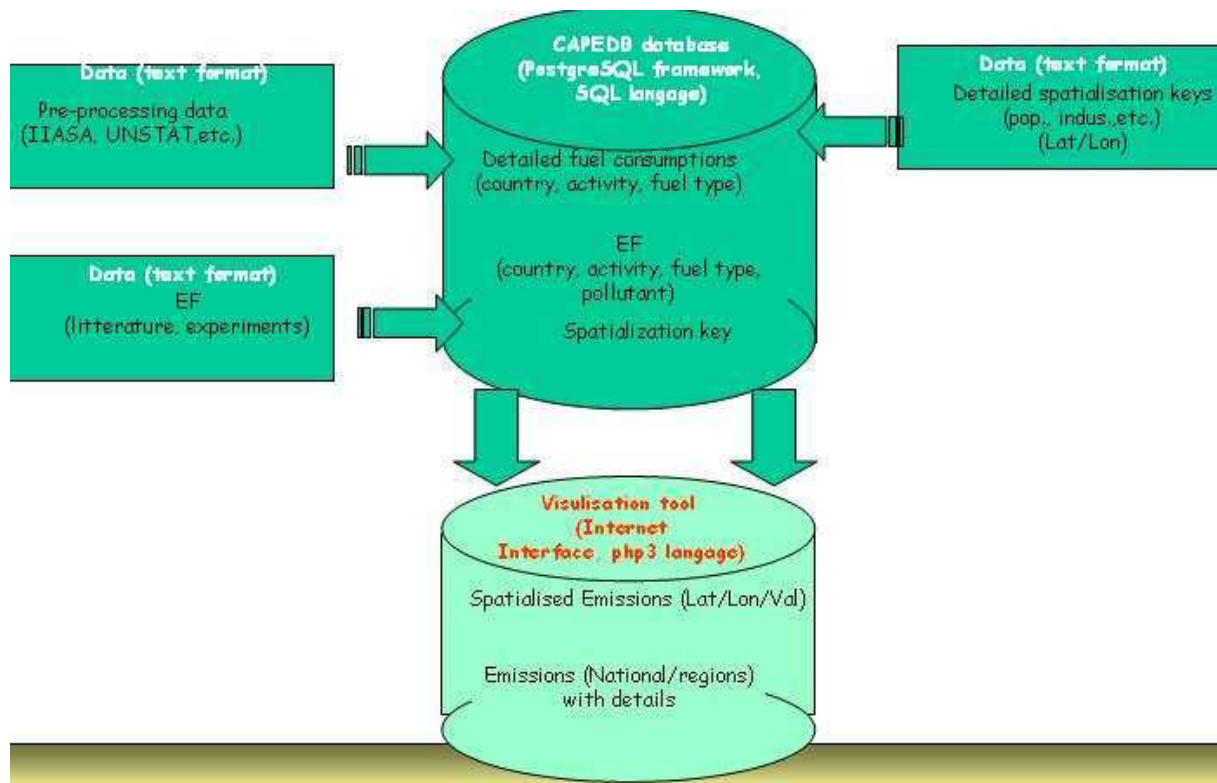


Figure A.2– Schéma conceptuel de la base de données d'émissions CAPEDB

Ce système de base de données a pu être étendu à un certain nombre d'inventaires d'émissions de l'équipe EDI du Laboratoire d'Aérodologie.

On présente ci-dessous les interfaces graphiques des inventaires :

- « CAPEDB-Europe » (figure A.3) ;
- « CAPEDB World », pour le calcul en ligne de données d'émissions fuels fossiles 1860-2030 (figures A.4 et A.5) ;
- « GBBE » (Global Biomass Burning Emissions), pour le calcul en ligne des émissions de gaz et particules liées aux feux de biomasse (figures A.6, A.7 et A.8).

The screenshot shows a web browser window titled "CAPEDB-Europe - Carbonaceous Particles Emissions DataBase for Europe - Mozilla Firefox". The address bar shows the URL: http://aeropc92.aero.obs-mip.fr/~guib/EMISSIONS/europe2004/menu_principal.php. The browser tabs include "CAPEDB-Europe - Carbonaceous P..." and "CAPEDB - Carbonaceous Particles ...".

The main content area is titled "CAPEDB-Europe" and contains the following text:

In CAPEDB-Europe, available data set is composed of annual emissions of BC and OCp every 3 year btw. 1990 and 2010. Emissions from 13 fuels are available from the original emissions dataset by Guillaume et al, 2003.

The Emission Factors of BC and OCp are calculated according to:

- the nature of fuel consumed,
- the nature of the activity of combustion,
- the level of development of the country (semi-developed, developed, developing), which is an indicator of the technology level of the combustion activity.

In this page, you can possibly:

- view the tables with fuel detail and activity detail (with or without technology detail), on countries,
- map the emissions (or fuel consumptions) on global map or LATLON selection,
- get the mapped emissions in text file format.

The interface includes several sections for user input:

- 1) OUTPUT TYPE - What kind of data do you want ?**
 - OCp (tons/year)
 - Consumption of fuels (tons/year)
 - BC (tons/year)
 - OCp (tons/year)
 - BC/OCp ratio
- 2) MULTI YEAR * MULTI SCENARIO - (for mapping)**
 - with anti-pollution norms
 - no norms
 - Year selection: 1990, 1995, 2000, 2005, 2010
- 3) GEOGRAPHICAL SELECTION ...**
 - MULTI COUNTRIES:** ALBANIA, AUSTRIA, BELGIUM, BOSNIAHERZEG, BULGARIA, BELARUS, CROATIA, CZECHREP
 - MAPPING:** Select LATLON region.
 - Latitude maximale: 70
 - Longitude minimale: -40
 - Longitude maximale: 40
 - Latitude minimale: 30
- 4) SUPPLEMENTARY OPTIONS FOR GEOGRAPHICAL SELECTION (not for mapping)**
 - 4.1) OUTPUT FORMAT (for BC/OC ratio, only "Fuel: No details - Activity: No details" available) ...
 - ... FOR FUELS: Detailed "IASA fuels"
 - ... FOR ACTIVITIES: No activity details
 - 4.2) Do you want to consider selected items as a whole region? yes

The page ends with the word "Terminé".

Figure A.3– Interface avec la base « CAPEDB-Europe » de calcul en ligne de données d'émissions fuels fossiles sur la zone Europe

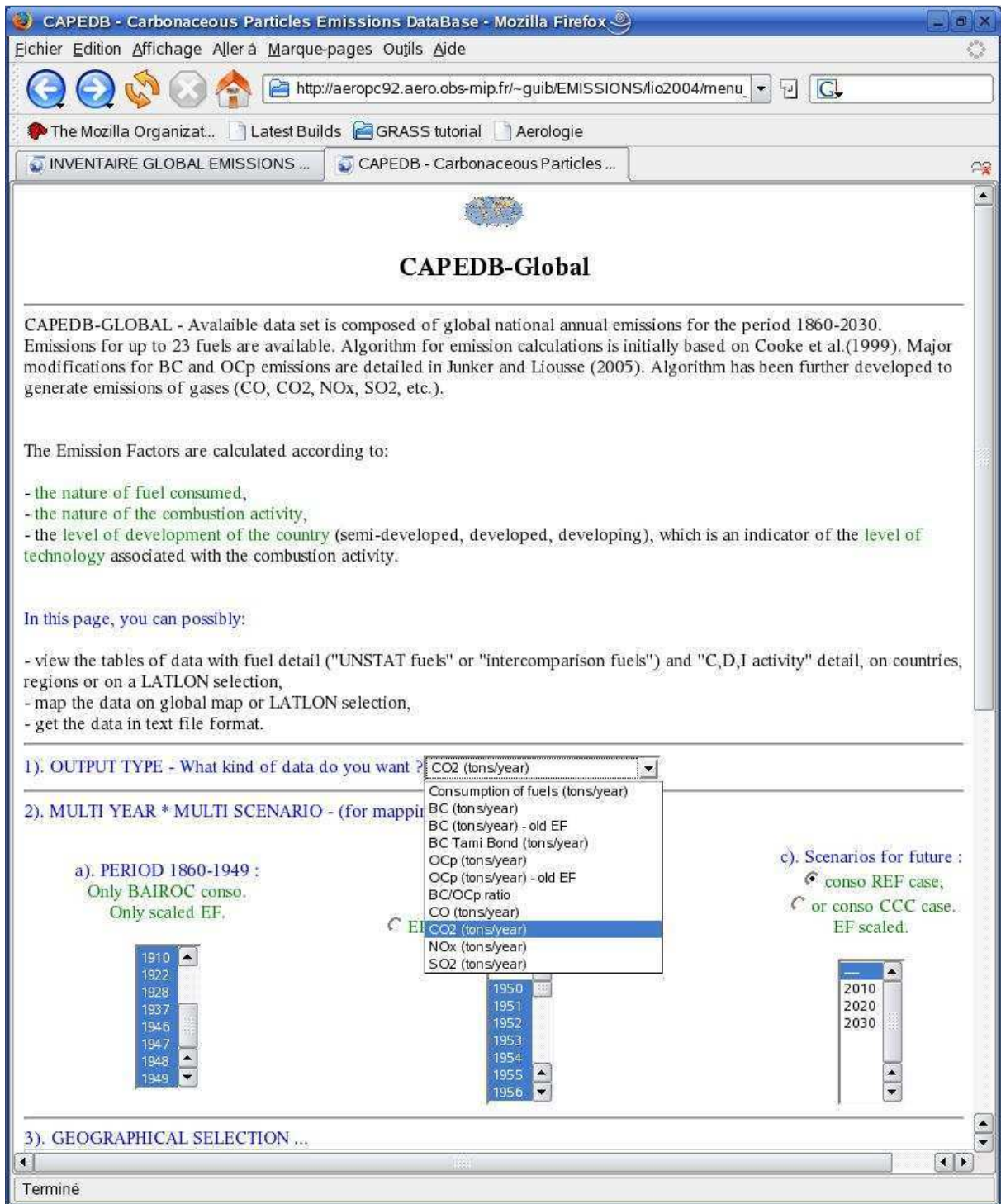


Figure A.4– Interface avec la base « CAPEDB World » de calcul en ligne de données d'émissions fuels fossiles

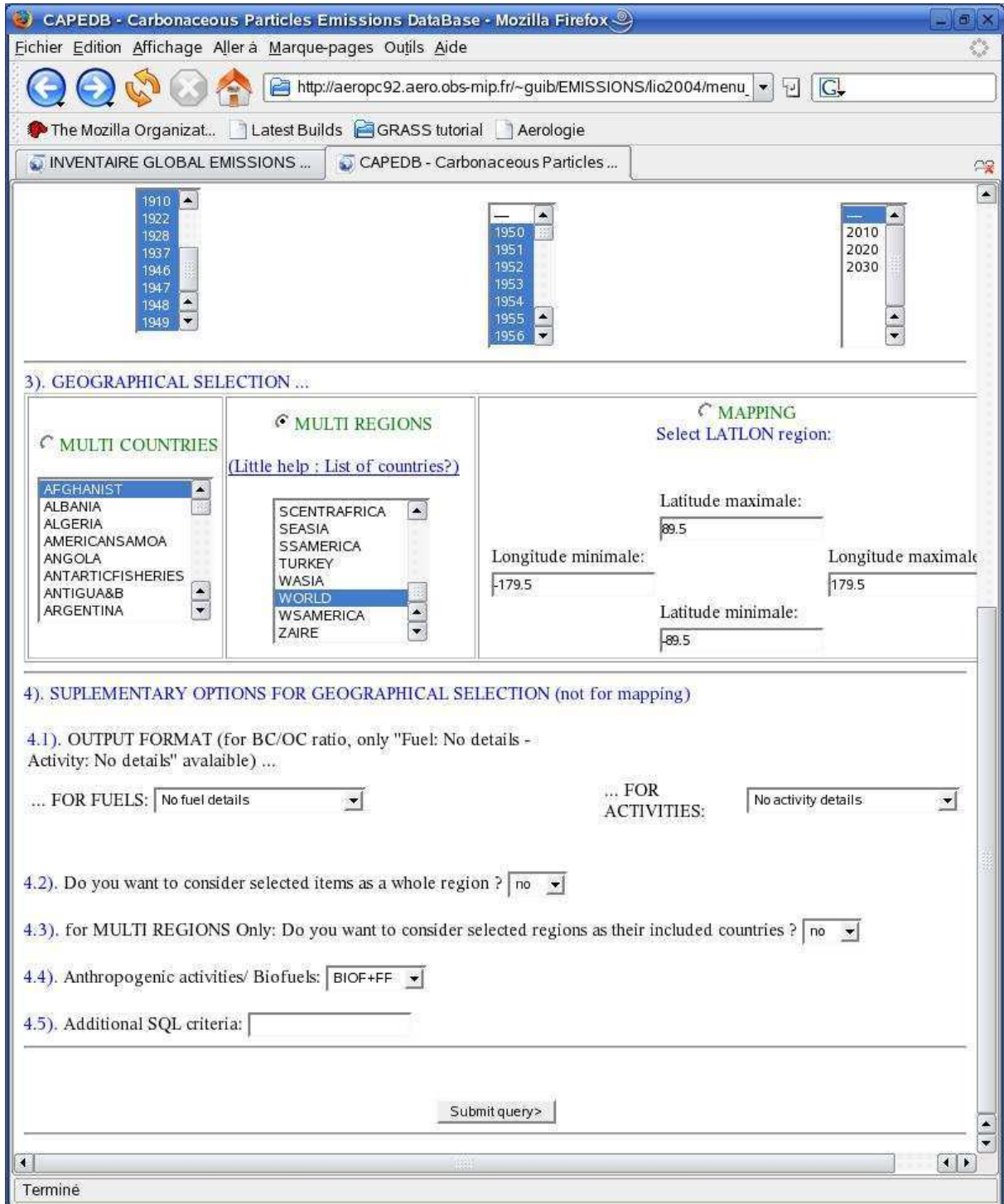


Figure A.5– Interface avec la base « CAPEDB World» de calcul en ligne de données d'émissions fuels fossiles

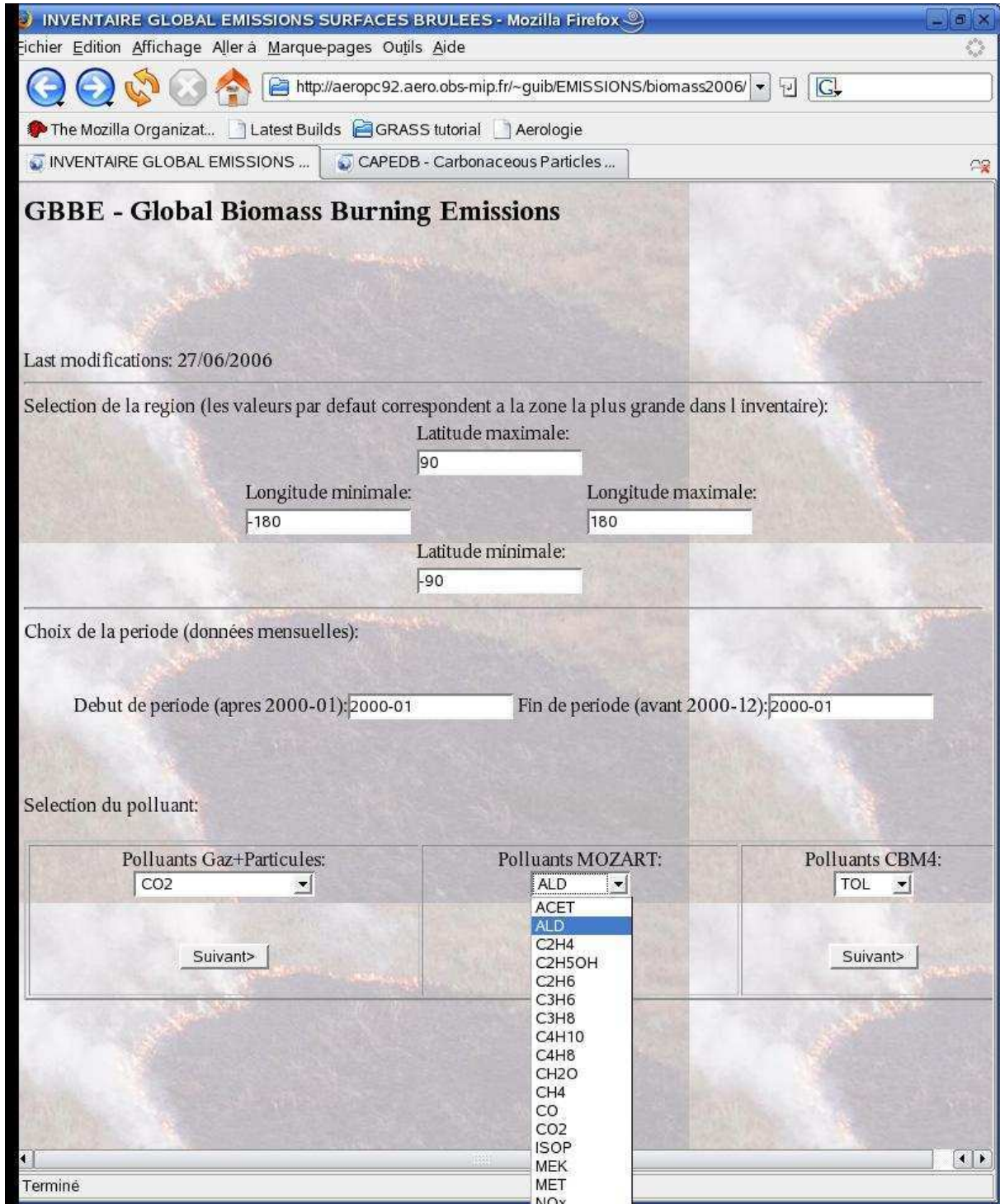


Figure A.6– Interface avec la base «GBBE » de calcul en ligne de données d'émissions liées aux feux de biomasse

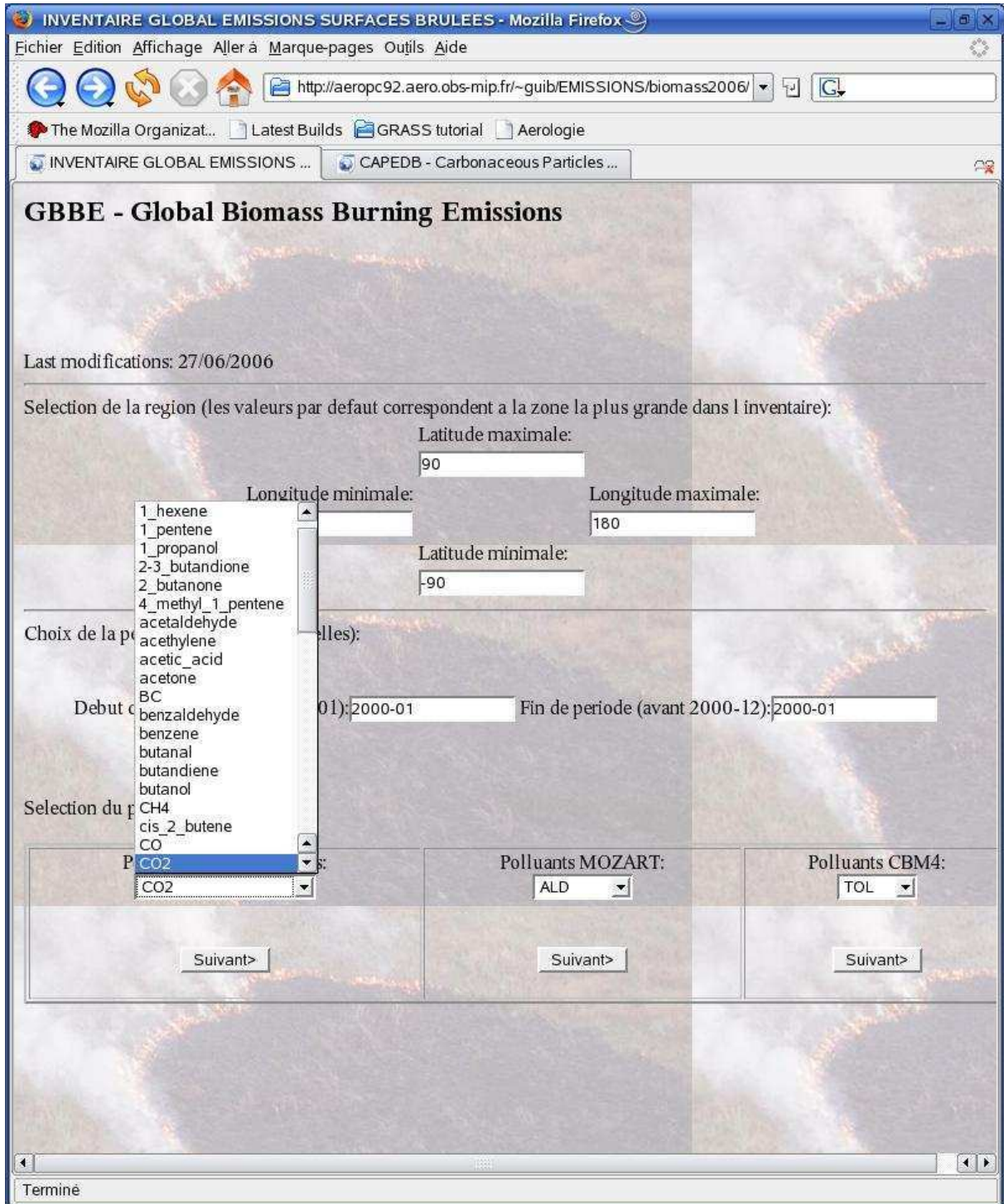


Figure A.7 – Interface avec la base « GBBE » de calcul en ligne de données d'émissions liées aux feux de biomasse

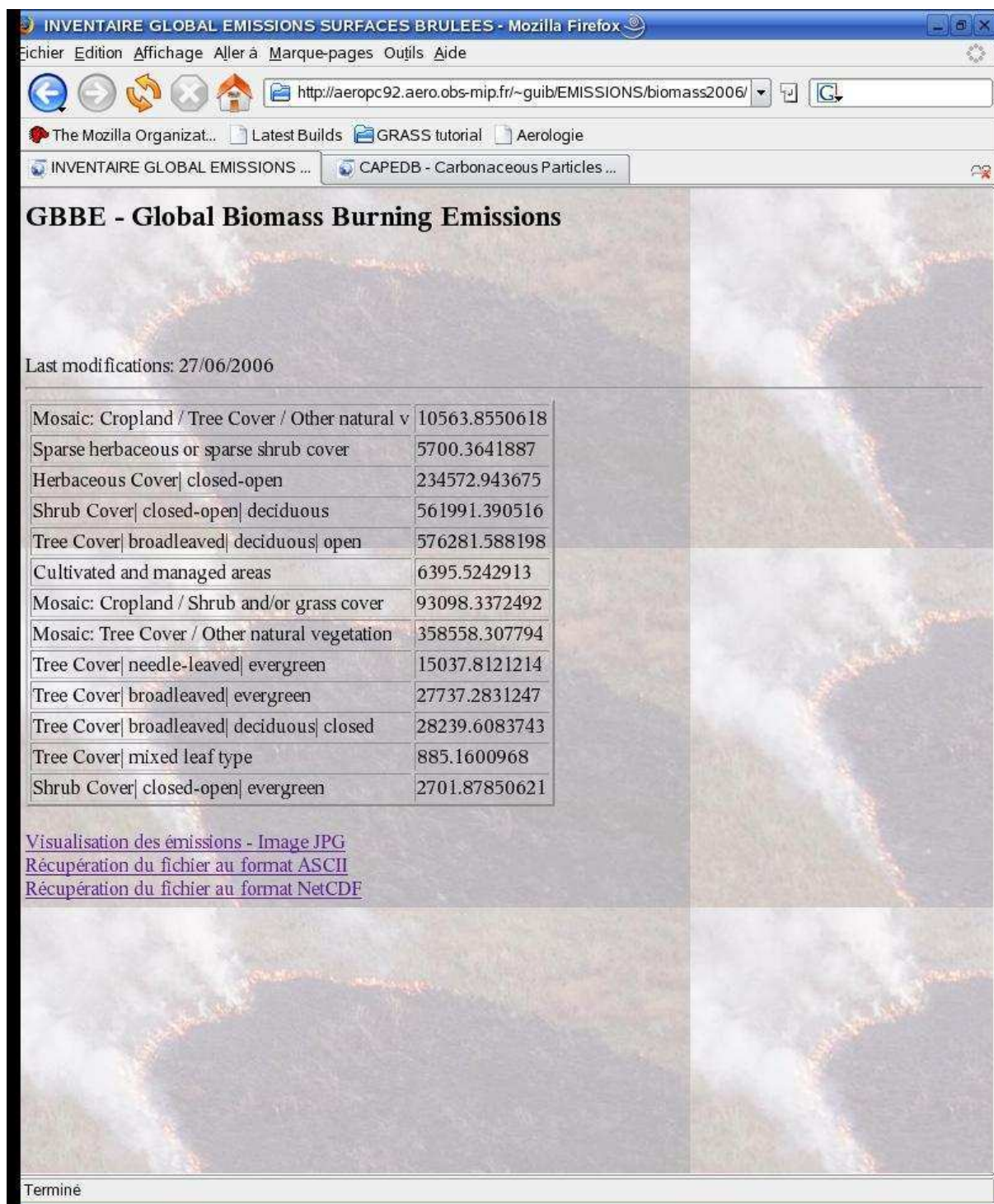


Figure A.8– Exemple de résultats fourni par la base « GBBE » : émissions annuelles par type de végétation

ANNEXE B

PREPROCESSEURS D'EMISSIONS (ORISAM-TM4-MPP) ET DE SCHEMA CHIMIQUE (ORISAM-TM4-KPP)

Les modifications apportées au schéma chimique lors de l'élaboration du modèle ORISAM-TM4 m'ont conduit à ajouter de nouvelles espèces (précurseurs COV et condensables SOA) à la fois du point de vue :

- de leurs émissions (différentes sources possibles) ;
- de leur schéma réactionnel ;
- et de leurs propriétés physico-chimiques (constantes de Henry, rendements d'aérosols, etc.) ;
- de leur passage dans chaque processus modélisé dans ORISAM-TM4 (dépôt humide, dépôt sec, advection, convection, chimie gazeuse, etc.).

Ces ajouts deviennent très vite fastidieux lorsque de nombreuses espèces viennent à être ajoutées, comme cela est souvent le cas dans l'étude de schéma plus complexes de formation des SOA (e.g. chapitre 5.2). Au cours de la thèse, j'ai donc procédé à l'élaboration d'un préprocesseur de codes, c'est-à-dire un système de génération automatique de code à partir d'une fiche signalétique modifiable contenant la liste des espèces du modèle et leurs principales propriétés (figure B.1). Ce système a été scindé arbitrairement en deux parties :

- la génération automatique du code HORS module d'émissions (ORISAM-TM4-KPP) à partir d'une liste contenant les propriétés physico-chimiques des espèces et les réactions chimiques auxquelles elles sont soumises durant les simulations;
- la génération automatique du code du module d'émissions (ORISAM-TM4-MPP) à partir d'une liste contenant les différentes sources d'émissions des polluants (par molécules, par type de sources, ...).

Une particularité du schéma chimique d'ORISAM-TM4 est lié à la présence d'un solveur numérique spécifique, adapté aux longs pas de temps (1800s). Ce solveur procède à des groupements binaires ou ternaires sur un noyau d'espèces chimiques, et pour chacun de ces groupements, il fournit une solution analytique, ce qui garantit la stabilité de la solution au pas de temps considéré (Hertel et al., 1997). Comme ces solutions analytiques font intervenir d'une façon très particulière les termes de pertes et produits des espèces considérées dans les groupements binaires/ternaires, susceptibles de varier en fonction des autres espèces présentes dans le schéma chimique variable, il m'a également fallu externaliser ces solutions analytiques.

Les étapes de la création d'ORISAM-TM4-KPP et ORISAM-TM4-MPP

La figure B.2 détaille les étapes de la mise en place du préprocesseur de code ORISAM-TM4-KPP.

Ce travail technique a nécessité plusieurs étapes :

- j'ai d'abord procédé à la mise en place d'un préprocesseur pour le module ORISAM en 0D (ORISAM-KPP) ;
- puis à partir de la version TM4i, j'ai effectué d'une part l'ajout des précurseurs puis des espèces aérosols (ORISAM-TM4 version 1.0 sur la figure B.2) et d'autre part, j'ai élaboré la version TM4-tracer ;
- ensuite, une version intermédiaire de préprocesseur a été élaborée (ORISAM-TM4-Sw sur la figure B.2) qui incorporait différentes paramétrisations de la formation de SOA dans la version ORISAM-TM4 version 2.0 sur la figure B.2 ;
- enfin, le préprocesseur total ORISAM-TM4-KPP, a été élaboré : il permet de choisir des schémas chimiques (gaz et formation de SOA) différents pour ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP et intègre également la version TM4-tracer.

Le préprocesseur d'émissions ORISAM-TM4-MPP a été élaboré dans un deuxième temps : il intègre une liste variable de sources d'émissions pour les trois versions TM4-tracer, ORISAM-TM4 et ORISAM-TM4GP.

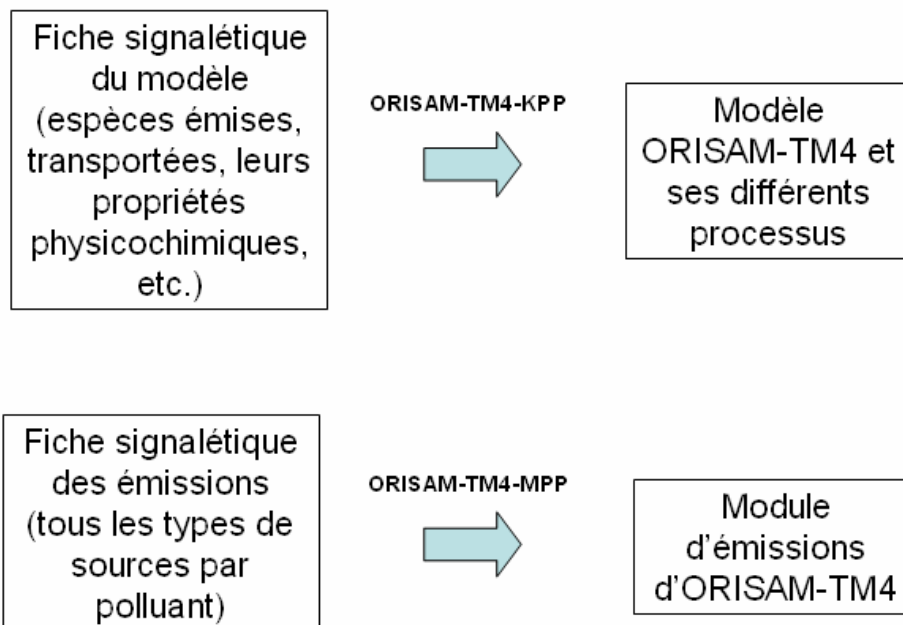


Figure B.1 – Schéma de principe des préprocesseurs de schéma chimique et d'émissions

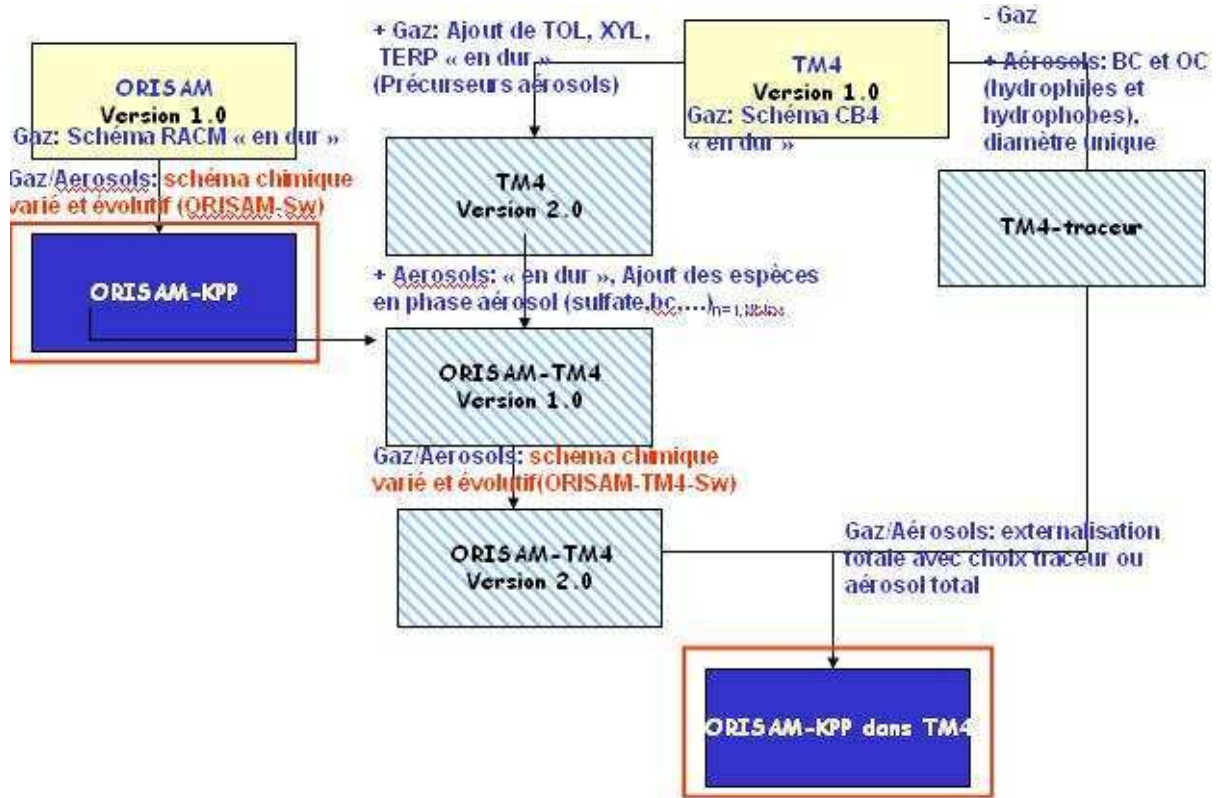


Figure B.2– Mise en place progressive du préprocesseur ORISAM-TM4-KPP

Description des fiches signalétiques d'ORISAM-TM4-KPP et ORISAM-TM4-MPP

Les listes signalétiques des deux préprocesseurs de code sont présentées sommairement en figure B.3. Elles listent les espèces chimiques considérées pendant la simulation ainsi que leurs propriétés. La description qui en est faite ici est non exhaustive. Je vais donner ici la description de la fiche signalétique du préprocesseur d'émissions (figure B.3 en haut). On peut voir que trois fichiers sont lus séparément (procédure readtm4data, parmi plusieurs autres : e.g. lecture de fichiers au format HDF), qui correspondent à la contribution d'une source séparément pour trois polluants différents :

- les émissions agricoles de NH₃, fichier à 2 dimensions spatiales (xy), les autres paramètres indiquant entre autres les dimensions 2D et temporelles du fichier ;
- les émissions par les feux de forêt du propane (C₃H₈), fichier à 2 dimensions spatiales, lu au format des émissions de l'inventaire POET) ;
- les émissions de black carbon, qui est un fichier contenant les hauteurs d'injection, et donc à 3 dimensions spatiales.

Les émissions sont ensuite groupées (lumping) suivant les classes d'espèces du modèle : nh₃ est inclus dans la classe NH₃, c₃h₈ est incorporé dans la classe PAR (paraffines) avec un nombre de carbone égal à 3 et enfin, bc est intégré à la fois dans BCPHIL (20%) et dans BCPHOB (80%).

Extrait d'une fiche signalétique du préprocesseur ORISAM-TM4-MPP

Ajout possible de types de source:

```

/begin_molec_emis/
xy :: AGRNH3.d -> nh3 :: ime :: jme :: 1 :: idate6(2) :: :: bios(i,j)*month2dt :: 0 :: readtmdata
xy :: forfires.1997.c3h8 -> c3h8 :: imp :: jmp :: 1 :: idate6(2) :: shift :: dxyp(j)*xmc*real(nsrce)*10./Navog :: 1 ::
readpoet
xyz :: E_BC.d -> bc :: ime :: jme :: lm :: 1 :: idate6(2) :: :: year2dt :: 0 :: readtmdata
...
/end_molec_emis/

```

Lumping vers espèces tracées dans le dmodèle:

```

/begin_lumping_emis/
NH3 <- nh3 :: local
PAR <- 3*c3h8 :: local
BCPHIL <- 0.2*bc :: local
BCPHOB <- 0.8*bc :: local
...
/end_lumping_emis/

```

Extrait d'une fiche signalétique du module ORISAM-TM4-KPP

```

/begin_var_reactions/
#photolysis: RJ(1) :: NO2 -> NO + O3
...
/end_var_reactions/

```

Ajout possible de réactions, également en phase aqueuse

```

/begin_gasphase_species/
O3 :: 48. :: special :: transported
...
/end_gasphase_species/

```

Ajout d'espèces gazeuses

```

/begin_precorg_species/
TOL :: 92.15 :: intermediate :: transported :: 295.
...
/end_precorg_species/

```

Ajout de précurseurs COV

```

/begin_condensinorg_species/
SO4 :: 32.1 :: intermediate :: transported
...
/end_condensinorg_species/

```

```

/begin_condensorg_species/
SOAA :: 250. :: long :: transported
...
/end_condensorg_species/

```

Ajout de condensables SOA

Les espèces en phase aerosol (+ eau toujours présente) + nombre de sections:

```

/begin_prim/
BCPHIL :: wets
BCPHOB ::
OCPHIL :: wets

```

```

OCPHOB ::
/end_prim/

```

```

/begin_aero_sec_inorg/
SO4 :: wets
...
/end_aero_sec_inorg/

```

```

/begin_aero_sec_org/
SOAA :: :: wets
...
/end_aero_sec_org/

```

```

/begin_ms/
8
/end_ms/

```

Emploi ou non de la chimie dans le modèle (non=run traceur d'aérosols primaires)

```

/begin_with_chemistry/
yes
/end_with_chemistry/

```

Emploi ou non d u module d'aérosols (non=run chimie gazeuse comme dans TM4 initial)

```

/begin_with_aero/
yes
/end_with_aero/

```

Processus de vieillissement des aérosols primaires

```

/begin_ageing/
BCPHOB -> BCPHIL
OCPHOB -> OCPHIL
/end_ageing/

```

Figure B.3– Extraits de fiches signalétiques des préprocesseurs ORISAM-TM4-MPP (en haut) et ORISAM-TM4-KPP (en bas)